N°d'ordre NNT : 2018LYSEI034

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Ecole Doctorale N° 34
Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : Matériaux

Soutenue publiquement le 23/04/2018, par :
Sophie Iglesias

Composites conducteurs polymères hautement déformables pour la récupération d'énergie houlomotrice

---

Devant le jury composé de :

Flandin, Lionel, Professeur Université Savoie Mont Blanc Rapporteur
Dantras, Eric, Maître de Conférences Université Toulouse 3 Rapporteur
Barrau, Sophie, Maître de Conférences Université Lille 1 Examinatrice
Ganachaud, François, Directeur de recherches INSA-LYON Examinateur

Rumeau, Jannick, Professeur Directrice de thèse
Pruvost, Sébastien, Maître de Conférences Directeur de thèse
Jean-Mistral, Claire, Maître de Conférences INSA-LYON Invitée

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	**CHIMIE DE LYON** **http://www.edchimie-lyon.fr** Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage **secretariat@edchimie-lyon.fr** INSA : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX **directeur@edchimie-lyon.fr**
E.E.A.	**ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE** **http://edeea.ec-lyon.fr** Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN **ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr**	M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 **gerard.scorletti@ec-lyon.fr**
E2M2	**ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION** **http://e2m2.universite-lyon.fr** Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES **secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr**	M. Philippe NORMAND UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX **philippe.normand@univ-lyon1.fr**
EDISS	**INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ** **http://www.ediss-lyon.fr** Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE **secretariat.ediss@univ-lyon1.fr**	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 Avenue Jean CAPELLE INSA de Lyon 69 621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04.72.68.49.16 **emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr**
INFOMATHS	**INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES** **http://edinfomaths.universite-lyon.fr** Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 Fax : 04.72.43.16.87 **infomaths@univ-lyon1.fr**	M. Luca ZAMBONI Bât. Braconnier 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.26.23.45.52 **zamboni@maths.univ-lyon1.fr**
Matériaux	**MATÉRIAUX DE LYON** **http://ed34.universite-lyon.fr** Sec. : Marion COMBE Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.87.12 Bât. Direction **ed.materiaux@insa-lyon.fr**	M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 **jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr**
MEGA	**MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE** **http://edmega.universite-lyon.fr** Sec. : Marion COMBE Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.87.12 Bât. Direction **mega@insa-lyon.fr**	M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX **jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr**
ScSo	**ScSo*** **http://ed483.univ-lyon2.fr** Sec. : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 **viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr**	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 **christian.montes@univ-lyon2.fr**

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

INSA LYON

Composites conducteurs polymères hautement déformables pour la récupération d'énergie houlomotrice

Sophie Iglesias

23/04/2018

Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Remerciements

Ce manuscrit est le témoignage de 42 mois de thèse réalisés au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères à l'INSA de Lyon (IMP, UMR CNRS 5223). Je remercie Jannick RUMEAU et Sébastien PRUVOST pour leur accueil, leur encadrement et leurs précieux conseils.

Je tiens à remercier les principaux partenaires du projet ANR SEASEA, Alain SYLVESTRE professeur au G2ELab, Achraf KACHROUDI post-doctorant au G2ELab, Jinbo BAI directeur de recherche au MSSMat, Claire JEAN-MISTRAL maître de conférences au LaMCoS, Jean-François GERARD professeur à l'IMP, Sébastien LIVI maître de conférences à l'IMP et enfin Ambroise WATTEZ, Rick VAN KESSEL et Emmanuel TAINE de SBM Offshore.

Je voudrais remercier les membres de mon jury de thèse, Eric DANTRAS, Lionel FLANDIN, Sophie BARRAU, Claire JEAN-MISTRAL et François GANACHAUD, pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Un grand merci à Pierre ALCOUFFE pour son investissement en microscopie électronique, à Guilhem QUINTARD, Raphaël BRUNEL et Julien CHATARD sans qui les manipulations auraient été bien plus laborieuses. Je remercie également Fernande DA CRUZ pour son aide en RMN. J'ai une pensée particulière pour François GANACHAUD, son expertise en silicone et ses discussions m'ont beaucoup apporté. Je tiens également à remercier Ruben VERRA pour son aide en DRX. Sans oublier Isa et Malou pour leur aide et leur gentillesse continues.

Je voudrais remercier l'ensemble des thésards, stagiaires, post-doc et autres non permanents rencontrés pendant la thèse. Ils ont tous participé à forger cette expérience.

Merci infiniment à mes co-bureaux du RDC, pour leurs conseils scientifiques et (surtout) pour tout le reste, Ismail, Benjamin, Sylvain, Zidane, Alessia, Martin, Marie, Johanna, Adeline, et Camille, j'ai indéniablement passé d'excellents moments à vos côtés.

Au-delà du monde professionnel, je tiens à exprimer ma gratitude à mes amis, ceux de longue date jusqu'aux plus récents, éparpillés un peu partout en France et dans le monde. Leur amitié a été un soutien sans équivoque. S'il advienne qu'ils lisent ces lignes, ils se reconnaîtront.

Enfin, à mes parents, à mes sœurs et à Matthieu, merci.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Sommaire

Abréviations 9

Lexique des grandeurs 11

Introduction générale 13

Références 18

Chapitre I | Contexte de l'étude

I.1 Introduction 23

I.2 Généralité sur les systèmes polymères électroactifs (EAP) 23

I.2.1 Découverte des polymères électroactifs 23

I.2.2 Mécanismes d'actuation et performance 24

I.2.3 Défis technologiques des générateurs élastomères diélectriques (DEG) 27

I.2.4 Généralités sur les élastomères diélectriques silicones 29

I.3 Etat de l'art sur les électrodes souples à déformables 34

I.3.1 Electrodes déposées 35

I.3.2 Composites à matrice élastomère 39

I.3.3 Autres électrodes déformables 54

I.3.4 Tolérance aux défauts : self-clearing ou auto-réparation 57

I.4 Prototypes de récupérateurs énergétiques EAP 62

I.4.1 Prototypes de conversion des mouvements du corps humain 62

I.4.2 Prototypes de conversion du mouvement des vagues 65

I.6 Conclusion 67

I.7 Références 69

Chapitre II | Matériaux

II.1 Introduction 87

II.2 Les élastomères silicones 87

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

II.2.1 Généralités sur le polydiméthylsiloxane (PDMS) 87
II.2.2 Les différents grades d'élastomères silicones.....89
II.2.3 Le renforcement mécanique 93
II.2.4 Le réseau réticulé réel.....95
II.3 L'élastomère silicone de l'étude 96
II.3.1 Caractérisations physico-chimiques des pré-polymères.....96
II.3.2 Caractérisations physico-chimiques de l'élastomère réticulé.....105
II.4 Les charges carbonées conductrices de l'étude.....110
II.4.1 Généralités sur le graphite 110
II.4.2 Généralités sur les nanofeuillets de graphite 110
II.4.3 Généralités sur les nanotubes de carbone 111
II.4.4 Les charges utilisées dans cette étude.....112
II.4.5 Caractérisations physico-chimiques des charges.....116
II.5 Les composites.....122
II.5.1 Taux de charges et nomenclature 122
II.5.2 Mise en forme des films échantillons 123
II.5.3 Caractérisations physico-chimiques des films composites.....126
II.5.4 Caractérisation de la morphologie.....130
II.6 Conclusion 138
II.7 Références.....139
Chapitre III | Etude de la percolation
III.1 Introduction 147
III.2 La percolation électrique 147
III.2.1 Phénomène de percolation.....147
III.2.2 Conceptualisation de la percolation.....149
III.3 Moyens expérimentaux 153
III.3.1 Mesure de la conductivité en régime DC et AC 153

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

III.3.2 Evolution de la conductivité dans le domaine fréquentiel 154
III.4 Etude de la percolation des composites 155
III.4.1 Percolation des composites chargés en graphite 155
III.4.2 Percolation des composites chargés en GNP 157
III.4.3 Percolation des composites chargés en CNT 160
III.5 Conclusion 166
III.6 Références 168
Chapitre IV | Etude des mécanismes de conduction
IV.1 Introduction 177
IV.2 Généralités sur la polarisation et la conduction électrique 177
IV.2.1 Phénomènes de polarisation 177
IV.2.2 Conduction électrique sous champ continu 180
IV.3 Mécanismes de conduction à l'interface entre l'électrode et le composite isolant en régime DC 182
IV.3.1 Effet thermoélectrique ou effet Schottky 183
IV.3.2 Effet tunnel ou Fowler-Nordheim 183
IV.4 Mécanismes de conduction dans le volume d'un isolant en régime DC 184
IV.4.1 Mécanisme de Poole-Frenkel 184
IV.4.2 Conduction par sauts 185
IV.4.3 Courant limité par charge d'espace (SCLC) 187
IV.4.4 Condition ohmique 188
IV.5 Mécanismes de conduction électrique dans les matériaux composites conducteurs en régime DC 189
IV.5.1 Modèles basés sur la conduction par sauts 189
IV.5.2 Modèles basés sur la conduction par effet tunnel 191
IV.5.3 Modèle macroscopique (RBN) 195
IV.5.4 Formulation générale en fonction de la température 196

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.6 Identification des mécanismes de conduction dans les composites de l'étude 200
IV.6.1 En fonction de la percolation 200
IV.6.2 En fonction du champ électrique 201
IV.7 Conclusion 215
IV.8 Références 217
Chapitre V | Propriétés initiales et couplées des composites
V.1 Introduction 223
V.2 Objectifs à atteindre 223
V.3 Propriétés initiales et non couplées 224
V.3.1 Caractérisation des propriétés électriques initiales 224
V.3.2 Caractérisation des propriétés mécaniques 231
V.3.3 Discussion 241
V.4 Propriétés couplées 243
V.4.1 Mesures en surface 243
V.4.2 Mesures dans le volume 244
V.4.2 Discussion 253
V.5 Conclusion 255
V.6 Références 256
V.7 Annexes 257
Conclusion générale et perspectives 263

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Abréviations

AC : *Alternative Current* ou courant alternatif

ATG : Analyse thermo gravimétrique

BEH : *Body Energy Harvesting* ou conversion d'énergie du corps humain

CB : *Carbon Black* ou noir de carbone

CELT : *Charging Effect Limited Tunnelling* ou conduction par effet tunnel limité

CNT : *Carbon Nano Tube* ou nanotube de carbone

DC : *Direct Current* ou courant continu

DE : *Dielectric Elastomer* ou élastomère diélectrique

DEA : *Dielectric Elastomer Actuator* ou actuateur élastomère diélectrique

DEG : *Dielectric Elastomer Generator* ou générateur élastomère diélectrique

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : *Differential Scanning Calorimetry* ou analyse calorimétrique différentielle

EAP : *ElectroActive Polymer* ou polymère électroactif

EMI : *ElectroMechanical Instability* ou instabilité électromécanique

EVC : Elastomère vulcanisable à chaud

EVF : Elastomère vulcanisable à froid

FIT : *Fluctuated Induced Tunnelling* ou effet tunnel induit par fluctuation thermique

GE : Graphite exfolié

GNP : *Graphite NanoPlatelet* ou nanofeuillet de graphite

GO : *Graphite Oxide* ou oxyde de graphite

HTV : *High Temperature Vulcanisation*, voir EVC

IPN : *InterPenatrated Network* ou réseau interpénétré

IL : *Ionic Liquid* ou Liquide ionique

IR : Infra Rouge

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

LSR : *Liquid Silicone Rubber* ou élastomère silicone à partir d'un liquide

MEB : Microscop(i)e électronique à balayage

MO : Microscop(i)e optique

MWNT : *Multi Wall Nano Tube* ou nanotube de carbone multi-parois

NNH : *Nearest Neighbour Hopping* ou conduction par saut au plus proche voisin

PDMS : Polydiméthylsiloxane

phr : *part per hundred resine* ou part par résine

RBN : *Random Barrier Network*

RGO : *Reduced Graphite Oxide*, oxyde de graphite réduit

RMN : Résonnance magnétique nucléaire

RTV : *Room Temperature Vulcanisation*, voir EVF

RTV-1 : silicone RTV monocomposant

RTV-2 : silicone RTV bi-composant

SBR : *Styrene Butadiene Rubber*

SCLC : *Space Charged Limited Current* ou courant limité par charge d'espace

SWNT : *Single Wall Nano Tube* ou nanotube de carbone mono-paroi

UDR : *Universal Dielectric Response* ou réponse diélectrique universelle

VRH : *Variable Range Hopping* ou conduction par saut à distance variable

WEC : *Wave Energy Converter* ou récupérateur d'énergie houlomotrice

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Lexique des grandeurs

Grandeurs physico-chimiques

e : Epaisseur d'un film échantillon, exprimée en m

L : Longueur des domaines de cohérence dans une particule carbonée, exprimée en m

ρ_v : Masse volumique d'un matériau, exprimée en g/cm^3

T : Température d'un milieu ou d'un matériau, exprimée en ℃ ou en K

T_g : Température de transition vitreuse d'un polymère amorphe, exprimée en ℃ ou en K

Grandeurs électriques

E : Champ électrique appliqué, exprimé en V/m

E_B : Champ de claquage (*Electrical Breakdown*), exprimé en $V/\mu m$

$\varepsilon_r = \varepsilon'/\varepsilon_0$: Permittivité relative d'un matériau, sans unité

$\varepsilon_0 = 8{,}854 \times 10^{-12}\ F/m$: Permittivité du vide

ε' : Partie réelle de la permittivité complexe d'un matériau, exprimée en F/m

ε'' : Partie imaginaire de la permittivité complexe d'un matériau, appelée pertes diélectriques, exprimée en F/m

I : Courant électrique aux bornes d'un matériau, exprimé en A

j : Densité de courant traversant un matériau sous champ électrique continu, exprimée en A/m

p : Fraction volumique de charges dans un composite

p_c : Fraction volumique de charges au seuil de percolation

p_e : Pente d'une droite

$q = 1{,}602 \times 10^{-19}\ C = 1eV$: Charge électrique unitaire, valeur absolue de la charge d'un électron

R : Résistance d'un échantillon de matériau sous tension continue, exprimée en Ω

R_s : Résistivité surfacique d'un matériau, exprimée en Ω/sq

ρ : Résistivité d'un matériau sous champ continu, exprimée en Ω/m

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

σ : Conductivité d'un matériau, exprimée en S/m

σ_{AC} : Partie réelle de la conductivité complexe à basse fréquence, exprimée en S/m

σ_{DC} : Conductivité d'un matériau sous champ électrique continu, exprimée en S/m

$\sigma_{\perp}$: Conductivité volumique dans l'épaisseur sous champ électrique continu, exprimée en S/m

$\sigma_{//}$: Conductivité volumique dans le plan sous champ électrique continu, exprimée en S/m

$\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$: Ratio des parties imaginaire et réelle de la permittivité complexe, souvent associé aux pertes diélectriques d'un matériau

U : Tension aux bornes d'un matériau, exprimée en V

Grandeurs mécaniques

ε : Déformation en traction d'un échantillon, exprimée en %

$\varepsilon_{rupture}$: Déformation à la rupture en traction d'un échantillon, exprimée en %

L_{ε} : Longueur sous étirement d'une éprouvette de traction, exprimée en m

L_0 : Longueur utile initiale d'une éprouvette de traction, exprimée en m

λ : Coefficient d'extension, rapport entre la dimension finale et la dimension initiale d'un échantillon, sans unité

τ: Contrainte mécanique en traction, exprimée en MPa

$\tau_{rupture}$: Contrainte à la rupture en traction, exprimée en MPa

Y : Module d'Young d'un matériau, exprimé en MPa

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Introduction générale

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Avec l'évolution de la démographie, de l'industrialisation et de la consommation mondiale, la demande globale en énergie ne cesse de croître. Ce fait objectif s'accompagne d'un autre constat alarmant : les ressources énergétiques fossiles de la planète s'épuisent. Pour pouvoir répondre aux besoins actuels en énergie, l'exploitation des sources d'énergies renouvelables est primordiale. En outre, la diversification des systèmes d'exploitation en fonction de la source et de leur implantation géographique s'avère être indispensable. La Figure 1 présente le stade d'avancement en 2011 de quelques exemples de technologies qui exploitent les principales sources d'énergie renouvelable de la planète : la biomasse, l'activité géothermique, les fleuves, le rayonnement solaire, les océans ou encore le vent [1]. Parmi elles, la production d'électricité via le mouvement des océans (ou des mers) se distingue par son absence à un stade avancé d'industrialisation, en dehors des systèmes marée moteurs. En effet, les technologies houlomotrices, basées sur le mouvement de la houle ou bien dit autrement des vagues, semblent cantonnées au stade du prototype, bien que leur pertinence ait été démontrée au milieu des années 1990 [2]. A notre connaissance, il n'existe toujours pas en 2018 de système houlomoteur commercialisé qui soit mature. Ce « retard » au développement par rapport aux autres énergies renouvelables peut s'expliquer d'une part par le fait que les vagues au large (offshore) sont difficilement accessibles et d'autre part par le manque de financement jusqu'à récemment.

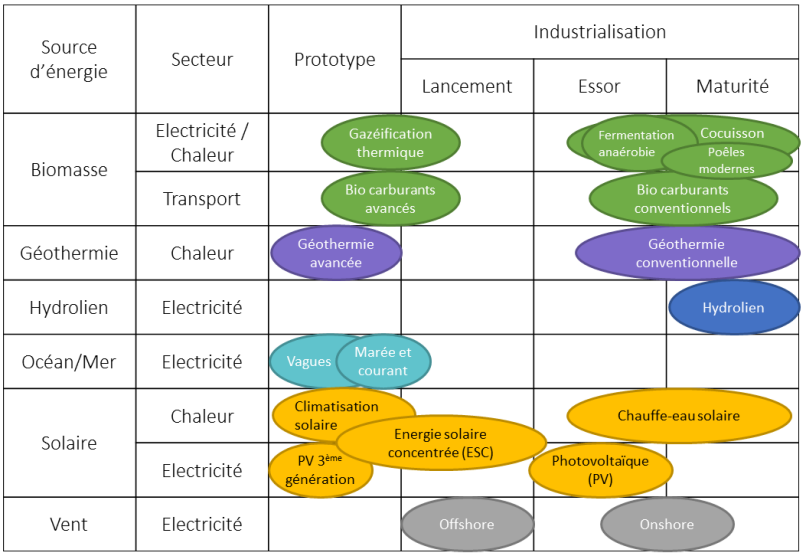


Figure 1 – Maturité des technologies exploitant les principales sources d'énergie renouvelables en 2011 [1].

Pourtant, la conversion du mouvement des vagues en vecteur énergétique *i.e.* en électricité par des WEC (*Wave Energy Converter* ou récupérateur d'énergie houlomotrice) présente bien des atouts, clairement identifiés par Lòpez *et al* dans leur revue [3]. En effet, les vagues – qui

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

existent partout sur la planète – peuvent parcourir de longues distances sans s'atténuer et les WEC pourraient générer de l'électricité à 90 % de leur temps de fonctionnement, contre 20 – 30 % pour le solaire ou l'éolien. Il existe par ailleurs une bonne corrélation entre cette source et la demande puisque 37 % de la population mondiale vit à moins de 90 km d'une côte. Le développement des WEC se confronte aussi aux inconvénients inhérents des vagues : leur fréquence s'établit de façon plus ou moins aléatoire sur une plage de 0,1 à 1 Hz, ce qui demande plusieurs étapes de conversion avant de pouvoir injecter du courant sur le réseau. De plus, l'orientation et la hauteur des vagues varient également. Enfin, les conditions parfois extrêmes en pleine mer et la distance impliquent des défis en termes d'ingénierie : il faut en effet transporter l'électricité du point de production au point de consommation. Lòpez propose de classer les prototypes qui ont été développés suivant leur distance de la côte (*onshore* : sur la côte, *nearshore* : près de la côte où la profondeur maximale est de 25 m, et offshore : loin de la côte où la profondeur minimale est de 40 m) et leur placement en fonction de la vague (*atenuator* : structure perpendiculaire au front de la vague, *terminator* : structure parallèle au front de la vague, *point absorber* : structure qui collecte dans toutes les directions). La Figure 2 présente quelques exemples des prototypes WEC [3].

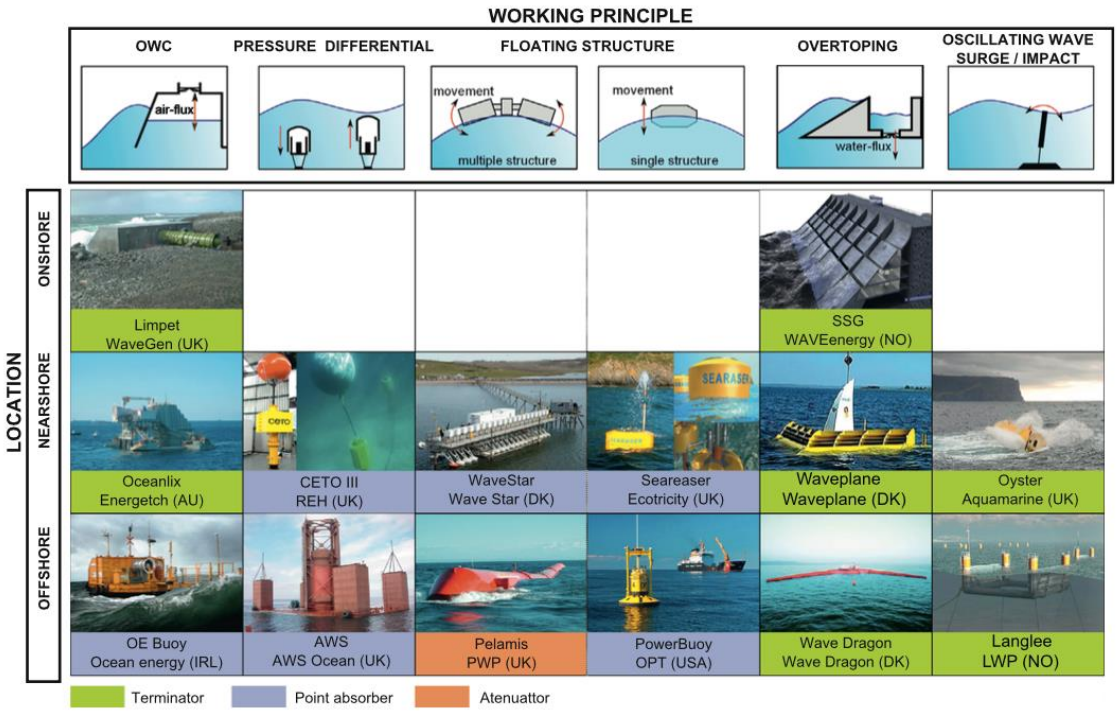


Figure 2 – Classement et exemples de prototypes WEC [3].

Ces WEC présentent un point commun : ils possèdent tous des parties imposantes rigides, qui requerront sur leur durée de vie de la maintenance. En effet, la plupart des prototypes en pleine

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

mer sont basés sur un système « power takeoff » qui convertit le mouvement linéaire des vagues en mouvement rotatif par le biais de vérins hydrauliques et de turbines. La communauté scientifique s'accorde à dire que les coûts liés à la maintenance sont un frein réel à la commercialisation des WEC. Pour s'en affranchir, SBM Offshore a imaginé un prototype offshore en rupture avec les dispositifs qui contiennent des parties rigides mobiles, le S3 [4,5]. Sa structure est entièrement souple pour suivre de façon plus harmonieuse le mouvement de la vague. Le système S3, basé sur la technologie des polymères électroactifs (EAP), permet de convertir directement l'effort mécanique de la vague en électricité. Dans ce contexte, plusieurs partenaires académiques se sont associés à SBM Offshore au sein du consortium ANR SEASEA (*Scavenging Energy from seA waveS with ElectroActive polymers*) pour perfectionner le prototype en vue de son industrialisation.

Le présent travail de thèse porte sur l'étude et le développement des matériaux constitutifs du système EAP, à savoir les électrodes déformables. Il se compose de cinq chapitres. Le premier présente un état de l'art des matériaux EAP, les défis technologiques et les pistes explorées pour les relever. Le deuxième chapitre est consacré aux matériaux choisis pour cette étude et à leurs caractérisations. Le troisième chapitre aborde la notion de percolation électrique et l'analyse de celle-ci dans les composites de l'étude. Le quatrième chapitre donne les bases théoriques nécessaires à la compréhension des mécanismes de conduction mis en jeu dans les matériaux composites à matrice polymère chargée en particules conductrices ainsi que l'identification de ces mécanismes effectifs dans les composites de l'étude. Enfin, le dernier chapitre porte sur les propriétés mécaniques et électriques initiales des composites, ainsi que sur l'évolution des propriétés électriques sous contrainte mécanique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Références

[1] O. Ellabban, H. Abu-Rub, F. Blaabjerg, Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology, Renew. Sustain. Energy Rev. 39 (2014) 748–764. doi:10.1016/j.rser.2014.07.113.

[2] A. Clément, P. McCullen, A. Falcão, A. Fiorentino, F. Gardner, K. Hammarlund, G. Lemonis, T. Lewis, K. Nielsen, S. Petroncini, M.-T. Pontes, P. Schild, B.-O. Sjöström, H.C. Sørensen, T. Thorpe, Wave energy in Europe: current status and perspectives, Renew. Sustain. Energy Rev. 6 (2002) 405–431. doi:10.1016/S1364-0321(02)00009-6.

[3] I. López, J. Andreu, S. Ceballos, I. Martínez De Alegría, I. Kortabarria, Review of wave energy technologies and the necessary power-equipment, Renew. Sustain. Energy Rev. 27 (2013) 413–434. doi:10.1016/j.rser.2013.07.009.

[4] P. Jean, A. Wattez, G. Ardoise, C. Melis, R. Van Kessel, A. Fourmon, E. Barrabino, J. Heemskerk, J.P. Queau, Standing wave tube electro active polymer wave energy converter, Proceeding SPIE. 8340 (2012) 83400C. doi:10.1117/12.934222.

[5] J. Pollack, P. Jean, Wave Energy Convertor, WO2010011562 A1, 2010.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre I : Contexte de l'étude

Etat de l'art des récupérateurs énergétiques EAP et des matériaux constitutifs

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Table du Chapitre I | Contexte de l'étude

I.1 Introduction 23

I.2 Généralités sur les systèmes EAP 23

I.2.1 Découverte des polymères électroactifs 23

I.2.2 Mécanismes d'actuation et performance 24

I.2.2.1 Effet Maxwell ou effet électrostatique 24

I.2.2.2 Electrostriction 25

I.2.2.3 Cycle énergétique et performance d'un DEG 26

I.2.3 Défis technologiques des DEG 27

I.2.3.1 Electrodes déformables 27

I.2.3.2 Administrer des tensions élevées 27

I.2.3.3 Durabilité d'un DEG 28

I.2.4 Généralités sur les élastomères diélectriques silicones 29

I.2.4.1 Les différentes familles de DE 29

I.2.4.2 Les silicones comme DE 31

I.3 Etat de l'art sur les électrodes souples et déformables 34

I.3.1 Electrodes déposées 35

I.3.1.1 Graisse de carbone 36

I.3.1.2 Electrodes fines en métal 36

I.3.1.3 Poudres seules 37

I.3.2 Composites à matrice élastomère 39

I.3.2.1 Voies d'intégration des charges 39

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

I.3.2.2 Charges métalliques 40

I.3.2.3 Charges carbonées 40

I.3.2.3.1 Composites chargés de graphite et dérivés microniques/nanométriques 41

I.3.2.3.2 Composites chargés en nanotubes de carbone 46

I.3.3 Autres électrodes déformables 54

I.3.3.1 Polymères conducteurs 54

I.3.3.2 Métal liquide 55

I.3.3.3 Implantation ionique 56

I.3.3.4 Textiles conducteurs 56

I.3.4 Tolérance aux défauts : self-clearing ou auto-réparation 57

I.4 Prototypes de récupérateurs d'énergie EAP 62

I.4.1 Prototypes de conversion des mouvements du corps humain 62

I.4.2 Prototypes de conversion du mouvement des vagues 65

I.5 Conclusion 67

I.6 Références 69

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

I.1 Introduction

Ce premier chapitre se veut être un état de l'art sur les matériaux constitutifs des systèmes EAP. Il constitue une base de connaissances du point de vue des propriétés des matériaux. La littérature étant devenue riche sur le sujet, la liste des exemples présentés est loin d'être exhaustive mais s'efforce de donner un aperçu de la diversité des solutions proposées par la communauté scientifique.

Les phénomènes physiques à l'origine de la conversion d'énergie et les définitions nécessaires à l'immersion dans ce domaine seront données ainsi que le principe général de fonctionnement des EAP. L'exposition des défis technologiques que pose l'industrialisation de tels systèmes complètera la première partie. L'état de l'art sur les matériaux de la couche active élastomère diélectrique sera ensuite exposé et axé principalement sur les élastomères silicones. Une bibliographie sur les matériaux d'électrodes souples à déformables sera également présentée, et orientée sur les composites à matrice élastomère chargée en particules carbonées, en cohérence avec le cahier des charges. Enfin, un état de l'art sur les systèmes de conversion de mouvement mécanique en électricité sera donné en fonction des deux types de mouvements principaux, ceux du corps humain et ceux des vagues.

I.2 Généralités sur les systèmes EAP

I.2.1 Découverte des polymères électroactifs

Observé pour la première fois par W. C. Röntgen en 1880 sur une bande de caoutchouc, le phénomène d'actuation de certains polymères connaît depuis les années 1990 un regain d'intérêt remarquable notamment grâce à Pelrine & Kornbluh *et al*, en témoigne la richesse de la littérature au sujet des polymères électroactifs (*ElectroActive Polymers* ou EAP). En effet, ces matériaux qui réagissent en changeant de dimensions de façon significative à un stimulus électrique sont venus élargir le champ des applications –déjà vaste– des matériaux polymères synthétiques. La manière dont ils s'actionnent étant comparable à celle des muscles biologiques, les fait être surnommés muscles artificiels [1–3]. Les EAP rassemblent un grand nombre de matériaux, qui peuvent être classés en deux catégories, les EAP ioniques et les EAP électriques [4]. Le mode d'actuation des EAP ioniques consiste en la diffusion assistée électriquement d'ions à travers le matériau (gels, polymères conducteurs, composites ioniques polymère-métal par exemple). Les EAP électriques, qui sont des matériaux isolants électriques, regroupent les polymères piézoélectriques, les polymères ferroélectriques, et les élastomères diélectriques

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

(électrostatiques et électrostrictifs) nommés DE de l'anglais *Dielectric Elastomers*. Ces derniers s'actionnent grâce aux forces de Coulomb qu'induisent généralement des charges électriques portées par des électrodes placées de part et d'autre du matériau. Ils possèdent certains avantages pour des applications visant des composants d'actuateurs, de générateurs et de capteurs car ils sont entre autres capables de conserver la déformation sous tension continue. Aussi quelques définitions s'imposent pour la compréhension des différentes applications possibles des EAP :

- Actuateur : un actuateur est usuellement un système qui répond à un signal électrique par un mouvement mécanique, il convertit donc l'énergie électrique en énergie mécanique. Dans le cas d'un actuateur élastomère diélectrique – la littérature parle de DEA (*Dielectrique Elastomer Actuator*) – la réponse au signal électrique est une déformation mécanique [5].
- Capteur : un capteur est un système qui détecte de faibles changements d'un paramètre physique. Dans le cas d'un capteur EAP, ce sera une contrainte mécanique. A l'inverse de l'actuateur, le capteur convertit une énergie mécanique en électricité [6].
- Générateur : un générateur EAP est un système qui permet de convertir une déformation mécanique en électricité via une variation de capacité. Cette notion sera plus amplement développée par la suite.

I.2.2 Mécanismes d'actuation et performance

Les propriétés électromécaniques allouées aux DE sont induites par deux mécanismes possibles, l'électrostriction et l'effet Maxwell.

I.2.2.1 Effet Maxwell ou effet électrostatique

L'effet Maxwell peut être interprété comme une attraction coulombienne entre les charges opposées situées sur les électrodes se faisant face, schématisées par les couches saumon sur la Figure I.2.1 [7,8]. C'est une contrainte conséquente au changement de la distribution du champ électrique dans le DE sous déformation. Ce phénomène explique entre autres l'actuation des élastomères purement amorphes [9], comme cela peut être le cas de certains silicones.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

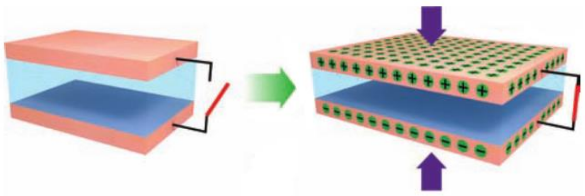


Figure I.2.1 – Illustration de l'effet Maxwell [8].

Pelrine *et al* ont proposé de rassembler les variations de la surface et de l'épaisseur de la couche DE sous une pression d'actuation $p_{actuation}$ ou pression de Maxwell (en Pa) telle que [1]:

$$p_{actuation} = \varepsilon_0 \varepsilon_r E^2 = \varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{U}{e}\right)^2 \qquad \text{I.2.1}$$

Où ε_0 est la permittivité du vide (en F/m), ε_r la permittivité relative du matériau (sans unité), $E = U/e$ le champ électrique appliqué (en V/m), U la tension appliquée (en V) et e l'épaisseur du matériau (en m).

Cette pression peut être reliée au module d'Young Y (en Pa) du DE et à la déformation de l'épaisseur $S_{Maxwell}$ (%), pour de faibles déformations *i.e.* jusqu'à $20\,\%$, par l'équation suivante [1] (au-delà, le module d'Young dépend généralement de la contrainte) :

$$S_{Mawxell} = -\frac{p_{actuation}}{Y} = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{Y}\left(\frac{U}{e}\right)^2 \qquad \text{I.2.2}$$

Avec ε_0 est la permittivité du vide (en F/m), ε_r la permittivité relative du matériau (sans unité), U la tension appliquée (en V) et e l'épaisseur du matériau (en m).

I.2.2.2 Electrostriction

L'électrostriction est le résultat d'une variation des propriétés diélectriques d'un matériau élastomère sous déformation et polarisation [7]. Elle s'exprime par l'orientation des dipôles présents dans le diélectrique, comme schématisé en Figure I.2.2. Elle s'explique dans les polymères semi-cristallins par un changement de maille cristalline [9].

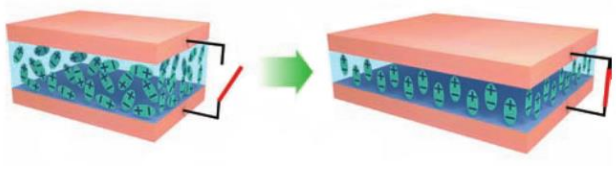


Figure I.2.2 – Illustration de l'électrostriction [8].

La déformation due à l'électrostriction $S_{électrostriction}$ peut s'écrire :

$$S_{électrostriction} = -Q\varepsilon_0^2(\varepsilon_r - 1)^2 E^2 \qquad \text{I.2.3}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Avec Q le coefficient électrostrictif du matériau (en m^4/C^2), $\varepsilon_0 = 8{,}854 \times 10^{-12}\ F/m$ la permittivité du vide, ε_r la permittivité relative du matériau (sans unité) et E le champ électrique appliqué (en V/m).

I.2.2.3 Cycle énergétique et performance d'un DEG

Les présents travaux portent plus particulièrement sur le développement d'un système de générateur, qui, dans notre cas, a besoin d'une source d'électricité annexe pour fonctionner. Ainsi, la Figure I.2.3 présente le cycle énergétique d'un DEG (*Dielectric Elastomer Generator*) qui permet de convertir un effort mécanique en électricité [10,11]. Il est important de noter que ce cycle s'effectue à volume constant.

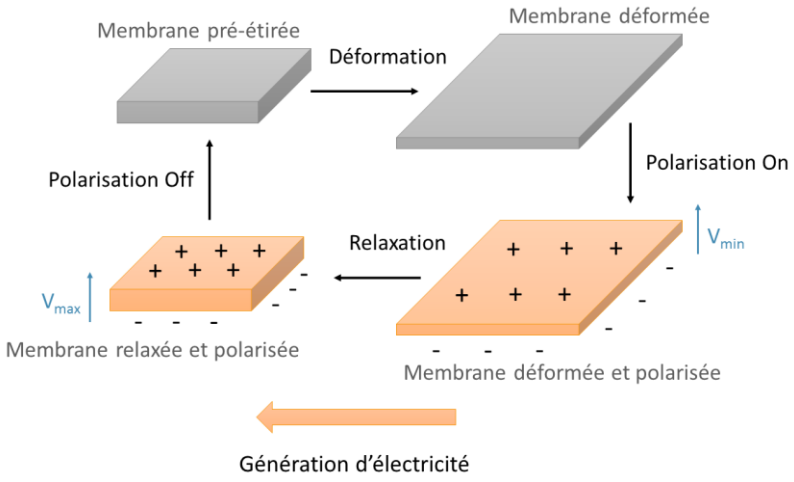


Figure I.2.3 – Cycle énergétique d'un DEG [11].

Généralement pré-étirée et prise « en sandwich » entre deux électrodes, la couche DE ou membrane sur la Figure I.2.3, qui sera nommée par la suite couche active, est dans un premier temps déformée dans le plan. Une fois déformée, une tension est appliquée : des charges apparaissent aux électrodes. Pendant le maintien de la polarisation, la contrainte mécanique est supprimée et la couche DE retrouve ses dimensions d'origine (pré-étirée le cas échéant). Lorsque l'on relâche la contrainte mécanique, la densité de charges aux électrodes est augmentée en raison de la diminution de la surface, et les charges sont éloignées en raison de l'augmentation de l'épaisseur de la couche, ce qui conduit à l'augmentation de la tension. La génération d'électricité a donc lieu à proprement parler à cette étape, à la fois grâce à l'annulation de la compression de part et d'autre du film, et à l'annulation de traction dans le plan du film. Enfin, pour revenir à l'état initial, la contrainte électrique est supprimée.

Bien que restreinte à de faibles déformations, l'équation I.2.2 permet de mettre en avant trois paramètres qui gouvernent les performances d'un DEG et sur lesquels il est possible de jouer

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

pour obtenir des déformations plus importantes : la permittivité relative du DE (notée également permittivité ou constante diélectrique par la suite), son module d'Young ainsi que le champ électrique maximum applicable $E_{max} = |U/e|_{max}$.

Dans le but de maximiser les performances d'un DEG, il est donc logique de vouloir maximiser la variation de l'épaisseur tout en accédant à un champ électrique applicable. Pour une tension U fixée et maximale, il est alors possible de modifier les paramètres suivants pour augmenter la déformation :

- diminuer l'épaisseur e de la membrane DE (ou autrement dit, augmenter le champ électrique E) ;
- augmenter la permittivité relative ε_r du matériau DE ;
- diminuer le module d'Young Y du matériau DE.

Ces considérations posent ainsi des défis technologiques à relever pour maximiser les performances d'un DEG, qui sont présentés dans le paragraphe suivant.

I.2.3 Défis technologiques des DEG

I.2.3.1 Electrodes déformables

Les électrodes jouent un rôle majeur dans la constitution des DEG car elles permettent l'application d'un champ électrique sur la couche active DE. Ces électrodes doivent nécessairement respecter les instructions suivantes :

- maintenir un champ électrique uniforme sur la surface en contact avec la couche active ;
- se déformer avec la couche active en minimisant les contraintes sur celle-ci ;
- se déformer avec la couche active sans perte de conductivité ;
- conserver les performances sur un nombre de cycles important.

Le paragraphe I.3 est ainsi entièrement consacré à l'état de l'art des électrodes déformables.

I.2.3.2 Administrer des tensions élevées

Pour pouvoir actionner des films DE, des champs électriques élevés d'une à plusieurs dizaines de volt par micromètre sont nécessaires. Cela implique d'une part que les électrodes puissent supporter des densités de courant élevées, et d'autre part que la tension de claquage de la couche active DE soit élevée également.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

I.2.3.3 Durabilité d'un DEG

Les DEG sont amenés, sur toute la durée de leur vie, à effectuer des milliers de cycles de déformation sous champ électrique élevé. De façon très intuitive, leurs performances sont vouées à se détériorer dans le temps et avec le nombre de cycles. Aussi, plusieurs modes de défaillance sont possibles, illustrés en Figure I.2.4 [12] :

- L'instabilité électromécanique (EMI pour *ElectroMechanical Instability*) : lorsque la membrane élastomère diélectrique est étirée, des inhomogénéités du champ électrique peuvent apparaître. Une augmentation locale drastique du champ peut notamment survenir [12,13].
- L'effet *pull-in* : il correspond à l'existence d'une tension seuil au-delà de laquelle il n'y a plus d'équilibre entre les forces électriques et élastiques [14].
- Le plissage ou *wrinkling effect* : plus l'épaisseur de la couche active est faible, plus il y a de chances qu'elle se plisse sous l'action de contraintes compressives dans le plan [14]. Le plissage peut notamment être induit par les électrodes, plus rigides.
- La délamination entre l'électrode et la couche active.
- La rupture mécanique.
- La rupture diélectrique.

Ces deux dernières sont amorcées au niveau d'un défaut présent dans le matériau. Ainsi, une rupture mécanique peut être la conséquence d'un défaut causé par un claquage diélectrique (trou). Et inversement, une rupture diélectrique (claquage) peut être la conséquence d'une fissure induite mécaniquement.

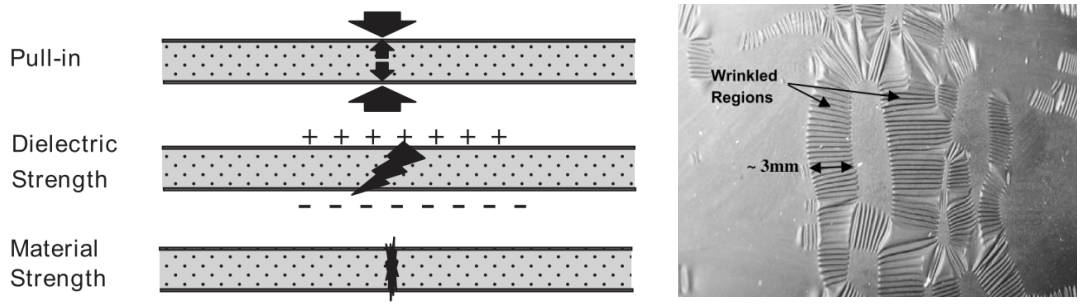


Figure I.2.4 – Illustration des différents modes de défaillance d'un DEG.
(a) Illustrations de l'effet pull-in, d'une rupture diélectrique et d'une rupture mécanique. (b) Photo de plis ou *wrinkles*.

Afin de préserver les performances et le bon fonctionnement d'un DEG sur la totalité de sa vie prévue en adéquation avec l'application, la couche active DE doit ainsi présenter les bons compromis entre :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

- une rigidité diélectrique (ou autrement dit un champ de claquage E_B) élevée ;
- de faibles pertes diélectriques ε'' pour éviter un échauffement trop important qui favoriserait des claquages thermiques (les pertes diélectriques n'apparaissent pas dans l'équation I.2.2 de Pelrine *et al*) et une haute permittivité relative $\varepsilon_r = \varepsilon'/\varepsilon_0$;
- un nombre de défauts réduit (soit une épaisseur réduite pour une tension également plus basse) ;
- de bonnes propriétés mécaniques en fatigue et un module d'Young Y modéré ;

Même avec d'excellentes propriétés diélectriques, le générateur DEG sera forcément le théâtre de claquages diélectriques sur sa durée de fonctionnement. De façon à éviter un arrêt prématuré du système (un court-circuit entre les deux électrodes, ni plus, ni moins), il est primordial de pouvoir isoler les défauts consécutifs à un claquage. Les électrodes doivent donc permettre une sorte d'auto-réparation (ou *self-clearing* en anglais).

L'ensemble de ces notions et les moyens de les paramétrer seront exposés dans les paragraphes suivants, respectivement consacrés à la couche active élastomère diélectrique et aux électrodes déformables.

I.2.4 Généralités sur les élastomères diélectriques silicones

D'après l'équation de Pelrine et les recommandations précédentes, un bon élastomère diélectrique doit pouvoir emmagasiner beaucoup d'énergie électrique pour un volume donné. Il doit donc présenter à la fois **une haute permittivité relative $\boldsymbol{\varepsilon_r}$** (qui sera ici synonyme de la partie imaginaire ε') ainsi qu'**une tension de claquage élevée $\boldsymbol{E_B}$**. Un bon DE doit également stocker cette énergie sur une certaine période de temps, pour cela il faut minimiser les courants de fuites avec une conductivité très faible. De plus, pour faciliter sa déformation, la température de transition vitreuse du DE doit être inférieure à la température ambiante et son module d'Young faible mais suffisant pour éviter les défaillances citées précédemment. Enfin, un bon DE se doit d'être stable thermiquement et chimiquement.

Bien souvent dans le développement d'un matériau, les propriétés recherchées sont liées. Et l'optimisation d'une propriété revient malheureusement à en dégrader une autre, voire plusieurs : c'est tout l'art du compromis.

I.2.4.1 Les différentes familles de DE

De nombreuses familles d'élastomères ont été étudiées, des polyacrylates aux polyuréthanes [15], en passant par les latex et caoutchoucs naturels, les silicones [16], les copolymères

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

butadiène-acrylonitrile [17,18], les élastomères thermoplastiques, les élastomères fluorés ou encore les élastomères à cristaux liquides [19–21].

Les quatre familles principales d'élastomères diélectriques sont les polyacrylates (pour l'essentiel, la série des films VHB de 3M), les polyuréthanes, les silicones et les polymères fluorés. Le Tableau I.2.1 donne des exemples chiffrés de propriétés de polymères commerciaux appartenant à ces différentes familles.

Tableau I.2.1 – Tableau des propriétés de différents DE.

Famille de polymère	Grade commercial	e (μm)	$\varepsilon_{rupture}$ (%)	Y (MPa)	ε_r	E_B ($V/\mu m$)	Réf.
Polyacrylate	VHB 4910	250	> 600	1–2	4,7 @ 1 kHz	25	[15,22]
	VHB 4905	498	879	0,04 @ 50 %	4,5 @ 1 Hz	31	[15]
Polyuréthane	TPU LPT 4210 UT50	50	421	3,36 @ 50 %	6,0 @ 1 Hz	218	[15]
	Bayfol EA102	50	300	1,44 @ 50 %	7,1 @ 1 Hz	130	[15]
Silicone	Formule déposée	45	422	0,25 @ 50 %	2,4	80	[15]
	Elastosil RT 625	20–30	1 160*	0,2*	2,51* @ 1 Hz	50	[22]
	Sylgard 186	20–30	1 300*	0,7	2,8 @ 1 kHz	144	[10]
	Sylgard 184	70–80*	137*	2,2*	2,39* @ 1 Hz	27**	*
Fluoro-élastomère P(VDF-TrFE)	Solvene 250	300	525	800 @ 50 %	14	250	[15]

*Ces valeurs proviennent de mesures effectuées par nos soins pour ce travail.
**Cette valeur provient de mesures effectuées au laboratoire G2Elab, partenaire du projet SEASEA.

Le Tableau I.2.2 présente les forces et les faiblesses, du point de vue des DEG, des quatre familles principales de DE. Les polyuréthanes ainsi que les fluoro-élastomères ont l'inconvénient de présenter un module mécanique élevé. Les films polyacrylate après pré-étirage présentent de bonnes propriétés d'actuation [23], cependant leur faible stabilité (thermique et chimique) est un frein à leur utilisation. Malgré sa faible permittivité, la stabilité chimique et thermique du silicone, ainsi que son élasticité intrinsèque font de lui un bon candidat.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau I.2.2 – Tableau des points forts et des points faibles des familles de DE.

	Points forts	Points faibles
Polyacrylates	• Performance de l'actuation	• Stabilité thermique • Temps de réponse long • Fluage • Sensibilité à l'humidité élevée
Polyuréthanes	• Chimie très versatile • Stabilité thermique • Permittivité élevée	• Module d'Young élevé
Silicones	• Module d'Young faible • Elasticité • Temps de réponse rapide • Stabilité thermique • Stabilité temporelle	• Faible permittivité
Fluoro-élastomères	• Permittivité élevée • Stabilité thermique • Stabilité chimique	• Module d'Young très élevé • Actuation faible

I.2.4.2 Les silicones comme DE

Récemment, Madsen & Skov ont revu les différentes études sur les silicones pour les applications EAP [16]. L'organigramme présenté sur la Figure I.2.5, largement inspiré de leur travail, donne une vue d'ensemble des différentes voies explorées pour optimiser le développement des silicones pour DE.

Le pré-étirage n'est pas obligatoire pour les silicones, mais peut être bénéfique du fait de l'alignement des chaînes dans un sens préférentiel [23–25]. Comme vu précédemment, le principal défaut des silicones est leur faible permittivité. Aussi, de nombreuses équipes ont investi des recherches sur l'augmentation de la permittivité des silicones, tout en essayant de conserver leurs atouts : un module d'Young faible et une bonne élasticité. L'augmentation de la permittivité peut se faire suivant trois voies principales : l'ajout de particules, l'ajout d'une autre phase polymère ou la modification chimique du silicone par greffage/fonctionnalisation avec des groupements dipolaires.

L'ajout de particules est une solution simple pour augmenter la permittivité et a suscité l'intérêt notamment avec l'utilisation d'oxydes métalliques (TiO_2 et $BaTiO_3$) [16,26], de montmorillonites [27–29], de particules conductrices (métalliques ou carbonées) [30–33] ou de particules cœur-écorce (ou *core-shell*) [34]. Les inconvénients de cette méthode sont la rigidification des composites obtenus, la diminution de la rigidité diélectrique et l'augmentation des pertes diélectriques [16]. Si la modification chimique [35–40] ou les mélanges de polymères [41–46] peuvent minimiser l'augmentation du module, l'augmentation des pertes diélectriques reste un point négatif. Enfin, les silicones de structures complexes –comme les réseaux

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

interpénétrés [47,48], les réseaux bi-modaux [32,49] et les silicones hyper ramifiés [50]– ont pour but de conserver un module d'Young faible et une élasticité élevée en s'affranchissant d'un renforcement mécanique par l'ajout de silice.

De façon générale, l'ensemble des voies envisagées souffrent d'un manque d'études en durabilité [16]. En effet, l'évolution dans le temps en situation réelle sous contrainte mécanique couplée à une contrainte électrique (*i.e.* plusieurs millions de cycles) n'est pas connue, et ce pour aucun des matériaux présentés. Les composites risquent-ils seulement un arrêt prématuré à cause de la propagation de fissures, induites par claquage électrique ? Les additifs peuvent-ils migrer sous l'action d'un champ électrique ? Les propriétés diélectriques d'un silicone de structure réseau interpénétré peuvent-elles se détériorer dans le temps ? Un silicone non renforcé par de la silice, contrairement à la majorité des silicones commerciaux, peut-il conserver de bonnes propriétés mécaniques sur le long terme ? Autant de questions auxquelles les futures recherches se doivent de répondre.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

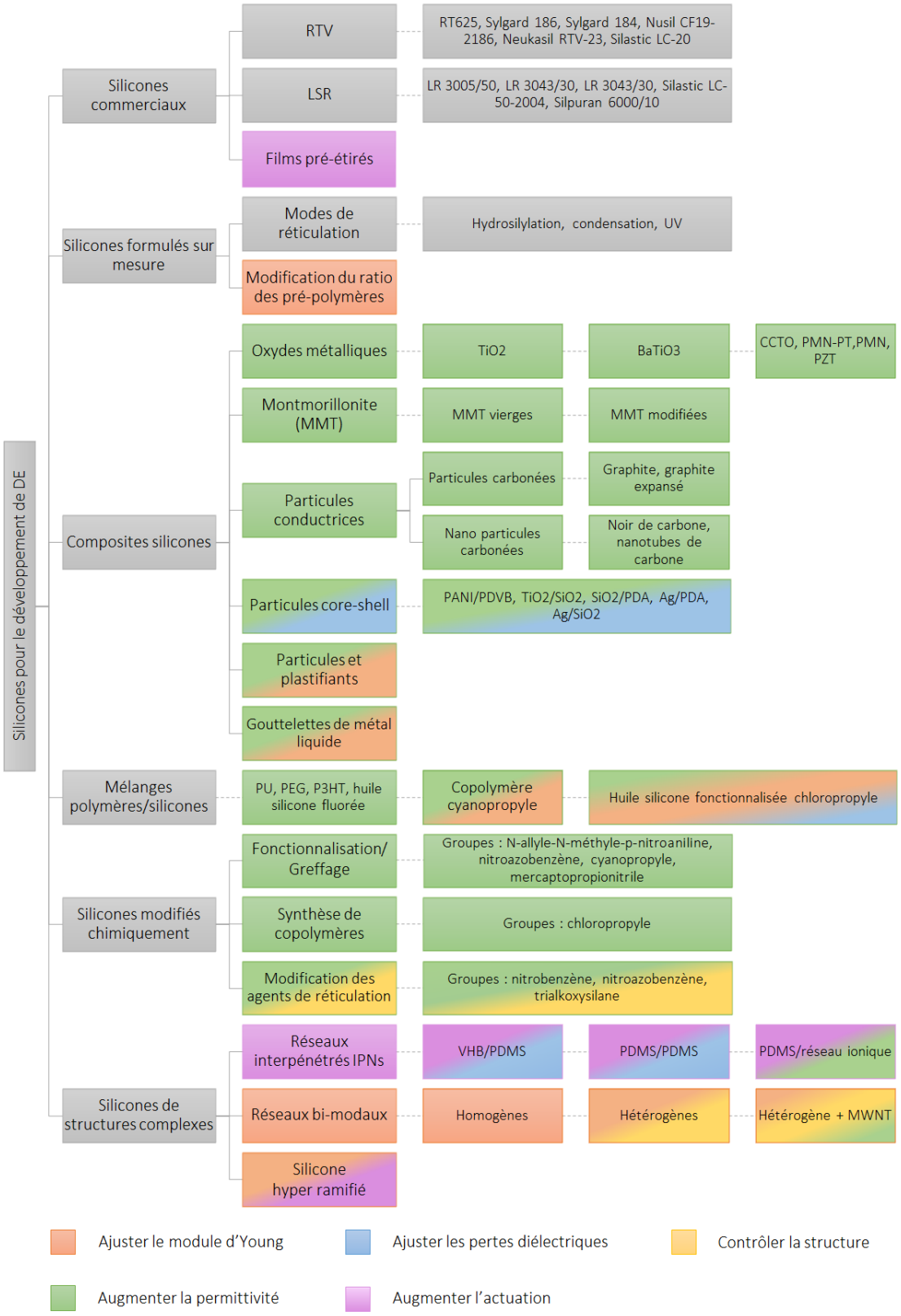


Figure I.2.5 – Organigramme du développement des silicones pour DE [16].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

I.3 Etat de l'art sur les électrodes souples et déformables

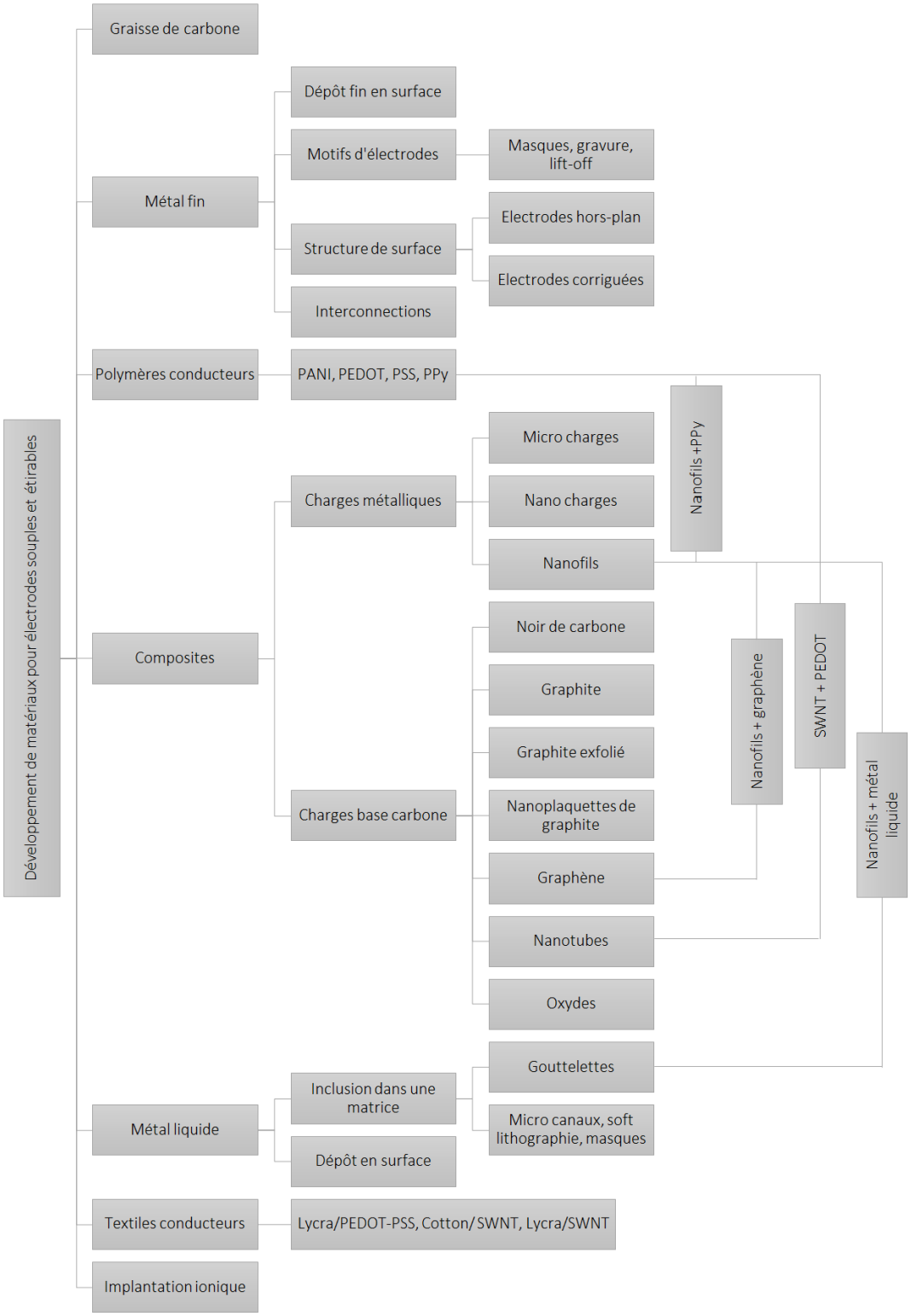


Figure I.3.1 – Organigramme du développement des matériaux pour l'élaboration d'électrodes souples et étirables.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Comme mentionné précédemment, les électrodes sont un point crucial pour le développement des applications EAP, bien au-delà des seuls systèmes de conversion d'énergie. En effet, les domaines prometteurs des *soft robotics*, des textiles intelligents, des capteurs à porter sur soi (*wearable electronics*) ou encore de la microfluidique enrichissent de nombreuses études les concernant. De nombreux travaux sur les électrodes souples et déformables souvent couplées avec les DE sont ainsi publiés régulièrement et avec une cadence qui s'accélère depuis les années 2000. Cette partie s'appuie donc, entre autres, sur les revues des auteurs suivants : Carpi *et al* [51], Rosset & Sea [5], Biggs *et al* [15], Park *et al* [52], et Romasanta [19].

Afin d'identifier les travaux les plus pertinents, les principales caractéristiques du matériau à développer doivent être établies. Dans notre étude, l'électrode déformable idéale :

- est conductrice électriquement (conductivité supérieure à $1 \times 10^{-3}\ S/m$) ;
- conduit électriquement sur une plage de 10 à 100 % de déformation suivant l'application ;
- ne requiert pas l'utilisation d'un solvant pour être mise en forme ;
- adhère à la couche active DE ;
- ne contraint pas ou peu la couche active DE (module d'Young inférieur ou égal à $2\ MPa$) ;
- permet l'auto réparation ;
- supporte des millions de cycles mécaniques sans baisse de performance.

La précédente Figure I.3.1 présente un organigramme des principales pistes explorées par la communauté scientifique pour le développement d'électrodes souples et étirables. Les différentes électrodes rencontrées dans la littérature seront réparties en trois catégories : les électrodes déposées sur la couche active, les électrodes composites à matrice élastomère et les autres types d'électrodes. Un dernier paragraphe abordera la tolérance aux défauts des électrodes.

I.3.1 Electrodes déposées

L'expression électrode déposée sous-entend une couche de matériau conducteur déposée à la surface d'une membrane EAP sans qu'il y ait formation de liaison chimique à l'interface des deux couches. Ces électrodes n'adhèrent donc à la couche active que par des liaisons physiques.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

I.3.1.1 Graisse de carbone

La graisse de carbone est le matériau historique qui va de pair avec le développement des EAP. Ce mélange d'huile silicone, de charges conductrices à base de carbone (noir de carbone, graphite) et d'additifs en tout genre permet de créer des prototypes et d'évaluer les performances en actuation de matériaux DE –depuis Pelrine jusqu'à aujourd'hui [10,26,50,53–56]. La graisse de carbone présente l'avantage de ne pas contraindre la couche active DE, elle est facile d'application (pinceau) et largement disponible commercialement (846 de MG Chemicals, CW7200 de Chemtronic Circuit Work USA, Nyogel 755G de Technolube…). En ajoutant à de la graisse de carbone des nanotubes de carbone multi-parois, Lee *et al* ont pu évaluer les performances d'un actuateur en forme d'anneau jusqu'à 300 % d'élongation [57]. Malgré ces avantages, la graisse de carbone ne permet pas d'obtenir une couche d'épaisseur homogène et, de par sa nature non réticulée, sa tenue dans le temps n'est pas certaine, elle peut entre autres sécher. De plus, les études de Vu Cong [58] et Carpi [51] tendent à montrer que la nature de l'électrode a une influence sur les performances de la couche active, notamment en termes de champ électrique applicable. La graisse de carbone reste un excellent matériau pour la réalisation de prototypes, mais n'est pas retenue pour le développement de systèmes industriels.

I.3.1.2 Electrodes fines en métal

Des couches fines de métal (argent, or) ont été testées comme électrodes. Ainsi, Lau *et al* ont déposé par technique ELD (*electrolessly deposition*, connue pour la fabrication des miroirs) sur un ruban adhésif acrylique (VHB F9469PC de 3M) une fine couche d'argent. Comme pressenti intuitivement, de telles électrodes ne se déforment que très peu : au-delà de 4 % de déformation, des craquelures se forment, détériorant les propriétés électriques [59].

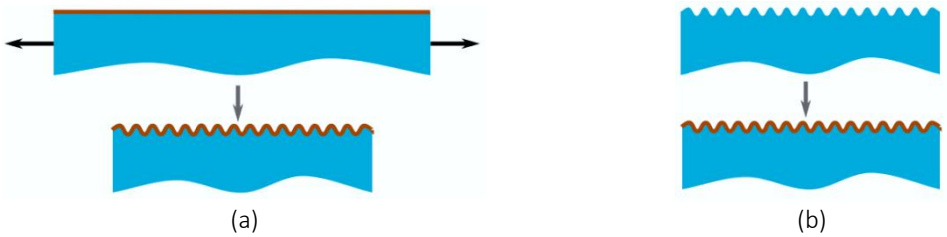


Figure I.3.2 – Schémas de mise en forme d'électrodes «hors-plan (a) et corruguées (b) [5].

Pour pallier ce manque de déformabilité, des études se sont attachées à texturer la surface de la couche active pour former des vaguelettes ou corrugations [60,61], ou à déposer le métal sur un substrat élastomère étiré (électrodes « hors-plan »), comme schématisé sur la Figure I.3.2

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[62–65], pour permettre une plus large plage de déformation [5]. Cette méthode permet d'atteindre jusqu'à 100 % de déformation mais les propriétés électriques sont altérées à partir de 20 %.

Ces techniques de texturation de la surface de la couche active ont également été utilisées avec d'autres matériaux d'électrodes comme le polypyrrole (PPy) [66]. Il est à noter que l'ordre de grandeur de la texture en surface de la couche active (quelques dizaines de microns) est bien différent des plis qui peuvent se former en tant que défauts de la couche active (de l'ordre du millimètre), mentionnés précédemment au paragraphe I.2.3.3 (*wrinkling effect*).

Un autre moyen d'apporter un peu plus de déformabilité aux électrodes de fine couche de métal est de les déposer en motifs, de façon à ce qu'une partie de la surface de la couche active ne soit pas recouverte et puisse se déformer librement. Des motifs en zig zag [10], en spirale [67] ou encore en forme de fer à cheval [68] ont été testés, avec succès jusqu'à 80 % de déformation. La surface effective du condensateur se voit à contrario très réduite. Les principales techniques de mise en forme de telles électrodes, empruntées à la microélectronique, sont détaillées en Figure I.3.3 [5]. Ces méthodes de mise en forme d'électrodes conviennent donc pour des micro-capteurs, mais pas pour des générateurs DEG.

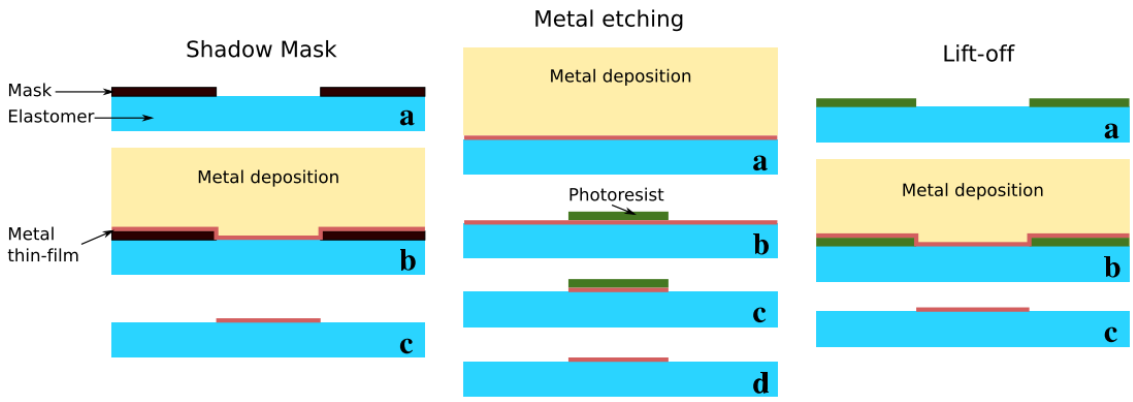


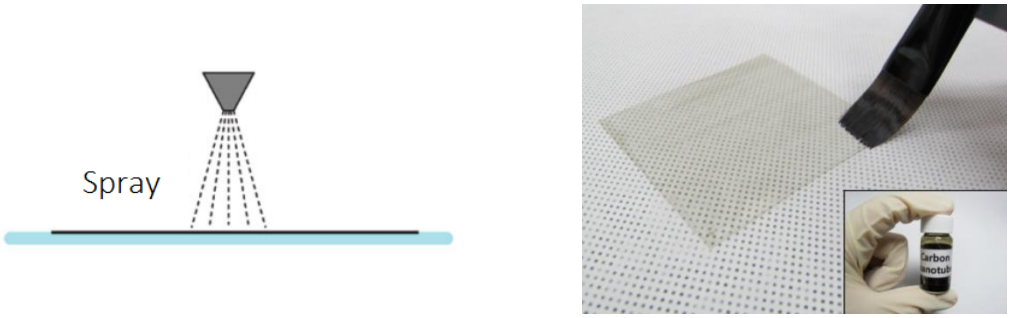
Figure I.3.3 – Principales techniques de mise en forme de motifs d'électrodes [5].

I.3.1.3 Poudres seules

Le dépôt de poudres conductrices seules a été envisagé très tôt également dans le développement des matériaux EAP. Si les poudres de particules métalliques n'ont finalement pas convaincu (oxydation et particules trop grosses pour permettre un bon contact avec la surface de la couche active) [5], les poudres de particules à base de carbone se sont faits une place comme électrodes. La technique majoritairement utilisée pour la mise en forme est le spray, comme illustré sur la Figure I.3.4 (a). Cho *et al* ont plus simplement utilisé un pinceau

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

pour appliquer des nanotubes de carbone (Figure I.3.4 (b)). Ces méthodes nécessitent dans la plupart des cas la pré-dispersion des charges dans un solvant. Le Tableau I.3.1 répertorie les différentes méthodes de mises en forme rencontrées dans la littérature pour des électrodes en poudre seule. Les poudres en vrac ont l'avantage de ne pas contraindre la couche active sur laquelle elles sont déposées et présentent de bonnes propriétés électriques. Cependant, en plus d'être électrostatiques (ce qui rend leur manipulation difficile et leur durée de vie compromise) les poudres ont tendance à ne pas recouvrir complètement la couche active, ce qui ne permet pas de les utiliser pour la récupération d'énergie [5].



(a) (b)

Figure I.3.4 – Exemples de mise en forme d'électrodes en poudre à base de carbone, par spray [48] (a) et via un pinceau [69] (b).

Tableau I.3.1 – Mise en forme d'électrodes de poudre seule.

Poudre	Méthode de dépôt	Substrat	Référence
Graphite	Spray	VHB 4905	[51]
	Spray	silicone	[70]
	Pinceau	VHB 4910	[71]
	Spray (air)	silicone	[72]
GE	Spray (eau)	silicone	[73]
GO	Spray (eau)	silicone	[73]
RGO	Spray	silicone	[74]
	Spray (eau)	silicone	[73]
RGO/SWNT	Au + Spray	polyuréthane	[75]
MWNT	Spray (eau)	silicone	[73]
	Pinceau	PET	[69]
SWNT	Spray	silicone	[76]
	Spray	Latex + Au	[77]
	Spray	silicone	[48]
	Impression jet d'encre	silicone	[78]

Des films de poudre ont également été testés comme électrodes. Elles nécessitent la fabrication d'un film de particules (graphite [79] ou SWNT [80–82]) puis son transfert sur la couche active. Récemment, Jun *et al* ont déposé par transfert une couche de nanotubes de carbones sur un film VHB 4905 pré-étiré, pour conduire à la formation de vaguelettes, et par-dessus au spray des nanofils d'argent [83]. Pour les auteurs, l'utilisation du film VHB, qui est collant, permet de pallier le problème d'adhésion des particules à la couche active.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

I.3.2 Composites à matrice élastomère

Les électrodes à matrice élastomère consistent en l'intégration de charges conductrices dans le volume d'un élastomère pouvant réticuler et créer des liaisons chimiques à l'interface de la couche active, notamment si la couche active et la matrice sont de la même nature.

I.3.2.1 Voies d'intégration des charges

Plusieurs méthodes de mises en forme d'électrodes composites à matrice DE chargée en particules conductrices sont évoquées dans la littérature, dont la Figure I.3.14 présente les schémas [84]. La méthode par « voie fondu » (*melt compounding* en anglais) consiste à mélanger directement ensemble les pré-polymères et les charges (métalliques ou base carbone) avant la réticulation de l'élastomère. Si les charges, les pré-polymères ou l'ensemble sont pré-dispersés dans un solvant avant réticulation, les charges sont alors intégrées par « voie solvant » (ou *solution mixing*). Cette deuxième méthode nécessite une étape d'évaporation du solvant pour mettre en forme le composite final. Dans les deux cas, la conductivité finale du composite sera décrite par la théorie de la percolation, évoquée plus en détails dans le Chapitre III. Les composites peuvent également être mis en forme par infiltration d'un réseau de particules conductrices par les pré-polymères. La conductivité sera alors paramétrée par le réseau de charges établi au préalable. Enfin, pour charger une matrice en particules métalliques, la synthèse de ces particules peut se faire *in situ* à l'aide de précurseurs dispersés dans les pré-polymères avant réticulation. La polymérisation *in situ* est également citée dans la littérature. Elle consiste à disperser les charges dans une solution qui contient les monomères correspondant au polymère voulu, en présence d'initiateurs. Cette méthode ne convient cependant pas forcément à l'obtention d'élastomères, dont la masse molaire désirée est souvent élevée [85].

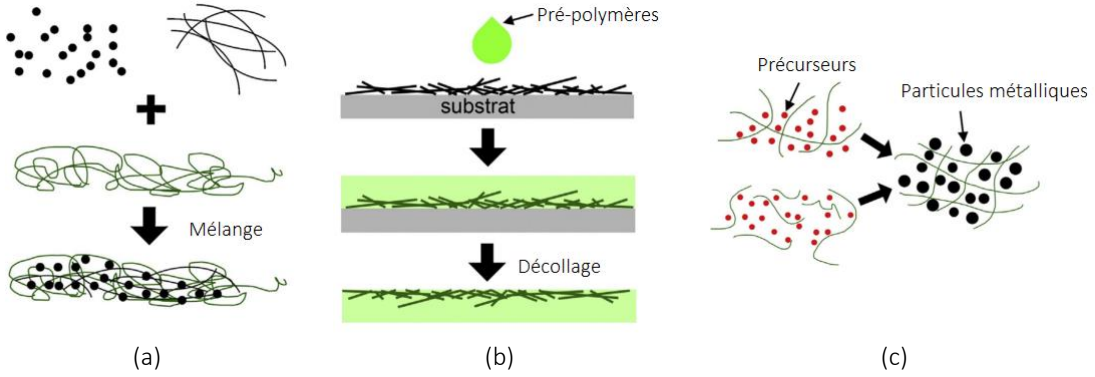


Figure I.3.5 – Schémas d'illustration de méthodes de mise en forme d'électrodes composites par voie fondu (a), par infiltration (b) et par synthèse *in situ* (c) [84].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

I.3.2.2 Charges métalliques

Les particules métalliques sont intuitivement les particules conductrices par excellence. Ainsi, Niu *et al* ont intégré des paillettes d'argent de 1,2 à 2,2 μm de diamètre dans un silicone en voie fondu [86]. Pour des taux de charges de 83 à 86 $\%mass$, la conductivité augmente de $\sim 10^{-2}$ à $10^{3}\ S/m$. Si les conductivités obtenues sont très satisfaisantes, la quantité nécessaire de charges est très importante : le composite obtenu est bien moins souple, plus difficile à mettre en forme et plus fragile que la matrice seule. Yun *et al* ont infiltré un réseau de nanofils d'argent (60 nm de diamètre et 20 μm de long) par un copolymère acrylate type TBA/AA (poly(tert-butylacrylate-co-acrylic acid)). La résistance surfacique du composite est faible initialement (10 Ω/sq) et se maintient à $10^{2}-10^{3}\ \Omega/sq$ jusqu'à 140 % de déformation [87]. Wu *et al* ont démontré que des nanofils de cuivre disposés en réseau présentaient une déformation réversible en glissant les uns sur les autres, justifiant ainsi des bonnes performances d'un réseau de nanofils métalliques [88]. Si l'imprégnation d'un réseau de nanofils métalliques semble être une solution performante par rapport à un composite chargé en particules microniques, le prix des charges métalliques reste élevé. Les nanofils métalliques ont également été utilisés en duo avec des charges à base de carbone, notamment avec du graphène de façon à multiplier les points de contact entre les particules [89].

I.3.2.3 Charges carbonées

C'est habituellement l'augmentation des propriétés mécaniques (dans le sens de l'augmentation du module) et électriques qui sont recherchées avec l'ajout de charges carbonées dans une matrice polymère. En effet, les charges carbonées sont connues pour être des charges renforçantes [90]. C'est essentiellement le cas du noir de carbone qui ne sera donc pas abordé comme charge conductrice ici –bien que nombre des premières études sur les mécanismes de conduction dans les composites prennent exemple sur ces nanocharges. Le principal défaut des électrodes composites contenant des charges carbonées est donc sans surprise leur rigidité. La littérature montre cependant qu'elles ont leur place dans le développement des systèmes EAP [5]. Nous considérons ici que les charges carbonées se divisent en deux catégories, le graphite et ses dérivés (micrométriques ou nanométriques) d'une part et les nanotubes de carbone d'autre part.

Parmi les différentes méthodes de mélange et de mise en forme présentées précédemment, on peut citer le travail de Lü *et al* qui porte sur l'infiltration par une matrice silicone d'un réseau de MWNT, le tout transféré sur une couche silicone. Ce composite présente un ratio R/R_0 (où R est la résistance de l'échantillon sous déformation et R_0 la résistance initiale de l'échantillon,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

en Ω) égal à 90,6 % à seulement 6 % de déformation, aussi se destine-t-il plus à une application de capteur de pression plutôt qu'à une électrode [91]. Yamada *et al* ont encapsulé un réseau de SWNT alignés pour former un capteur de mouvement également [92]. Ces deux exemples montrent que parmi les nombreuses études qui portent sur les composites conducteurs déformables se trouvent également des matériaux types capteur pour lesquels un changement reproductible de la conductivité en fonction de la déformation est recherché.

Les deux paragraphes suivants sont entièrement consacrés aux films composites « *free standing* » pour lesquels il est possible de donner, en plus des méthodes de dispersion des charges et de mise en forme, un seuil de percolation et/ou un taux de charges avec la conductivité associée.

I.3.2.3.1 Composites chargés de graphite et dérivés microniques/nanométriques

Le Tableau I.3.2 présente les propriétés de composites à matrice élastomère formulés pour être conducteurs. Les grandeurs comparées sont les suivantes : e l'épaisseur du film, p_c le seuil de percolation obtenu avec un type de charges donné, p le taux de charges d'une formulation dont la conductivité σ (ou une autre propriété électrique) est présentée dans la colonne suivante, Y le module d'Young associé à cette formulation et enfin $\varepsilon_{rupture}$ la déformation à la rupture pour cette formulation. La matrice peut être un silicone, un caoutchouc ou un autre élastomère, comme le SBR (*Styrene Butadiene Rubber*) ou les caoutchoucs EPDM (éthylène-propylène-diène monomère). Un taux de charges p en pourcentage volumique ($\%v$) a été calculé pour les résultats exprimés en pourcentage massique ($\%m$) ou en partie par résine (phr), de façon à pouvoir comparer toutes les valeurs. Les calculs ont été réalisés avec $\rho = 1{,}1\ g/cm^3$ pour la masse volumique de la matrice et $\rho = 2{,}2\ g/cm^3$ pour la masse volumique des charges.

Le graphite est composé de nombreux plans d'atomes de carbone hybridés sp^2 qui forment une maille cristalline hexagonale ou rhomboédrique. Il se présente sous la forme d'une poudre dont les particules, assez grossières, se situent entre des sphéroïdes et des plaquettes. Les dérivés du graphite, qu'ils soient micrométriques ou nanométriques conservent cette architecture en plans ou feuillets, avec l'intention de diminuer le nombre de feuillets empilés, comme c'est le cas pour le graphite exfolié (GE), les nanofeuillets de graphite (*graphite nanoplatelets* ou GNP) ou le graphène, qui comporte un plan unique de carbone. Les dérivés du graphite sont ainsi plaquettaires, avec une épaisseur et un diamètre qui peuvent grandement varier. Les charges peuvent subir une étape d'oxydation (*Graphite Oxide* ou GO) puis de réduction, pour s'assurer qu'aucun atome d'oxygène ne soit présent, elles sont nommées *Reduced Graphite Oxide* (RGO).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

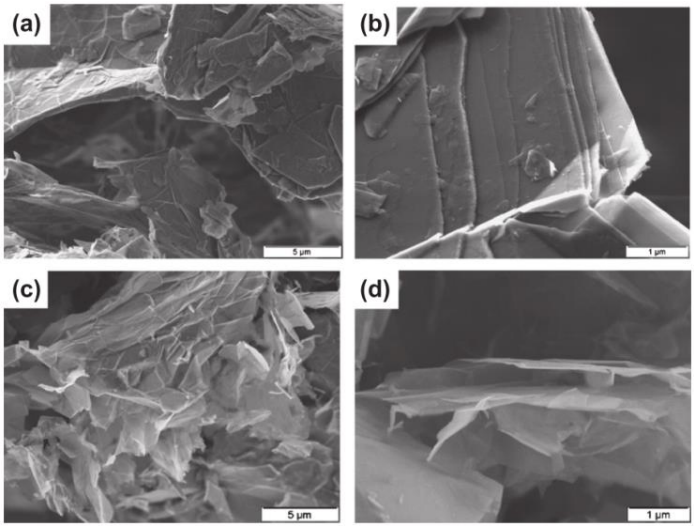


Figure I.3.6 – Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de graphite exfolié (a et b) et de nanofeuillets de graphite (c et d) [93].

Pour ces charges, il ne ressort pas de méthode de mélange à privilégier, le nombre de travaux ayant recourt à la voie solvant étant équivalent au nombre de travaux ayant recourt à la voie fondu. Les mélangeurs à rouleaux (calandre ou tri-cylindre) sont toujours cités comme moyen de dispersion des charges dans un mélange en voie fondu. La Figure I.3.7 montre la dispersion de nanofeuillets de graphite dans une matrice silicone [94]. La sonde à ultrasons et l'agitation magnétique sont principalement associées à la mise en forme par voie solvant. Les solvants cités pour la solubilisation du silicone et des charges sont le toluène, l'heptane et l'hexane. La technique majoritaire de mise en forme des composites reste le moulage, qui permet d'obtenir des échantillons de 0,5 à 2 mm d'épaisseur. Les films obtenus par enduction sont moins épais, de 100 à 500 μm. La diminution de l'épaisseur à une dizaine de micromètres n'apparaît pas comme une problématique dominante, qui est de plus freinée par la dimension micrométrique de certaines particules.

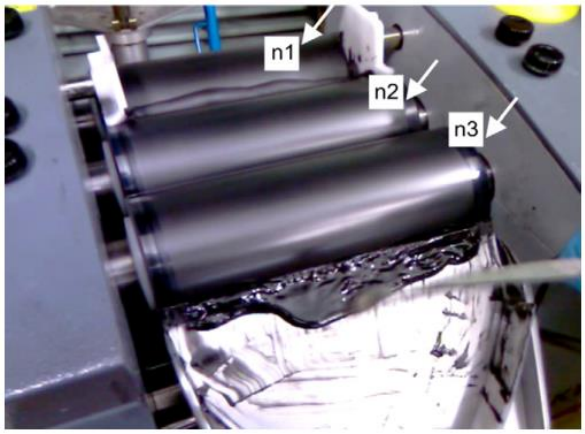


Figure I.3.7 – Photographie d'un mélangeur tri-cylindre [94].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau I.3.2 – Tableau des propriétés des composites à matrice élastomère chargées en graphite, GNP et dérivés.

Particules	Matrice	Mélange	Mise en forme	e	p_c	p	σ	Y	$\varepsilon_{rupture}$	Cycles testés	Remarque	Réf.
Graphite	Silicone HS-IV	Voie fondu	-	-	18 $\%v/v$	-	-	-	-	-	-	[95]
GNP ($Ø15\ \mu m$)	Silicone Sylgard 184 ratio 10:1	Voie fondu + tri-cylindre	Moulage	1 mm	$< 15\ \%m$ (7 $\%v$)	25 $\%m$ (11 $\%v$)	2,3 S/m	-	-	-	-	[94]
GNP ($Ø5\ \mu m$)	Silicone Sylgard 184 ratio 10:1	Voie fondu + tri-cylindre	Moulage	1 mm	$< 15\ \%m$ (7 $\%v$)	25 $\%m$ (11 $\%v$)	$\sim 4 \times 10^{-2}\ S/m$					
GNP	Silicone RTV	Voie solvant (heptane) + ultra son	Moulage	2 mm	9 $\%v/v$	23 $\%v/v$	1 S/m	1,6 MPa	-	-	-	[96]
GE (micro-onde)	Silicone Sylgard 184 ratio 20:1	Voie solvant (hexane) + ultrasons	Enduction	100 – 500 μm	3 $\%m$ (1,4 $\%v$)	15 $\%m$ (7 $\%v$)	40 S/m	1 MPa @ 10%	$< 50\ \%$	15 @ 30 %	-	[97]
GNP réduit ($6 - 8\ nm$ $Ø25\ \mu m$)	Silicone Neukasil A7 (1:1)	Voie solvant (toluène) + ultrasons + tri-cylindre	Enduction (toluène)	275 μm	$< 15\ \%m$ (7 $\%v$)	20 $\%m$ (9 $\%v$)	$R_s = 0{,}1\ k\Omega/sq$ $\sigma = 35\ S/m$	289 kPa @ 10 %	$\sim 180\ \%$	50 000 @ 20 %	$\sigma = 13\ S/m$ @ 37 %	[98]
			Impression (toluène + DBTDL)	50 – 60 μm	$< 15\ \%m$ (7 $\%v$)	20 $\%m$ (9 $\%v$)	$R_s = 139\ k\Omega/sq$	-	-	-	-	
Graphite	Latex	Voie latex + agitation magnétique	Moulage	0,5– 1 mm	7 $\%m$ (3 $\%v$)	10 $\%m$ (4,5 $\%v$)	0,12 S/m	-	-	-	-	[99]
Graphène	Latex	Voie solvant (eau) + agitation magnétique	Moulage	0,5– 1 mm	1,2 $\%m$ (0,5 $\%v$)	3 $\%m$ (1,4 $\%v$)	0,74 S/m	-	-	-	-	
RGO	Caoutchouc naturel	Voie latex	Pressage à chaud	-	0,62 $\%v$	5 $\%v$	1 S/m	-	-	-	-	[100]
						1,78 $\%v$	$2{,}8 \times 10^{-2}\ S/m$	$\sim 21\ MPa$	783 %			
		Voie latex + calandre	Pressage à chaud	-	4,62 $\%v$	5 $\%v$	0,1 S/m	-	-	-	-	
						1,78 $\%v$	$1{,}6 \times 10^{-7}\ S/m$	-	600 %			
GNP ($3{,}56\ nm$)	EPDM	Voie fondu + calandre	Spin coating "maison" (+solvant)	-	18 $\%v$	26,7 $\%v$	$3{,}1 \times 10^{-12}$ S/m	$\sim 33\ MPa$	-	-	-	[101]
						45 $\%v$	2×10^{-5} S/m	-				
GNP	SBR	Voie fondu + calandre	Moulage	2 mm	15 phr (7 $\%v$)	25 phr (11 $\%v$)	$\sim 10^{-5}\ S/m$	7,33 MPa	464 %	-	-	[93]
GE	SBR	Voie fondu + calandre	Moulage	2 mm	20 phr (9 $\%v$)	40 phr (18 $\%v$)	$\sim 10^{-5}\ S/m$	7,85 MPa	419 %			

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Ghislandi *et al* ont incorporé du graphite d'une part et du graphène d'autre part dans une matrice de latex. Dans les mêmes conditions de mélange et de mise en forme, le seuil de percolation est plus faible avec le graphène ($p_c = 1{,}2\ \%mass$) qu'avec le graphite ($p_c = 7\ \%mass$). En ajustant le taux de charges, les auteurs ont pu réaliser des composites de conductivité élevée avec ces deux charges, de l'ordre de $5 \times 10^{-2}\ S/m$ [99]. Dans le même esprit, Das *et al* ont comparé les propriétés électriques de composites à matrice élastomère styrène-butadiène (SBR) chargés en GNP ou en GE. Le seuil de percolation est atteint plus rapidement avec les GNP qu'avec le GE. Le mélange, réalisé en voie fondu ne semble pas permettre d'atteindre des conductivités aussi élevées pour des taux de charges moyens ($25 - 40\ phr$) [93]. La taille de la charge influence comme attendu le seuil de percolation, celui-ci étant atteint à des taux de charges plus faibles pour une particule dont le facteur de forme est plus élevé [84].

Raza *et al* ont choisi de formuler un composite à matrice silicone chargée en GNP. Les auteurs ont effectué les mélanges par voie fondu à l'aide d'un mélangeur tri-cylindre (RM). Ils démontrent que le diamètre des GNP influence directement la conductivité : pour $25\ \%mass$ de GNP de $5\ \mu m$ de diamètre (GNP-5), la conductivité est de $\sim 4 \times 10^{-2} S/m$ alors que pour un GNP de $15\ \mu m$ (GNP-15) de diamètre la conductivité obtenue est significativement plus élevée ($2{,}3\ S/m$), comme indiqué sur la Figure I.3.8 [94].

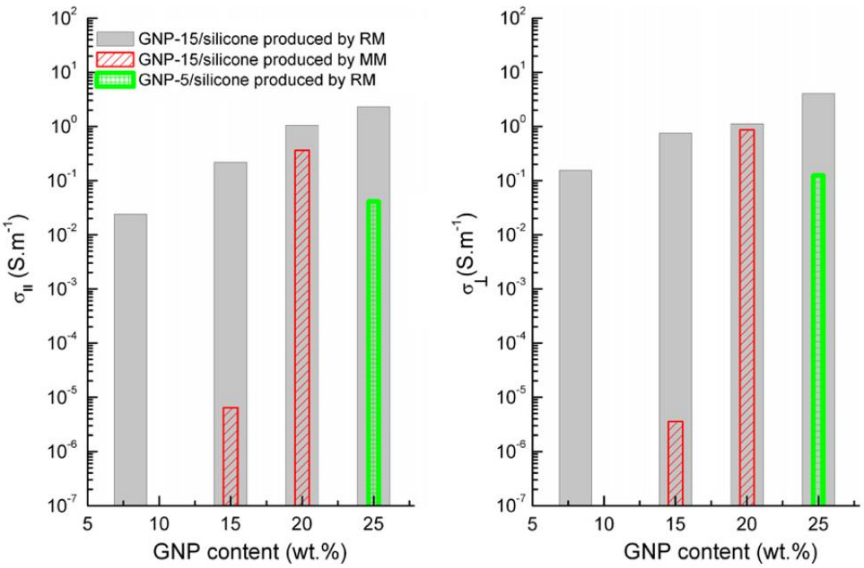
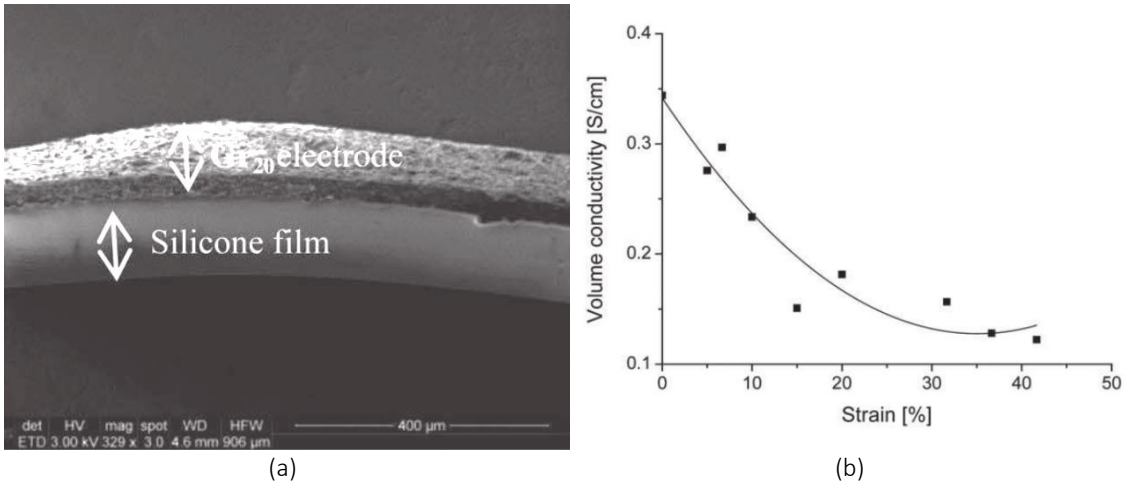


Figure I.3.8 – Conductivités (dans le plan // et perpendiculaire $\perp$) des composites silicones GNP de diamètre 5 et 15 μm, réalisés à l'aide d'un mélangeur tri-cylindre (RM) et mélange mécanique (MM).
Les échantillons ont les dimensions suivantes : $\sim 4 \times 4 \times 1\ mm^3$ [94,102].

Les conductivités les plus élevées répertoriées sont obtenues pour des composites à matrice silicone obtenus par voie solvant. En effet, l'électrode silicone chargée en GNP réduit à

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

20 %$mass$ de Michel *et al* donne une conductivité, très élevée, de 35 S/m [98,103] tandis que l'électrode chargée à 15 %$mass$ en GE de Kujawski *et al* présente une conductivité similaire de 40 S/m [97]. Si cette dernière ne peut pas se déformer à plus de 50 %, l'électrode élaborée par Michel *et al* et nommée « Gr20 » présente des propriétés mécaniques intéressantes, avec un module d'Young faible et une élongation à la rupture d'environ 180 %. De plus, les auteurs ont testé en cyclage un bicouche silicone/électrode –dont une image MEB est donnée en Figure I.3.9 (a)– jusqu'à 50 000 cycles, de 0 à 20 % de déformation, ce qui fait cette étude une des plus complètes sur les composites chargés en GNP. Enfin, cette électrode présente une conductivité faiblement diminuée à 13 S/m à 37 % de déformation, comme indiqué sur la Figure I.3.9 (b). Les auteurs n'ont cependant pas mesuré la conductivité pour des déformations supérieures. Notamment pour 80 % de déformation, valeur à laquelle le caractère conducteur de l'électrode déformable doit être maintenu d'après le cahier des charges.



(a) (b)

Figure I.3.9 – Image au microscope électronique à balayage (MEB) d'un bi-couche silicone/électrode Gr20 (a) et évolution de la conductivité de l'électrode Gr20 en fonction de la déformation (b) [98].

Zhan *et al* ont entrepris de charger en RGO une matrice de caoutchouc naturel. Ils proposent de comparer deux méthodes de mise en forme, l'une obtenue par voie latex, où les particules conductrices se répartissent autour des billes de caoutchouc, et l'autre issue du mélange à la calandre de la matrice et des charges. La morphologie de ces composites est donnée en Figure I.3.10. Les auteurs démontrent qu'une trop bonne dispersion des charges conduit à une augmentation du seuil de percolation et à une conductivité plus faible pour un même taux de charges [100,104]. Malgré cette baisse de conductivité, le composite obtenu par mélange à la calandre présente à 5 %vol une conductivité de 0,1 S/m. Si les composites proposés par Zhan *et al* possèdent des conductivités électriques élevées et des allongements à la rupture intéressants, leurs modules d'Young sont cependant élevés (supérieurs à 20 MPa).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

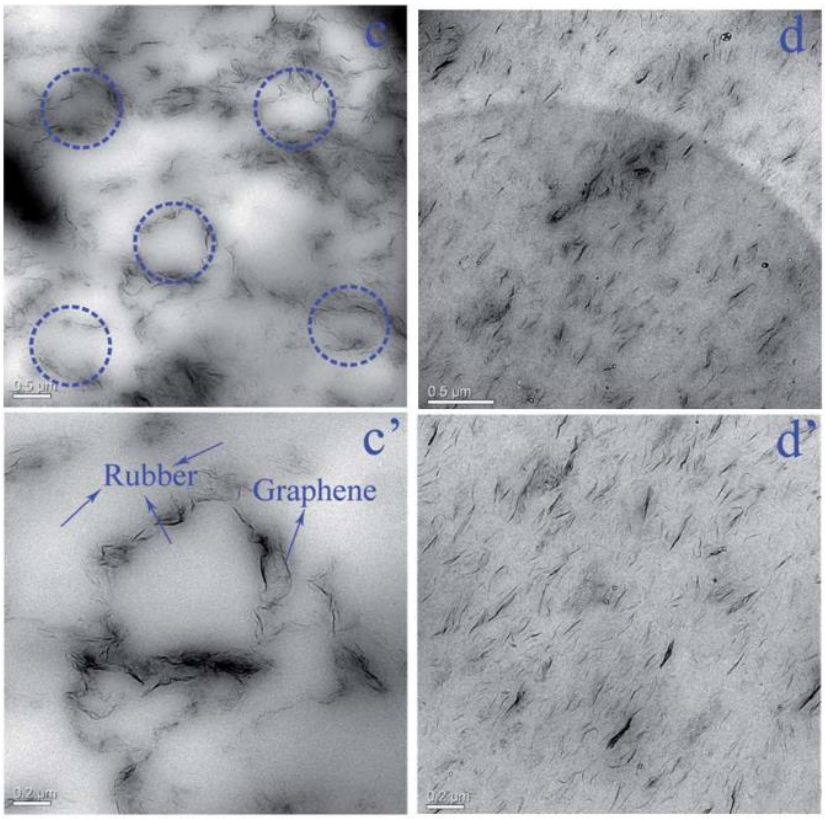


Figure I.3.10 – Images de microscopie électronique à transmission (MET) de composites RGO/latex mis en forme par voie latex (c et c') et au mélangeur tri-cylindre (d et d') [100].

De façon générale, il est difficile de conclure sur une tendance globale des seuils de percolation et des conductivités, les valeurs du seuil de percolation p_c et de fraction volumique de charges introduites p étant assez dispersées. Notons qu'il est possible d'atteindre des conductivités élevées ($> 10^{-3}\ S/m$) notamment pour des composites à base silicone, quelle que soit la méthode de mélange utilisée, même si la voie solvant permet d'atteindre une meilleure dispersion des charges.

I.3.2.3.2 Composites chargés en nanotubes de carbone

Le Tableau I.3.3 suivant présente les propriétés de composites à matrice élastomère chargés en nanotubes de carbones mono-paroi (SWNT) et multi-parois (MWNT). Les exemples de travaux sur ces nanocharges pour l'élaboration d'électrodes déformables sont nombreux, et le choix d'une matrice silicone est particulièrement bien représenté. De la même façon que pour les composites précédents, les grandeurs comparées sont : e l'épaisseur du film, p_c le seuil de percolation obtenu avec un type de charges donné, p le taux de charges d'une formulation dont la conductivité σ (ou une autre propriété électrique) est reportée, Y le module d'Young associé à cette formulation et enfin $\varepsilon_{rupture}$ la déformation à la rupture pour cette formulation. Comme

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

précédemment, un taux de charges p en pourcentage volumique ($\%v$) a été calculé pour les résultats exprimés en pourcentage massique ($\%m$) ou en partie par résine (phr), de façon à pouvoir comparer toutes les valeurs. Les calculs ont été réalisés avec $\rho = 1{,}1\ g/cm^3$ pour la masse volumique de la matrice et $\rho = 2{,}2\ g/cm^3$ pour la masse volumique des charges.

Le mélange des nanotubes de carbone dans la matrice par voie fondu est moins décrit dans la littérature. La voie solvant permet en effet de pré-disperser dans un premier temps les CNT, de les désenchevêtrer de façon à mélanger avec la matrice des charges individualisées. Les moyens utilisés pour assurer une bonne dispersion des charges sont également plus variés que pour le graphite et ses dérivés : les mélangeurs mécaniques (à pales) et mélangeurs planétaires font leur apparition. La voie solvant étant largement utilisée, l'enduction est par conséquent mieux représentée que le moulage. Cependant, les épaisseurs des échantillons ne sont pas significativement plus fines que pour le graphite/GNP, la plupart des échantillons ont des épaisseurs comprises entre plusieurs centaines de micromètre et le millimètre.

Les seuils de percolation sont plus faibles pour les CNT que pour le graphite et ses dérivés GNP. Dans l'ensemble, les taux de charges nécessaires à l'obtention d'une conductivité satisfaisante sont également plus bas et ne dépassent pas 8 $\%vol$, grâce au facteur de forme et à la conductivité élevés des CNT. Le facteur de forme est communément défini comme le rapport de la dimension la plus grande sur la dimension la plus petite d'une charge.

Romasanta *et al* et Chiolerio *et al* ont ajouté des MWNT par voie fondu à une matrice silicone. Les conductivités obtenues soit par mélange à la calandre [30], soit par mélange avec agitateur magnétique [105], sont élevées (de 10^{-2} à $10^{-1}\ S/m$, pour des taux de charges de 3 $\%vol$ et 8 $\%vol$ respectivement). Dans le fondu avec l'utilisation d'une calandre, Das *et al* obtiennent une conductivité similaire de $10^{-2}\ S/m$ pour 10 phr de MWNT NC7000 (Nanocyl) dans une matrice SBR [93].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau I.3.3 – Tableau des propriétés des composites à matrice élastomère chargés en CNT.

Particules	Matrice	Mélange	Mise en forme	e	p_c	p	σ	Y	$\varepsilon_{rupture}$	Cycles testés	Remarque	Réf.
SWNT	Silicone HS-IV	Voie fondu	-	-	$1{,}7\ \%v/v$	-	-	-	-	-	-	[95]
MWNT NC7000 $\emptyset 9{,}5\ nm$ L$1{,}5\ \mu m$	Silicone Sylgard 184 (1:1)	Voie fondu + agitation magnétique + ultrasons	-	-	$< 2\ \%v$	$3\ \%v$	$1 \times 10^{-2}\ S/m$	-	-	-	-	[105]
						$8\ \%v$	$1 \times 10^{-1}\ S/m$					
MWNT	Silicone Rhodorsil	Voie fondu + calandre	Pressage à chaud	-	$< 2\ \%m$ ($0{,}9\ \%v$)	$2\ \%m$ ($0{,}9\ \%v$)	$2 \times 10^{-2}\ S/m$	$0{,}69\ MPa$ @ 100 %	583 %	-	-	[30]
MWNT $\emptyset 60 - 100\ nm$ L$5 - 15\ \mu m$	Silicone Sylgard 184	Voie fondu + mélange mécanique	Moulage	$0{,}3 - 0{,}5\ mm$	$3\ \%m$ ($1{,}4\ \%v$)	$4\ \%m$ ($1{,}8\ \%v$)	$\sim 10^{-6}\ S/m$	-	-	-	-	[106]
		Voie solvant (éther de pétrole) + ultrasons	Moulage	$0{,}3 - 0{,}5\ mm$	-	$4\ \%m$ ($1{,}8\ \%v$)	$< 10^{-11}\ S/m$	-	-	-	-	
		Voie solvant + centrifugation	Moulage	$0{,}2\ mm$	-	$1{,}5\ \%m$ ($0{,}7\ \%v$)	$\sim 10^{-3}\ S/m$	-	-	-	$4 \times 10^{-6}\ S/m$ @ 125 %	
MWNT $\emptyset 10\ nm$ L$10\ \mu m$	Silicone	Voie solvant (éthyle acétate)	-	$600\ \mu m$	$< 1\ \%m$ ($0{,}5\ \%v$)	$5\ \%m$ ($2{,}3\ \%v$)	$9\ S/m$	-	-	-	-	[107]
MWNT NC7000 $\emptyset 9{,}5\ nm$ L$1{,}5\ \mu m$	Silicone Elastosil RT625	Voie solvant (heptane) + LI (1:5) + ultrasons + speedmixer	Enduction	$1\ mm$	-	$1\ \%m$ ($0{,}5\ \%v$)	$10^{-3}\ S/m$	$G' \sim 6 \times 10^4 Pa$	-	-	-	[108]
		Voie solvant + LI (1:1) + ultra son + speedmixer	Enduction	$1\ mm$	-	$4\ \%m$ ($1{,}8\ \%v$)	$2 \times 10^{-1}\ S/m$	$G' \sim 2 \times 10^5 Pa$	-	-	-	
		Voie solvant + LI (1:1) + ultrasons + speedmixer + tri-cylindre	Enduction	$1\ mm$	-	$4\ \%m$ ($1{,}8\ \%v$)	$1{,}5\ S/m$	$G' \sim 10^5 Pa$	-	-	$1{,}3\ S/m$ @ 10 %	
SWNT	Silicone KE-144	Voie solvant + agitation magnétique	Spray	-	-	$5\ \%m$ ($2{,}3\ \%v$)	$R_s \sim 3 \times 10^4 \Omega/sq$	-	-	-	-	[109]
		Voie solvant + IL (BMIM)	Spray	-	-	$2\ \%m$ ($0{,}9\ \%v$)	$R_s = 50\ \Omega/sq$	$1{,}88\ MPa$	$\sim 200\ \%$	-	-	
						$4\ \%m$ ($1{,}8\ \%v$)	$R_s = 50\ \Omega/sq$ $\sigma = 6{,}3 \times 10^3\ S/m$	$4{,}66\ MPa$	$\sim 200\ \%$	20	$1{,}9 \times 10^3\ S/m$ @ 300 %	

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Suite du Tableau I.3.3.

Particules	Matrice	Mélange	Mise en forme	e	p_c	p	σ	Y	$\varepsilon_{rupture}$	Cycles testés	Remarque	Réf.
MWNT $Ø10\ nm$ L$10\ \mu m$	Silicone	Voie solvant	-	-	$< 0{,}1\ \%m$ ($0{,}05\ \%v$)	-	-	-	-	-	-	[110]
MWNT $Ø20-40\ nm$ L$10-30\ \mu m$	Silicone Sylgard 184	Voie solvant (toluène) + agitation magnétique	Enduction /tranfert /tampon	$50\ \mu m$	$< 3\ \%m$ ($1{,}4\ \%v$)	$9\ \%m$ ($4\ \%v$)	$R < 44 \times 10^6\ \Omega$ $\sigma \sim 2{,}7\ S/m$	-	-	30 @ 42,2 %	$R/R_0 \sim 103\ \%$ @ 45 %	[111]
MWNT	Silicone RTV	Voie solvant + chitosane + mélange mécanique	-	$1\ mm$	-	$6\ \%m$ ($2{,}7\ \%v$)	$R = 10^6\ \Omega$	$0{,}55\ MPa$	250 %	-	$R/R_0 \sim 300\ \%$ @ 200 %	[112]
						$11\ \%m$ ($05\ \%v$)	$R = 10^2\ \Omega$	$0{,}95\ MPa$	250 %	100 @ 100 % 100 @ 200 %	$R/R_0 \sim 100\ \%$ @ 200 %	
MWNT	Caoutchouc naturel	Voie solvant (toluène) + ultrasons	Pressage à chaud	-	$< 1\ phr$ ($0{,}5\ \%v$)	$0{,}5\ phr$ ($0{,}2\ \%v$)	$6{,}3 \times 10^{-12}\ S/m$	$3\ kPa$[b]	-	-	-	[113]
						$1\ phr$ ($0{,}5\ \%v$)	$6{,}3 \times 10^{-9}\ S/m$	$3\ kPa$[b]	550 %			
						$2\ phr$ ($0{,}9\ \%v$)	$7{,}9 \times 10^{-6}\ S/m$	-	450 %			
						$3\ phr$ ($1{,}4\ \%v$)	$10^{-3}\ S/m$	$4{,}5\ kPa$[b]	250 %			
						$5\ phr$ ($2{,}3\ \%v$)	$6{,}2 \times 10^{-2}\ S/m$	$6\ kPa$[b]	240 %			
						$10\ phr$ ($4{,}5\ \%v$)	$1\ S/m$	$15\ kPa$[b]	150 %			
MWNT NC7000 $Ø9{,}5\ nm$ L$1{,}5\ \mu m$	Latex	Voie latex + calandre	-	$2\ mm$	$3{,}1\ phr$ ($1{,}4\ \%v$)	$5\ phr$ ($2{,}3\ \%v$)	$\sim 10^{-7}\ S/m$	-	-	-	-	[114]
	Caoutchouc naturel	Voie fondu + calandre	-	$2\ mm$	$1{,}12\ phr$ ($0{,}5\ \%v$)	$5\ phr$ ($2{,}3\ \%v$)	$\sim 10^{-6}\ S/m$					
MWNT	PP Latex	Voie solvant (eau) + agitation magnétique	Moulage	$0{,}5-1\ mm$	$0{,}3\ \%m$ ($0{,}1\ \%v$)	$1\ \%m$ ($0{,}5\ \%v$)	$1{,}48\ S/m$	-	-	-	-	[99]
SWNT	Polyimide	Polymérisation in situ	Enduction	-	$< 0{,}05\ \%m$ ($0{,}02\ \%v$)	$0{,}5\ \%m$ ($0{,}2\ \%v$)	$\sim 5 \times 10^{-3}\ S/m$	$3{,}5\ GPa$	-	-	-	[115]
MWNT NC7000 $Ø9{,}5\ nm$ L$1{,}5\ \mu m$	SBR	Voie fondu + calandre	Moulage	$2\ mm$	$5\ phr$ ($2{,}3\ \%v$)	$10\ phr$ ($4{,}5\ \%v$)	$10^{-2}\ S/m$	$5{,}27\ MPa$	327 %	-	-	[93]
MWNT $Ø8-15\ nm$ L$50\mu m$	MWNT grafted CTPE (1,4 %m)	Voie solvant	Pressage à chaud	-	$< 1\ \%m$ ($0{,}9\ \%v$)	$7{,}4\ \%m$ ($3{,}4\ \%v$)	$10\ S/m$	$9{,}6\ MPa$ @ rupture	330 %	-	-	[116]
SWNT long	Elastomère fluoré	Voie solvant + broyage à jet	Enduction	$40\ \mu m$	-	$10\ \%m$ ($4{,}5\ \%v$)	$3 \times 10^3 S/m$	$\sim 9\ MPa$ @ 10 %	-	4 500 @ 10 %	$R/R_0 \sim 20\ \%$ @ 10 %	[117]

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Huang & Terentjev ont étudié la conductivité de composites à matrice silicone Sylgard 184 (Dow Corning) chargées en nanotubes de carbone multi-parois de Nanostructured & Amorphous Materials (notés MW sur la Figure I.3.11 (a)), de 60 à 100 nm de diamètre et de 5 à 15 μm de long [106]. Plusieurs techniques de mélange ont été investies : la sonde à ultrasons par voie solvant (éther de pétrole) et le mélange mécanique (mélangeur à pale Ika Labortechnik) par voie fondu [118], ainsi que l'ajout d'un surfactant (PSi). Ces méthodes sont respectivement indiquées par les lettres *u*, *m* et Psi dans la Figure I.3.11 (a). Les auteurs mettent en évidence le lien entre le niveau de dispersion des MWNT et la conductivité. Ainsi, pour un même taux de charge de 4 $\%mass$, la conductivité est meilleure pour le composite mis en forme par voie fondu que pour le composite mis en forme par voie solvant. Ici, une trop bonne dispersion empêche les MWNT de créer un réseau. Pour conserver une morphologie qui contienne des agrégats de MWNT tout en utilisant la voie solvant, les auteurs ont réalisé un composite par centrifugation. Celui-ci présente une bonne conductivité ($\sim 10^{-3}\ S/m$) pour un taux de charge moins élevé de 1,5 $\%mass$. De plus, ce composite conserve une conductivité constante jusqu'à 27,5 % de déformation et présente une conductivité diminuée à $4 \times 10^{-6}\ S/m$ à 125 % de déformation, comme présenté sur la Figure I.3.11 (b).

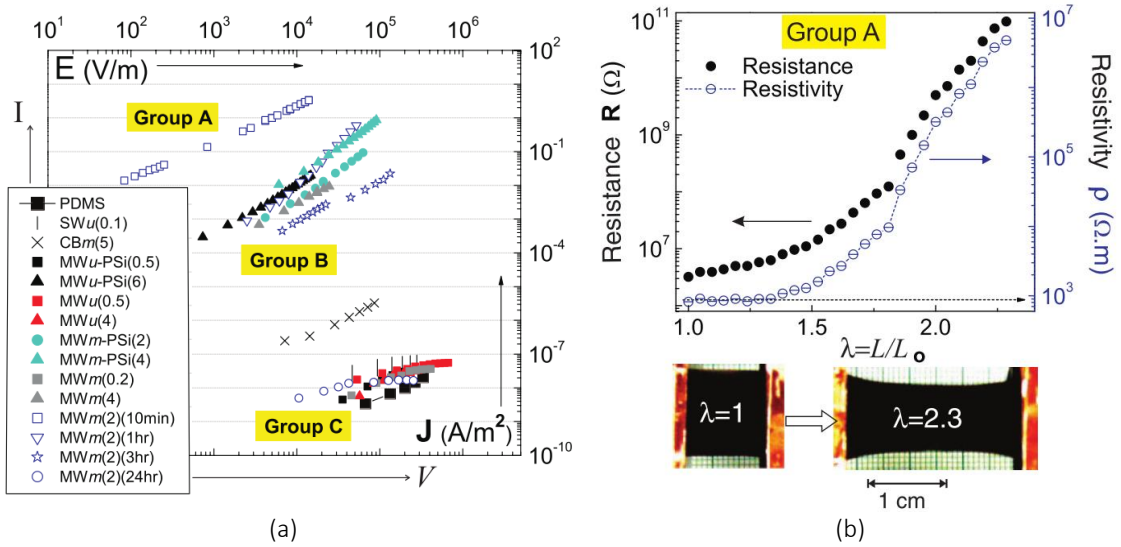


Figure I.3.11 –Courbes courant-tension en échelle logarithmique des composites de l'étude de Huang *et al* [106] (a). Résistance et résistivité en fonction de la déformation du composite chargé à 1,5 $\%mass$ et mis en forme par centrifugation. Des photographies de l'échantillon sont également données [106] (b).

En 2017, Hassouneh *et al* ont investi l'influence de liquide ionique (IL pour *Ionic Liquid*) comme aide à la dispersion de MWNT NC7000 dans une matrice silicone Elastosil RT 625 [108]. L'ajout de IL au solvant dans un ratio 1:5 permet d'obtenir un composite conducteur ($10^{-3}\ S/m$) à 1 $\%mass$ de MWNT alors que pour le même taux de charges sans IL le composite est isolant ($10^{-8}\ S/m$), comme indiqué sur la Figure I.3.12 (a). Les auteurs

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

soulignent également l'influence du mélangeur tri-cylindre sur la dispersion (Figure I.3.12 (b)), qui permet d'obtenir 1,5 S/m contre 2×10^{-2} S/m à 4 $\%mass$ de MWNT et un ratio solvant/IL de 1:1. Ce composite, le plus conducteur de l'étude, conserve une conductivité élevée de 1,3 S/m à 10 % de déformation.

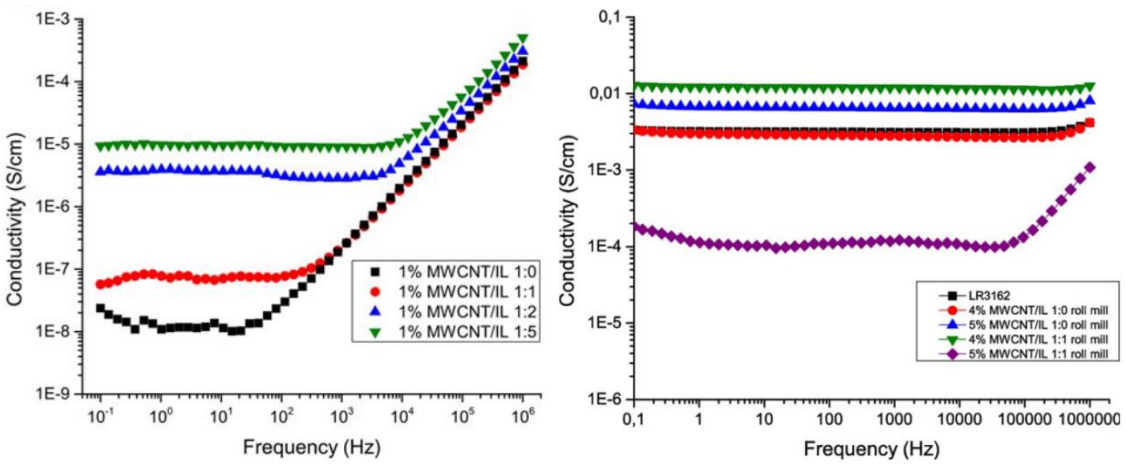


Figure I.3.12 – Mesures de conductivité sous courant alternatif des composites chargés à 1 $\%mass$ de MWNT contenant un ratio de IL allant de 1:0 à 1:5 [108] (a). Mesures de conductivité sous courant alternatif des composites chargés à 4 et 5 $\%mass$ de MWNT mélangé au tri-cylindre et contenant un ratio de 1:0 et 1:1 de IL [108] (b).

Kim *et al* ont également eu recours à un liquide ionique, le butyle méthyle imidazole (BMIM) pour mieux disperser des SWNT dans une matrice silicone [109]. Par voie solvant et pour 4 $\%mass$ de nanotubes, la conductivité est exceptionnellement élevée avec $6{,}3 \times 10^3$ S/m. Il est à noter que cette valeur résulte de la conversion en conductivité de la résistance surfacique de l'échantillon, certes très faible de 50 Ω/sq mais qui ne correspond pas à une vraie mesure de conductivité volumique. L'exception est conservée jusqu'au bout car cette électrode présente à 300 % de déformation une résistance surfacique de 320 Ω/sq soit $1{,}9 \times 10^3$ S/m selon les auteurs, qui se stabilise à $1{,}8 \times 10^3$ S/m après 20 cycles de 0 à 300% de déformation. Le comportement des IL sous champ électrique n'est cependant pas connu.

Ata *et al* ont étudié l'influence de la longueur des SWNT sur la conductivité de composites à matrice élastomère fluoré (Daiel-G912, Daikin) [117]. Ils ont eux-mêmes synthétisé des SWNT d'une longueur de l'ordre du millimètre, noté SG-SWNT pour *Super Growth* SWNT. Les SG-SWNT croissent sur un substrat en formant une « forêt » qu'il est possible de bien disperser dans du méthylisobutylcétone (MIBK) à l'aide d'un broyeur à jet. Dans les mêmes conditions de mélange, les auteurs ont également réalisé des composites avec différents CNT commerciaux, indiqués en bleu sur la Figure I.3.13 (a). L'influence d'un liquide ionique et l'utilisation d'une sonde à ultrasons (pour diminuer la taille des SG-SWNT, également

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

mentionnée par Ramasubramaniam *et al* [119]) sur la conductivité ont été analysées. Les conductivités obtenues avec les SG-SWNT sont indiquées en rouge sur la Figure I.3.13 (a). Pour un même taux de charges (10 $\%mass$), la conductivité la plus élevée est obtenue avec l'aide d'un IL. Les SG-SWNT seuls donnent une conductivité très proche et remarquablement élevée de $3 \times 10^3\ S/m$, du même ordre de grandeur que pour les SWNT de Kim *et al*. Dans l'ensemble, les conductivités obtenues restent très élevées car elles sont toutes de l'ordre de $1\ S/m$, bien que les charges commerciales présentent de plus faibles conductivités. Les très bonnes propriétés électriques des composites SG-SWNT sont attribuées à la longueur des nanotubes, qui permet de créer un réseau « fibreux » qui n'existe pas pour le composite contenant des SWNT plus courts ($100\ nm$ à $1\ \mu m$ de long), comme indiqué sur la Figure I.3.13 (b). De plus, cette structure « mousseuse » permet de conserver un ratio R/R_0~20 % faible après 100 cycles de 0 à 20 % de déformation alors que le ratio R/R_0~800 % est très élevé pour les SWNT courts.

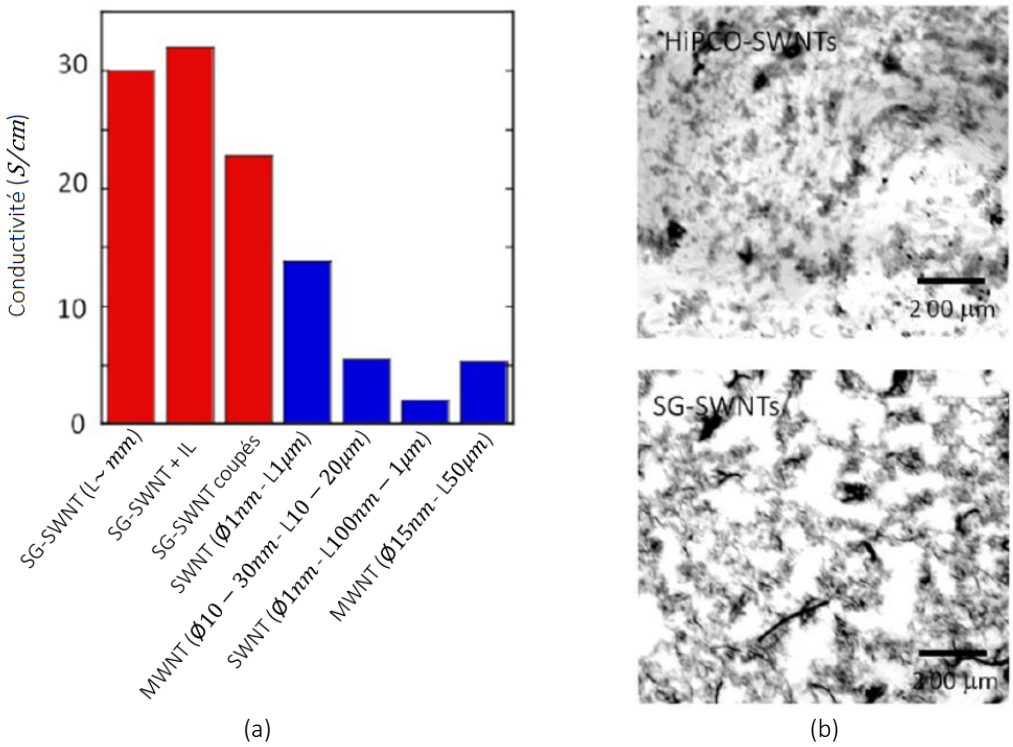


Figure I.3.13 – Conductivité de composites à matrice élastomère fluorée chargés avec différents CNT. Les barres rouges font références aux SG-SWNT tandis que les barres bleues font références à différents CNT commerciaux [117] (a). Morphologie au microscope optique des composites contenant 1 $\%mass$ de SWNT "courts" en haut et 1 $\%mass$ de SG-SWNT en bas [117] (b).

Les caoutchoucs naturels ou de synthèse représentent la deuxième grande famille de matrice élastomère après les silicones pour la fabrication d'électrodes déformables chargées en CNT. Ainsi, Nakaramontri *et al* ont introduit des MWNT (NC7000 de Nanocyl) dans deux matrices différentes de caoutchouc naturel [114]. Deux méthodes de dispersion sont comparées, par voie

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

latex (voie aqueuse) et par voie fondu, avec en plus une étape de calandrage. Pour un taux de charges de $5\,phr$, les conductivités sont de $\sim 10^{-7}$ et $\sim 10^{-6} S/m$ respectivement. Ces conductivité sont faibles comparées à celle obtenues par Bokobza *et al* ($6{,}2 \times 10^{-2}\ S/m$) pour le même taux de charges mais avec une dispersion dans du toluène à l'aide d'une sonde ultrasons, plus adapté à la dispersion de CNT [113].

◆ ◆ ◆

Le domaine des électrodes souples voire déformables comporte de nombreuses études pour lesquelles les auteurs ont fait le choix de formuler des composites à matrice élastomère chargée en particules conductrices à base de carbone. Les matrices majoritairement étudiées sont le silicone et les caoutchoucs (naturels ou de synthèse). Deux principales méthodes de dispersion des charges dans la matrice se distinguent : la voie solvant et la voie fondu. La voie latex est l'équivalent de la voie solvant pour les latex de caoutchoucs naturels, où le solvant privilégié est l'eau. Les appareils majoritairement utilisés pour assurer la dispersion des charges sont les mélangeurs à rouleaux (calandre à deux rouleaux et mélangeur tri-cylindre) pour les dispersions en voie fondu, les sondes à ultrasons et l'agitation magnétique pour les dispersions en voie solvant. Les échantillons sont principalement mis en forme par enduction ou par moulage. L'usage du pressage à chaud est également fréquent. Les épaisseurs obtenues sont de l'ordre du millimètre, leur optimisation n'est donc pas un paramètre investi. Comme attendu, les seuils de percolation (p_c) sont plus faibles pour les nanotubes de carbone (SWNT et MWNT) que pour le graphite et ses dérivés nanométriques, de par leur facteur de forme et leur conductivité intrinsèque plus élevés. Les conductivités électriques (σ) obtenues varient drastiquement en fonction du taux de charges (p), mais également en fonction de la méthode de dispersion, et de la qualité des charges elles-mêmes (dimension, pureté). En ce qui concerne la qualité de la dispersion, de nombreux travaux démontrent qu'une bonne dispersion permet d'augmenter la conductivité, notamment en passant par la voie solvant. A l'inverse, d'autres auteurs démontrent qu'une mauvaise dispersion obtenue pour un temps de mélangeage court permet d'obtenir une meilleure conductivité, assurée par la présence d'agrégats de charges.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

I.3.3 Autres électrodes déformables

I.3.3.1 Polymères conducteurs

Les polymères conducteurs doivent leurs propriétés électriques grâces aux porteurs de charges libres (électrons ou trous) le long de leur chaîne. En effet, ils possèdent des liaisons π conjuguées et peuvent également être dopés (soit par réactions d'oxydo-réduction, soit par réactions acido-basiques) : autrement dit ce sont des « sels » qui contiennent des chaînes chargées et des contre-ions [120,121]. La Figure I.3.14 présente la structure de plusieurs polymères conducteurs [121].

Watanabe *et al* ont déposé (méthode *in situ*) sur un film polyuréthane PU étiré à 35 % une couche de polypyrrole PPy conduisant à la création de corrugations une fois le film PU relâché, le module du PPy étant plus élevé [66]. La résistance de l'électrode ainsi formée reste quasiment constante sur une plage de 0 à 50 % de déformation. Wang *et al* ont développé un mélange de poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) ou PEDOT :PSS avec un additif ionique pour assurer la déformabilité (STEC), le PEDOT :PSS ayant une élongation à la rupture de seulement 5 % [122]. Les mélanges atteignent jusqu'à $3 \times 10^5\ S/m$ avec 70 $\%mass$ de STEC et conservent une conductivité supérieure à $1 \times 10^1\ S/m$ jusqu'à 800 % de déformation.

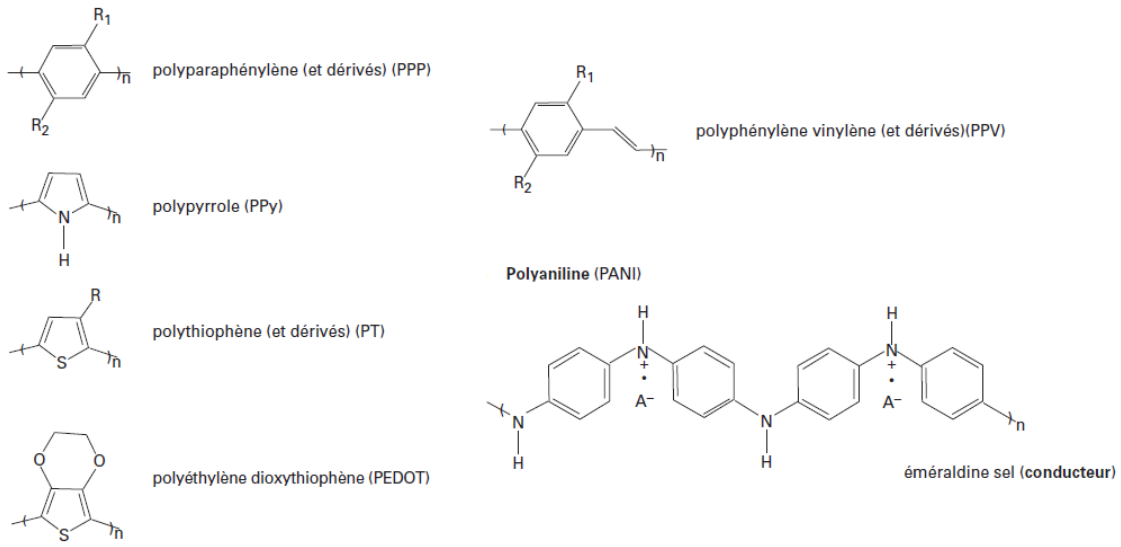


Figure I.3.14 – Exemples de structure de polymères conducteurs [121].

Cependant, l'ajout d'additifs pourrait perturber la stabilité du système électrode/couche active sur le long terme. De plus, la plage de température d'utilisation des polymères conducteurs est réduite [11]. Enfin à notre connaissance, en dehors de nanofibres de polyaniline PANI [123],

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

les polymères conducteurs n'ont pas été utilisés comme électrodes sur une couche DE, en raison de leur instabilité chimique avec l'air, et de leur module d'Young élevé.

I.3.3.2 Métal liquide

Le Galinstan est un alliage eutectique commercial de gallium, d'indium et d'étain, liquide à température ambiante. Il est surtout utilisé pour des circuits souples de petite taille, notamment pour les capteurs microfluidiques [124] et pour l'électronique souple [125,126]. De façon générale, la mise en forme de tels objets se fait en encapsulant le métal liquide dans une matrice élastomère suivant plusieurs étapes comme montré sur la Figure I.3.15 (c) [126–128], ou en remplissant des micro canaux comme indiqué Figure I.3.15 (a). La fluidité du Galinstan étant un atout pour le développement des systèmes EAP, Liu *et al* ont déposé directement de part et d'autre d'un film polyacrylate VHB 4905 pré-étiré à 300 % des électrodes, comme illustré sur la Figure I.3.15 (b) [129]. Ces électrodes permettent une actuation quasi maximale de la couche DE (7 000 %) et ont la particularité de pouvoir se recombiner lorsque la membrane se relaxe et que les « gouttes » à la surface sont trop éloignées. Enfin, Ladd *et al* ont même développé une méthode d'impression 3D d'un réseau de Galinstan [130]. L'inconvénient principal réside dans la difficulté de réaliser des « stacks » ou DEG empilés [129].

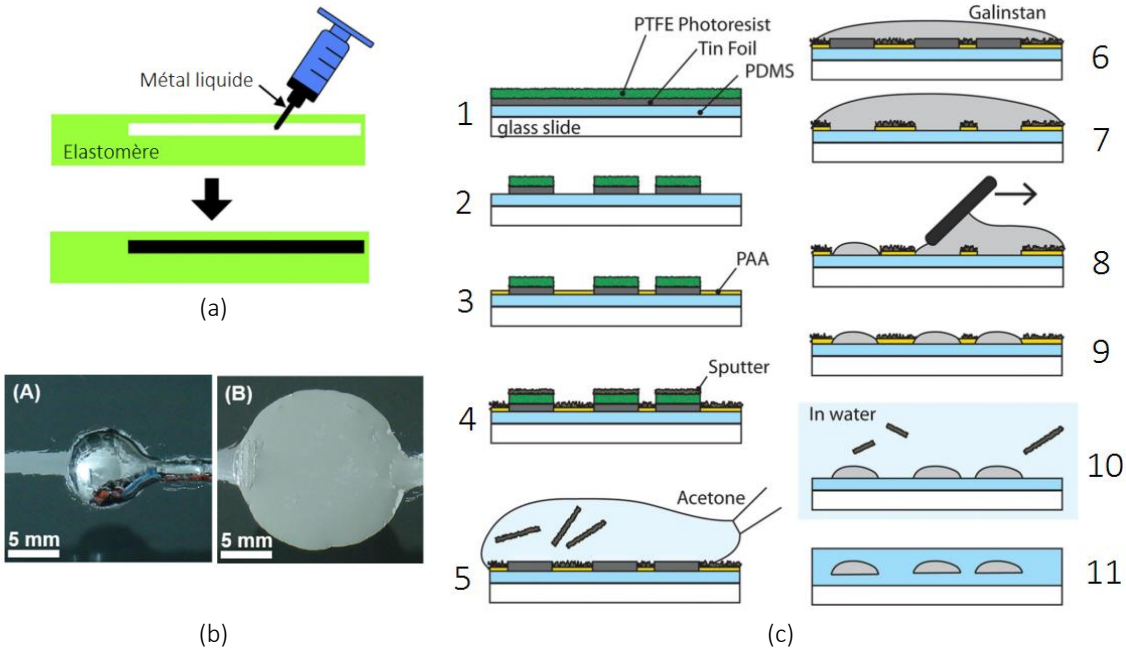


Figure I.3.15 – Exemples d'utilisation de métal liquide pour des électrodes déformables.(a) Schéma générale du remplissage de micro canaux par du métal liquide [84]. (b) Photographie de film VHB recouvert d'électrodes en Galinstan [129].(c) Méthode d'encapsulation en 11 étapes de motifs en Galinstan [126].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

I.3.3.3 Implantation ionique

L'implantation de nano clusters métalliques sous la surface de la couche active a été étudiée par Rosset *et al* [131–133]. La Figure I.3.16 schématise le principe général de mise en forme d'une telle électrode [5]. Deux méthodes sont à disposition : l'implantation FCVA (*Filtered cathodic vacuum arc*) et l'implantation SCBI (*Supersonic cluster beam implantation*). La première donne une résistance surfacique d'environ 1 $k\Omega/sq$ pour une déformation maximale de 175 % tandis que la deuxième permet d'atteindre une résistance surfacique faible de l'ordre de 100 Ω/sq pour une déformation maximale de 100 %. Ces méthodes prometteuses sont cependant coûteuses et ne permettent pas de mettre en forme de grandes surfaces.

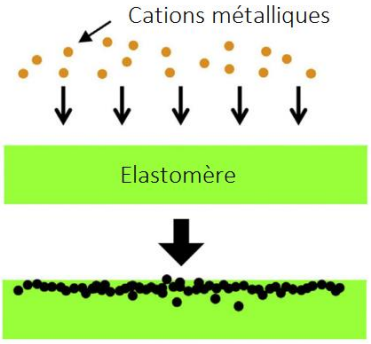


Figure I.3.16 – Schéma du principe de l'implantation ionique [5].

I.3.3.4 Textiles conducteurs

Les textiles conducteurs forment une famille supplémentaire de matériaux pouvant faire office d'électrodes souples voire déformables (jusqu'à 120 %) bien qu'ils ne soient pas adaptés aux systèmes de récupération d'énergie fondés sur une structure de type condensateur (formation de pores entre les fibres lors de l'élongation). L'obtention de textiles conducteurs se fait à partir d'un textile pré-étiré ou non qui est ensuite plongé dans une solution comportant soit des nanoparticules conductrices (nanotubes de carbone) soit dans un bain contenant un mélange de polymère conducteur et d'un solvant [134–137]. Dans les deux cas, la conductivité est assurée par le contact entre les particules (nanotubes ou particules de polymère conducteur) [134]. Yue *et al* ont également développé une technique de synthèse électrochimique pour recouvrir un textile de PPy dont les propriétés électriques passent de 105 Ω/sq à 1645 Ω/sq après 1000 cycles à 50 % de déformation [135].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

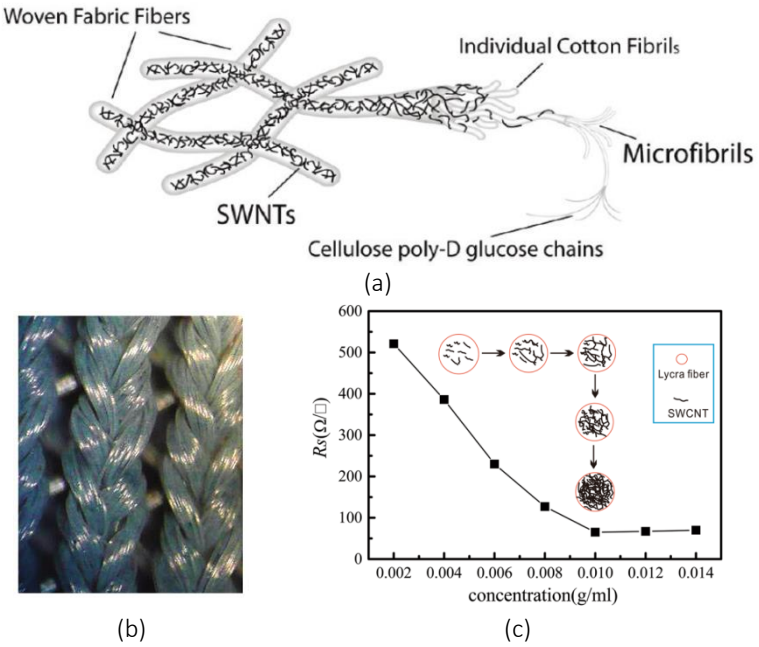


Figure I.3.17 – Exemples de textiles conducteurs. (a) Schéma d'un textile coton/SWNT [136], (b) micrographies optiques d'un Spandex/PEDOT:PSS [134] et (c) courbe de percolation d'un Lycra/SWNT [137].

I.3.4 Tolérance aux défauts : self-clearing ou auto-réparation

La principale source de défaillance d'un système électroactif EAP, déjà mentionnée à plusieurs reprises est la rupture diélectrique ou claquage diélectrique, résultant d'un champ électrique trop important dans l'élastomère diélectrique DE. En effet, bien que le champ électrique soit théoriquement appliqué de façon homogène grâce aux électrodes, des défauts ou la présence de charges (SiO_x ou autre) dans la couche DE, mais également des défauts au niveau des électrodes peuvent entrainer l'augmentation locale du champ électrique. Lorsqu'un claquage a lieu, un courant traverse ainsi la couche DE de part en part, dont la conséquence peut être l'établissement d'un chemin conducteur permanent reliant les deux électrodes et court-circuitant ainsi le système EAP. Ce chemin conducteur peut être lié à la migration de particules conductrices provenant des électrodes ou à l'ionisation d'atomes de la membrane diélectrique (carbonisation ou graphitisation). L'autre conséquence d'un claquage est la création d'un trou dans la couche DE qui représente une potentielle amorce de rupture mécanique.

Il convient de donner la différence entre le *self-healing* (ici traduit par auto-cicatrisation) et le *sefl-clearing* (traduit par auto-réparation). En effet, l'auto-cicatrisation permet de reformer le matériau détérioré tandis que l'auto-réparation est un phénomène qui permet d'isoler un défaut du reste du système. L'auto-cicatrisation sera donc un phénomène associé principalement à la couche active tandis que l'auto-réparation sera principalement attribuée aux électrodes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Afin de prévenir un arrêt prématuré des composants contenant des condensateurs, le monde industriel utilise des électrodes très fines en métal qui se vaporisent à l'endroit du claquage [138,139]. L'absence d'électrode autour du défaut du diélectrique l'isole électriquement, et permet ainsi au condensateur de supporter un certain nombre de claquages au cours de son temps d'utilisation. L'isolation d'un défaut créé par un claquage illustré en Figure I.3.18, nommé *self-clearing* en anglais et traduit par auto-réparation en français est indispensable à reproduire pour l'industrialisation de systèmes EAP.

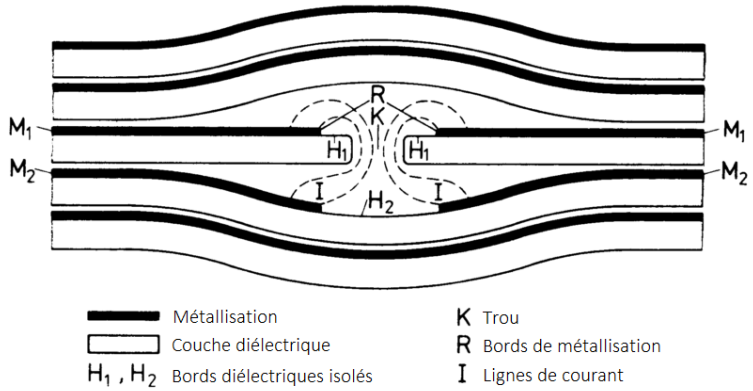


Figure I.3.18 – Principe d'auto-réparation d'électrodes fines en métal [138].

Le phénomène d'auto-réparation sur des électrodes en argent déposées par ELD (*Electroless Deposition* ou dépôt auto-catalytique) a été observé par Lau *et al* [59] ainsi que Low *et al* [65]. Dans les deux cas, des trous provoqués par l'évaporation de la couche métallique ainsi que l'oxydation locale de l'électrode étaient visibles.

Les électrodes en métal liquide déposées de part et d'autre d'un film polyacrylate VHB 4905 par Liu *et al* présentent une capacité d'auto-réparation, mais d'un point de vue mécanique (recombinaison) par opposition aux électrodes fines en métal conventionnel qui se craquèlent pendant la déformation [129]. Les auteurs n'ont pas étudié le comportement d'un tel sandwich après un claquage diélectrique.

Yuan *et al* ont reporté les premiers la capacité d'auto-réparation d'électrodes composées de SWNT (P3-SWNT de Carbon Solution) déposées par spray sur un film polyacrylate VHB 4905 étiré au préalable [80,140]. Le comportement de deux types d'électrodes (les SWNT seuls et de la graisse de carbone) est comparé après avoir inséré une aiguille en bois dans le sandwich électrode/DE/électrode, ce qui constitue un défaut à partir duquel un claquage diélectrique aura lieu. Sous 4 kV, les auteurs montrent que le sandwich avec les électrodes en SWNT est capable de se déformer alors que celui avec les électrodes en graisse de carbone ne s'actionne pas. L'expérience est illustrée en Figure I.3.19.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

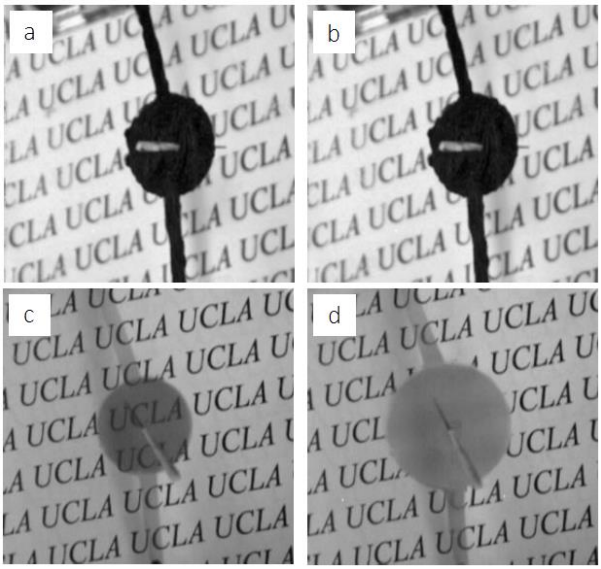


Figure I.3.19 – Démonstration de tolérance aux défauts avec une aiguille en bois plantée dans un actuateur dont les électrodes sont en graisse de carbone (a et b) et en SWNT (c et d) [80].

Les auteurs mettent également en évidence l'existence de l'évaporation des SWNT lorsque le sandwich subit un claquage diélectrique sans aiguille (à 7,5 kV et après 2,5 s). En effet, une zone de 4 mm de diamètre autour du trou induit par le claquage (de 300 μm de diamètre) est dégradée : les SWNT se répartissent en ilots ce qui augmente drastiquement la résistance surfacique et isole électriquement la zone. Stoyanov *et al* ont également observé l'auto-réparation d'un actuateur dont les électrodes sont des SWNT déposés par spray et la couche active est un film silicone [47]. Le sandwich est testé en actuation sur plusieurs paliers de tension sur un total de 85 000 cycles. Plusieurs claquages ont lieu, qui conduisent tous à une auto-réparation, c'est-à-dire à la création d'une zone autour du défaut dans l'électrode qui ne conduit plus, comme illustré sur la Figure I.3.20.

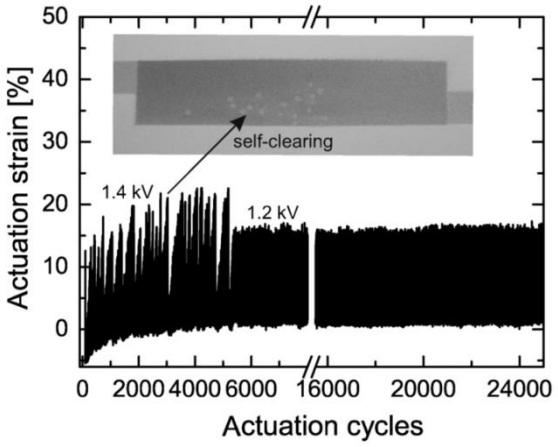


Figure I.3.20 – Test de cyclage et d'auto-réparation sur un actuateur plan (fréquence de 2 Hz) [47].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Michel *et al* ont développé une électrode composite à matrice silicone « fait maison » dans laquelle ont été introduits par voie solvant des RGO à hauteur de 20 $\%mass$ (nommée Gr20), déjà mentionnée au paragraphe I.3.2.3.1. Une fois déposées et réticulées de part et d'autre d'une membrane silicone de 55 μm d'épaisseur, les électrodes ont montré une aptitude à s'auto-réparer : après plusieurs claquages à des tensions différentes, le sandwich électrode/DE/électrode retrouve sa capacité d'actuation, sans diminution au fur et à mesure des claquages [98,103]. Un exemple est donné en Figure I.3.21. Il est à noter que l'effet d'auto-réparation n'a pas été observé ni sur des électrodes non réticulées, ni sur des électrodes en noir de carbone. Des analyses EDX réalisées sur la surface de l'électrode réticulée après un claquage montrent une quantité d'atomes d'oxygène plus élevée et une quantité d'atomes de carbone diminuée par rapport à la surface d'une électrode intacte. Les auteurs supposent ainsi que l'étincelle produite par le claquage de la couche active entraine une oxydation du silicone en silice, à la fois dans la couche active et dans l'électrode, rendant localement la zone inactive. Cette étude pointe l'intérêt de l'utilisation du silicone d'un point de vue d'auto-réparation après un claquage diélectrique, que ce soit pour la couche active ou en tant que matrice pour les électrodes.

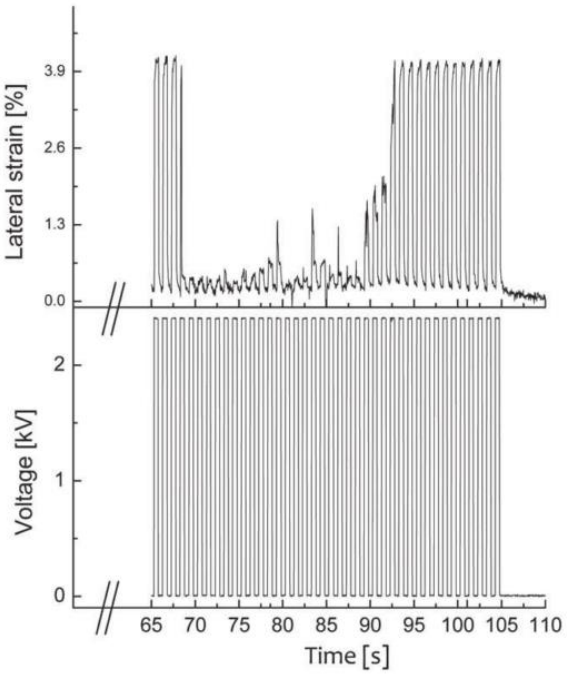


Figure I.3.21 – Auto-réparation d'un actuateur dont les électrodes sont des composites Gr20 (fréquence de 10 Hz à 2 400 V) [98].

Dans la perspective de l'industrialisation de systèmes EAP, l'auto-réparation est donc indispensable. Elle peut également prendre la forme ou s'accompagner de la segmentation des électrodes par l'utilisation de motifs, de façon à créer des zones conductrices indépendantes liées entre elles par des fusibles [141].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

◆ ◆ ◆

En conclusion sur l'état de l'art des électrodes déformables pour les systèmes EAP, rappelons que de nombreuses pistes ont été explorées, dont les principaux atouts et faiblesses sont résumées dans le Tableau I.3.4.

Tableau I.3.4 – Résumé des caractéristiques des électrodes déformables.

Type d'électrode	Points forts	Points faibles	Possibilité de mettre en forme de grandes surfaces
Graisse de carbone	• Robustesse	• Epaisseur homogène • Huile non réticulée	Oui
Poudres seules	• Facilité de mise en forme • Pas de contrainte sur la couche active	• Adhérence faible	Oui
Electrodes fines en métal	• Faible épaisseur • Conductivité élevée • Possibilité de créer des motifs • Possibilité d'auto réparation	• Faible déformation • Module d'Young élevé • Coût	Non
Electrodes corruguées et hors plan	• Augmente la plage de déformation	• Déformation uniaxiale pour les corrugations	Non si dépôt métal
Polymères conducteurs	• Conductivité élevé • Performance si additifs	• Module élevé • Migration d'éléments possible si additifs • Faible plage de température	Oui
Composites DE/charges métalliques	• Faible résistance surfacique et grandes déformations avec nanofils	• Rigidité avec particules microniques • Coût	Oui
Composites DE/charges carbonées	• Possibilité d'obtenir des propriétés électriques (optimisation la dispersion des charges et du seuil de percolation) • Possibilité de créer des motifs • Possibilité d'auto-réparation	• Compromis entre conductivité et rigidité mécanique	Oui
Métal liquide	• Conductivité élevée • Pas de contrainte sur la couche active • Possibilité de recombinaison	• Coût	Non
Implantation ionique	• Faible résistance surfacique • Grandes déformations	• Coût	Non
Textiles conducteurs	• Propriétés électriques satisfaisantes	• Epaisseur élevée et non homogène • Non adaptés aux EAP	Oui

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

I.4 Prototypes de récupérateurs d'énergie EAP

Un « sandwich » électrode/DE/électrode peut former un actuateur, un capteur ou bien un générateur (DEG). Dans le domaine de la conversion d'énergie, les DEG trouvent notamment leur place pour les grandes déformations et pour des fréquences faibles, là où les systèmes piézoélectriques ne sont pas adaptés. La Figure I.4.1 illustre de façon schématique les différentes composantes d'un dispositif de récupération d'énergie DEG, qui pointe l'importance du système de contrôle, outre les matériaux constitutifs [142]. Dans leur publication ayant vocation à définir des normes pour les DEG, Graf *et al* montrent que différents cycles de fonctionnement sont possibles : à charge constante, tension constante ou champ électrique constant [142], dans les limites des propriétés des matériaux. Le coût et la complexité de l'électronique à fort champ a tendance à favoriser les cycles à charge constante [15].

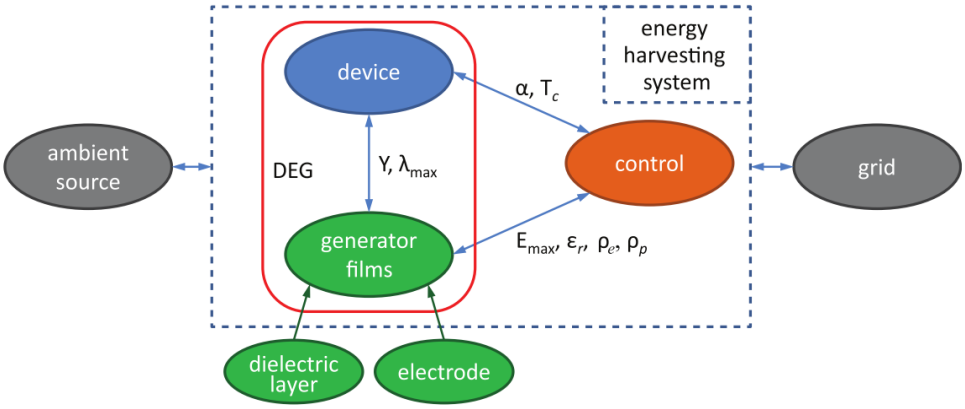


Figure I.4.1 – Schématisation d'un système de conversion d'énergie DEG [142].

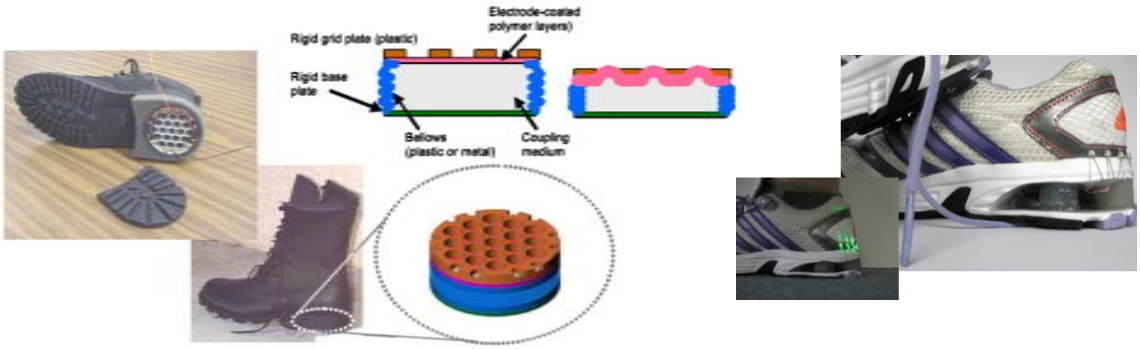
Alors que les prototypes d'actuateurs et de capteurs sont abondants, les prototypes concrets de conversion d'énergie basés sur les EAP sont moins nombreux. Nous proposons ici de les classer en deux familles suivant la provenance des mouvements à convertir, ceux du corps humain et ceux des vagues.

I.4.1 Prototypes de conversion des mouvements du corps humain

Développés en tant que muscles artificiels, les EAP sont historiquement liés au corps humain. Dans une configuration d'actuateur, le sandwich électrode/DE/électrode se transforme en doigt ou cristallin artificiels [143,144]. En configuration de capteur, il devient par exemple un outil médical pour s'assurer de la bonne respiration néonatale [145]. En ce qui concerne les applications DEG, les chercheurs se sont penchés sur un mouvement de grande amplitude répétitif et régulier que l'humain peut effectuer : la marche. De plus, une personne adulte a un

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

pas d'une fréquence d'environ 1 Hz. Aussi, les dispositifs répertoriés dans la littérature, nommés BEH (*Body Energy Harvesting*) se situent au niveau du pied ou du genou.



(a) (b)

Figure I.4.2 – Prototypes de semelles DEG.
(a) DEG intégré dans le talon d'une botte militaire par SRI International [146,147].
(b) DEG intégré dans la semelle d'une basket [148,149].

Pelrine *et al* sont les premiers à avoir proposé d'utiliser un DEG dans la semelle d'une chaussure [150]. Ce concept premièrement développé à des fins militaires a été repris depuis pour des baskets, comme illustré sur la Figure I.4.2. Le matériau diélectrique vraisemblablement utilisé dans les deux prototypes est un élastomère acrylique, le VHB 4910 de 3M. Le dispositif implanté dans la semelle des baskets utilise un gel pour transmettre la pression du talon sur un empilement de 20 couches DE. La nature de l'électrode n'est pas mentionnée. Les auteurs déclarent que l'énergie générée est de 0,8 J soit environ 1 W par pas [151].

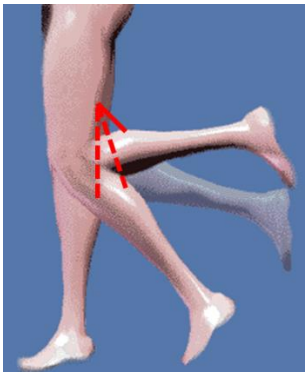


Figure I.4.3 - Emplacement possible pour un DEG au niveau du genou [11].

Jean-Mistral *et al* ont imaginé un patch DEG placé directement sur l'arrière d'une genouillère. En effet, en situation de marche ou de course, c'est à cet endroit que la déformation est la plus importante et où les perturbations extérieures (par exemple l'impact sur la rotule) sont les plus faibles [11,152], comme illustré en Figure I.4.3. Le dispositif expérimental est composé d'un film VHB pré-étiré et enduit de part et d'autre de graisse d'argent. Très léger et peu contraignant, les auteurs le qualifient de système de récupération d'énergie « quasi-opportuniste ». Les calculs réalisés donnent une surface active optimale de $5 \times 3\ cm^2$ qui sera

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

étirée au maximum à 50 % sous une tension maximale de 300 V pour une production de 0,1 mJ par pas.

Récemment, Armbruster *et al* ont développé un concept de BEH qui convertit également le mouvement du genou, grâce à un système rotatif doté d'une poulie bloquante, comme indiqué en Figure I.4.4 [153]. La partie active du DEG est fixée à ses extrémités dans une orthèse placée le long du mollet. Un capteur commercial, le PolyPower de Danfoss –encore accessible à l'achat malgré la fermeture de l'entreprise– a été utilisé. Il est constitué de quatre couches élastomères (deux couches actives en silicone et deux d'isolation) ainsi que de trois électrodes fines en métal (argent) corrugué. D'une surface active de $50 \times 18\ mm^2$, le DEG peut s'étirer jusqu'à 80 % d'après les indications du constructeur. Pour ne pas l'endommager, les auteurs ont choisi de travailler à une élongation maximale de 70 % en adaptant le diamètre du roulement, et une tension maximale de 200 V. Les calculs donnent une production de 18,525 μJ par pas, limitée par la faible capacitance du DEG.

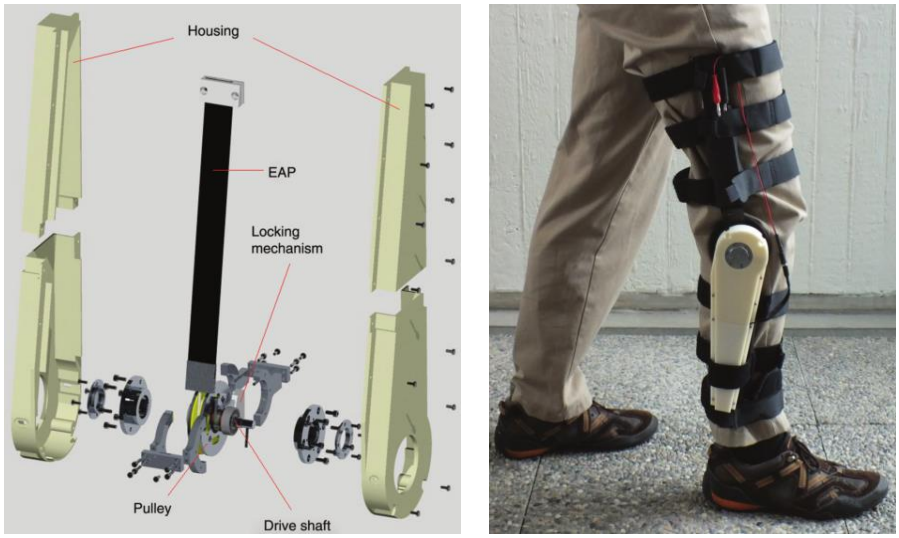


Figure I.4.4 – Prototype de DEG pour la conversion du mouvement du genou [153].
(a) Vue éclatée du prototype. (b) Photographie du prototype en situation réelle.

Ces prototypes BEH de taille moyenne (plusieurs cm^2) pourraient ainsi produire de l'électricité sans demander d'effort supplémentaire à la personne qui les porte, en quantité suffisante pour recharger des appareils connectés (téléphones, appareils IoT ou *Internet of Things*) à condition d'être couplés à un système de stockage (batterie ou super-condensateur par exemple). Ces exemples démontrent la pertinence des BEH, cependant à raison d'une utilisation sur 1 000 km soit environ 1 million de cycles [5], la durabilité des matériaux n'est encore une fois pas connue et reste à étudier.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

I.4.2 Prototypes de conversion du mouvement des vagues

La houle prodigue également un mouvement répétitif, certes moins régulier que la marche, mais avec des possibilités de surfaces plus grandes et de quantité d'énergie récupérée bien plus élevée. Ainsi, les premiers tests en 2006, effectués par Chiba *et al* (SRI) ont été réalisés avec une petite planche de bodyboard couplée à un empilement de couches EAP. Ce dispositif a produit 5,4 J par vague à une fréquence de 0,3 Hz, assez pour allumer 60 LED d'une bouée de navigation [154]. La même équipe a testé plus tard en 2008 un dispositif de bouée à 1,6 km de la côte avec 5 m de profondeur dans la Baie de Tampa en Floride, illustré sur la Figure I.4.5.

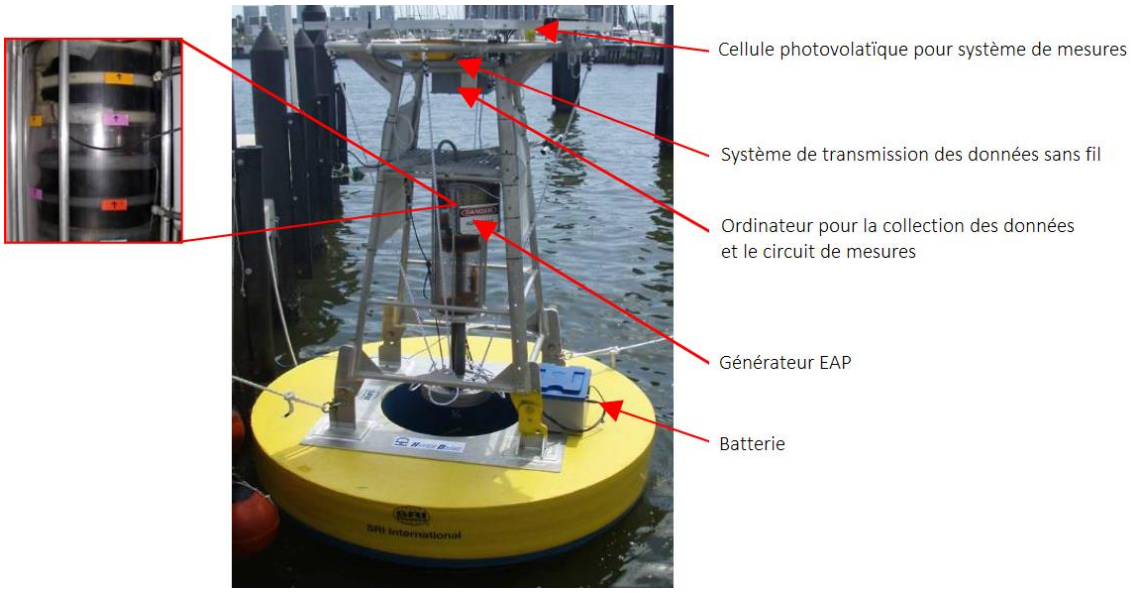


Figure I.4.5 – Prototype de bouée WEC de SRI [154].

Le DEG est constitué de deux rouleaux d'un diamètre de 30 cm et d'une longueur active de 20 cm une fois étiré. Ces rouleaux sont placés dans un tube de 40 cm de diamètre et de 1,2 m de haut. Une masse de 62 kg y est attachée, permettant de transmettre le mouvement de haut en bas des vagues. Chaque rouleau contient 15 g de DE, mais ni la nature de celui-ci ni celle des électrodes ne sont données. Malgré la faible houle, ce dispositif a produit pour des vagues de 10 cm de hauteur une quantité maximale d'énergie équivalente à 1,2 W et 0,5 W en moyenne, avec une tension maximale appliquée de 2 000 V, prouvant le potentiel du concept. En effet, pour une houle de 0,5 m, le WEC doit permettre de produire 50 W en moyenne, de quoi alimenter tous les besoins d'une bouée de navigation. Si l'on imagine un parc de bouées qui comptabiliserait 30 à 40 kg de DE, l'énergie produite pourrait avoisiner 2 MW pour une houle de 1 m en moyenne, pouvant devenir une source d'électricité locale.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

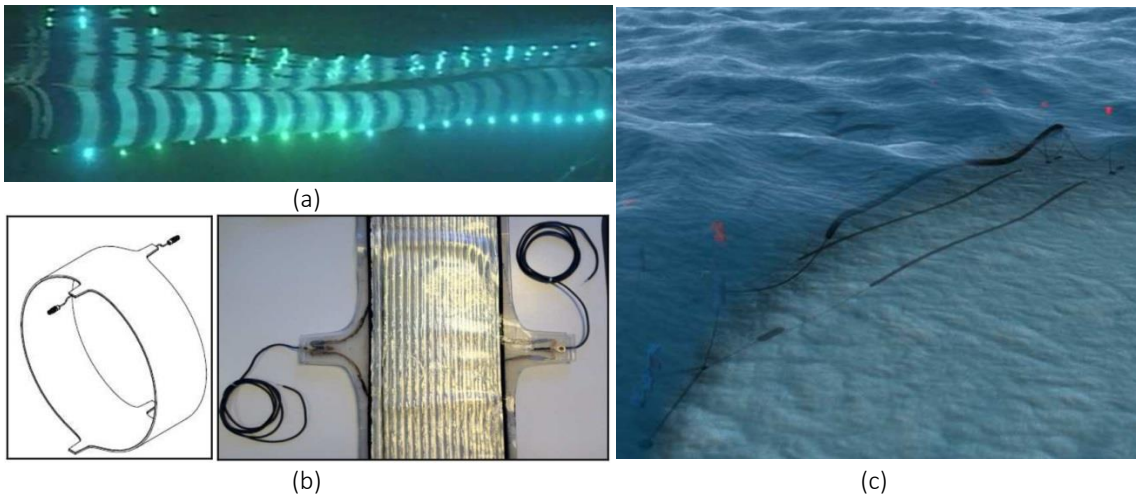


Figure I.4.6 – Prototype WEC S3 de SBM Offshore [141]. (a) Photographie du S3 en bassin de test, prise sous l'eau. (b) Schéma et photographie d'un anneau DEG. (c) Mise en situation graphique d'un parc de WEC.

Comme évoqué en introduction générale, Jean *et al* de la société SBM Offshore ont développé un WEC dont la structure entière est souple, se présentant sous la forme d'un tube de 11 m de long et de 40 cm de diamètre, placé juste sous la surface de l'eau (Figure I.4.6 (a)). Ce tube est pressurisé avec de l'eau, de façon à ce que le mouvement d'une vague vienne déformer le diamètre du tube localement. Ce système, nommé S3, est composé d'une succession d'anneaux « actifs » (en blanc) et « passifs » (en bleu). Les anneaux actifs, 20 au total, sont constitués du DEG PolyPower de Danfoss –DE en silicone et électrodes d'argent corruguées– enroulé de façon à obtenir plusieurs couches (Figure I.4.6 (b)). Les auteurs ont développé un système de branchements qui met les différents sandwichs en parallèle, et non en série. Cette connexion par le même côté permet d'avoir des pertes électriques en sortie constantes et indépendantes du nombre de couches, ainsi que d'alimenter les différents sandwichs même si un défaut intervient sur l'une des électrodes. Le fait que les électrodes soient corruguées imposent que la déformation des anneaux se fasse de façon uniaxiale (autorisée dans ce cas précis par le fait que la déformation du diamètre du tube soit radiale). Les anneaux sont pré-étirés à environ 40 % une fois le tube rempli d'eau, et la déformation maximale induite par les vagues du bassin de test est de 80 %, pré-étirage compris. Les tests montrent un pic de production à 2 W et une moyenne de 0,45 W pour des vagues de 20 cm, d'une période de 0,3 Hz et sous 2 200 V. Cependant les auteurs estiment que le système S3 peut produire plus : 100 W en moyenne dans les mêmes conditions de vagues, mais pour un EAP de permittivité 10. Afin de prouver solidement le concept du S3, Jean *et al* ont également testé des anneaux DEG en cyclage, en conditions non immergées. Au moment de la publication, 15 millions de cycles avaient été effectués de 0 à 80 % de déformation sans défaillance mécanique. Les tests couplés mécanique-électrique ne sont pas donnés.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Jean *et al* ont également analysé le transfert d'échelle du système S3, du prototype de $10\ m$ à une version industrielle. De façon à profiter de toutes les vagues de différentes périodes, le tube doit être suffisamment long. L'objectif à terme est de $400\ m$ pour générer du courant en continu. La Figure I.4.6 (c) présente une illustration d'une « ferme » industrielle de systèmes S3. SBM Offshore projette ainsi de pouvoir alimenter en électricité des îles ou des régions côtières isolées, dans un premier temps européennes.

I.5 Conclusion

Les polymères électroactifs (EAP) sont des matériaux qui ont la faculté de se déformer sous l'application d'un champ électrique. Premièrement étudiés comme muscles artificiels, leur potentiel comme générateur d'énergie (DEG) a été démontré. Pour pouvoir fonctionner, des électrodes doivent être associées à la couche diélectrique (DE) qui est effectivement active dans le processus de conversion d'un mouvement mécanique en électricité. L'ensemble forme alors un sandwich électrode/DE/électrode dont chaque couche doit respecter un cahier des charges défini pour un fonctionnement optimal, dans l'objectif d'une production industrielle.

Les spécifications requises pour un tel système sont les suivantes :

- Une **couche active** stable de **haute permittivité** avec un **module d'Young faible**, dont la rigidité diélectrique ou **tension de claquage** est **élevée**, tout en ayant des pertes diélectriques et visqueuses faibles.
- Des **électrodes déformables** qui doivent posséder une **conductivité élevée** et supporter des **densités de courant élevées** sous de **grandes déformations**, en induisant le moins de contraintes mécaniques possible sur la couche active.
- Les différentes couches doivent présenter des **capacités d'auto-réparation** après un claquage diélectrique, en isolant le défaut consécutif du reste du système.

Les matériaux candidats à la couche active DE se divisent en quatre grandes familles, dont celle des élastomères silicones. Les silicones présentent l'avantage d'être stables thermiquement et chimiquement. Ils possèdent une élasticité intrinsèque très intéressante malgré leur faible permittivité. L'état de l'art sur ces matériaux témoigne de leur attrait.

Malgré les compromis très forts entre propriétés mécaniques et propriétés électriques qui s'imposent avec les électrodes composites, l'état de l'art nous a suggéré de réaliser des électrodes à matrice silicone, dans laquelle seraient introduites des charges carbonées dans le polymère à l'état fondu. En effet, ce type d'électrode permet de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant tout en permettant la mise en forme de grandes surfaces notamment par enduction, voire

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

de créer des motifs et d'ajuster l'épaisseur, le tout à un coût raisonnable. Les études sur de tels composites montrent qu'il est possible d'atteindre des conductivités élevées, de l'ordre ou supérieures à $10^{-3}\ S/m$. Les densités de courant supportées par ces composites sont cependant rarement abordées dans la littérature. De plus, le fait que la matrice soit réticulée permet une bonne adhésion à la couche active, une stabilité mécanique dans le temps ainsi qu'une auto-réparation possible.

Enfin, les quelques exemples de systèmes DEG basés sur les mouvements du corps humain, et surtout du mouvement des vagues en pleine mer, démontrent la pertinence de leur développement pour des applications de récupération énergétique prometteuses.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

I.6 Références

[1] R. Kornbluh, R. Pelrine, J. Eckerle, J. Joseph, Electrostrictive polymer artificial muscle actuators, Proceedings. 1998 IEEE Int. Conf. Robot. Autom. (Cat. No.98CH36146). 3 (1998). doi:10.1109/ROBOT.1998.680638.

[2] Y. Bar-Cohen, Transition of EAP material from novelty to practical applications: are we there yet?, in: Y. Bar-Cohen (Ed.), SPIE's 8th Annu. Int. Symp. Smart Struct. Mater., 2001: pp. 1–6. doi:10.1117/12.432639.

[3] Y. Bar-Cohen, Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles : reality, potential, and challenges, SPIE Press, 2004.

[4] D.F. Hanson, Androids: application of EAP as artificial muscles to entertainment industry, Proc. SPIE. 4329 (2001) 375–379. doi:10.1117/12.432689.

[5] S. Rosset, H.R. Shea, Flexible and stretchable electrodes for dielectric elastomer actuators, Appl. Phys. A. 110 (2012) 281–307. doi:10.1007/s00339-012-7402-8.

[6] R.E. Pelrine, R.D. Kornbluh, Q. Pei, J. Eckerle, electroactive polymer sensors, US 6,809,462 B2, 2004.

[7] I. Krakovský, T. Romijn, A. Posthuma De Boer, A few remarks on the electrostriction of elastomers, J. Appl. Phys. 85 (1999) 628–629. doi:10.1063/1.369418.

[8] B. Kim, Y.D. Park, K. Min, J.H. Lee, S.S. Hwang, S.M. Hong, B.H. Kim, S.O. Kim, C.M. Koo, Electric Actuation of Nanostructured Thermoplastic Elastomer Gels with Ultralarge Electrostriction Coefficients, Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 3242–3249. doi:10.1002/adfm.201100298.

[9] A. O'Halloran, F. O'Malley, P. McHugh, A review on dielectric elastomer actuators, technology, applications, and challenges, J. Appl. Phys. 104 (2008) 71101. doi:10.1063/1.2981642.

[10] R. Pelrine, R. Kornbluh, J. Joseph, R. Heydt, Q. Pei, S. Chiba, High-field deformation of elastomeric dielectrics for actuators, Mater. Sci. Eng. C. 11 (2000) 89–100. doi:10.1016/S0928-4931(00)00128-4.

[11] C. Jean-mistral, Récupération d'énergie mécanique par polymères électroactifs pour microsystèmes autonomes communicants, Université Joseph Fourier, 2009.

[12] J.S. Plante, S. Dubowsky, Large-scale failure modes of dielectric elastomer actuators, Int. J. Solids Struct. 43 (2006) 7727–7751. doi:10.1016/j.ijsolstr.2006.03.026.

[13] M. Moscardo, X. Zhao, Z. Suo, Y. Lapusta, On designing dielectric elastomer actuators, J. Appl. Phys. 104 (2008) 1–7. doi:10.1063/1.3000440.

[14] D. De Tommasi, G. Puglisi, G. Zurlo, Failure modes in electroactive polymer thin films with elastic electrodes, J. Phys. D. Appl. Phys. 47 (2014) 65502. doi:10.1088/0022-3727/47/6/065502.

[15] J. Biggs, K. Danielmeier, J. Hitzbleck, J. Krause, T. Kridl, S. Nowak, E. Orselli, X. Quan, D. Schapeler, W. Sutherland, J. Wagner, Electroactive Polymers: Developments of and Perspectives for Dielectric Elastomers, Angew. Chemie Int. Ed. 52 (2013) 9409–9421.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

doi:10.1002/anie.201301918.

[16] F.B. Madsen, A.E. Daugaard, S. Hvilsted, A.L. Skov, The Current State of Silicone-Based Dieletric Elastomer Transducers, Macromol. Rapid Commun. 37 (2016) 378–413. doi:10.1002/marc.201500576.

[17] H.C. Nguyen, V.T. Doan, J. Park, J.C. Koo, Y. Lee, J. Nam, H.R. Choi, The effects of additives on the actuating performances of a dielectric elastomer actuator, Smart Mater. Struct. 18 (2009) 15006. doi:10.1088/0964-1726/18/1/015006.

[18] D. Yang, M. Tian, Y. Dong, H. Liu, Y. Yu, L. Zhang, Disclosed dielectric and electromechanical properties of hydrogenated nitrile–butadiene dielectric elastomer, Smart Mater. Struct. 21 (2012) 35017. doi:10.1088/0964-1726/21/3/035017.

[19] L.J. Romasanta, M.A. Lopez-Manchado, R. Verdejo, Increasing the performance of dielectric elastomer actuators: A review from the materials perspective, Prog. Polym. Sci. 51 (2015) 188–211. doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.08.002.

[20] P. Brochu, Dielectric Elastomers for Actuation and Energy Harvesting, University of California, 2012.

[21] P. Brochu, Q. Pei, Advances in Dielectric Elastomers for Actuators and Artificial Muscles, Macromol. Rapid Commun. 31 (2010) 10–36. doi:10.1002/marc.200900425.

[22] G. Kofod, Dielectric elastomer actuators, 2001.

[23] R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, J. Joseph, High-Speed Electrically Actuated Elastomers with Strain Greater Than 100%, Science (80-.). 287 (2000) 836–839. doi:10.1126/science.287.5454.836.

[24] G. Kofod, P. Sommer-Larsen, R. Kornbluh, R. Pelrine, Actuation response of polyacrylate dielectric elastomers, J. Intell. Mater. Syst. Struct. 14 (2003) 787–793. doi:10.1177/104538903039260.

[25] S. Zakaria, L. Yu, G. Kofod, A.L. Skov, The influence of static pre-stretching on the mechanical ageing of filled silicone rubbers for dielectric elastomer applications, Mater. Today Commun. 4 (2015) 204–213. doi:10.1016/j.mtcomm.2015.08.002.

[26] F. Carpi, D. De Rossi, Improvement of electromechanical actuating performances of a silicone dielectric elastomer by dispersion of titanium dioxide powder, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 12 (2005) 835–843. doi:10.1109/TDEI.2005.1511110.

[27] A.L. Skov, A. Bejenariu, J. Bøgelund, M. Benslimane, A.D. Egede, Influence of micro and nano fillers on electro-mechanical performance of silicone EAP, in: Y. Bar-Cohen (Ed.), Proc. SPIE, 2012: p. 83400M–83400M–10. doi:10.1117/12.912114.

[28] Z. Jia, S. Chen, J. Zhang, RTV Silicone Rubber Filled with Surface Modified Montmorillonite, J. Macromol. Sci. Part B. 51 (2012) 2449–2461. doi:10.1080/00222348.2012.676428.

[29] S.J. M Razzaghi-Kashani, N Gharavi, The effect of organo-clay on the dielectric properties of silicone rubber, SmartMater. Struct. 17. 17 (2008) 1–9. doi:10.1007/BF01479779.

[30] L.J. Romasanta, M. Hernández, M. a López-Manchado, R. Verdejo, Functionalised graphene sheets as effective high dielectric constant fillers., Nanoscale Res. Lett. 6 (2011)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

508. doi:10.1186/1556-276X-6-508.

[31] M. Tian, Z. Wei, X. Zan, L. Zhang, J. Zhang, Q. Ma, N. Ning, T. Nishi, Thermally expanded graphene nanoplates/polydimethylsiloxane composites with high dielectric constant, low dielectric loss and improved actuated strain, Compos. Sci. Technol. 99 (2014) 37–44. doi:10.1016/j.compscitech.2014.05.004.

[32] K. Goswami, a. E. Daugaard, a. L. Skov, Dielectric properties of ultraviolet cured poly(dimethyl siloxane) sub-percolative composites containing percolative amounts of multi-walled carbon nanotubes, RSC Adv. 5 (2015) 12792–12799. doi:10.1039/C4RA14637A.

[33] J.-K. Yuan, W.-L. Li, S.-H. Yao, Y.-Q. Lin, A. Sylvestre, J. Bai, High dielectric permittivity and low percolation threshold in polymer composites based on SiC-carbon nanotubes micro/nano hybrid, Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 32901. doi:10.1063/1.3544942.

[34] D.M. Opris, M. Molberg, C. Walder, Y.S. Ko, B. Fischer, F. a. Nüesch, New Silicone Composites for Dielectric Elastomer Actuator Applications In Competition with Acrylic Foil, Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 3531–3539. doi:10.1002/adfm.201101039.

[35] B. Kussmaul, S. Risse, G. Kofod, R. Waché, M. Wegener, D.N. McCarthy, H. Krüger, R. Gerhard, Enhancement Of Dielectric Permittivity And Electromechanical Response In Silicone Elastomers: Molecular Grafting Of Organic Dipoles To The Macromolecular Network, Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 4589–4594. doi:10.1002/adfm.201100884.

[36] S. Risse, B. Kussmaul, H. Krüger, G. Kofod, A versatile method for enhancement of electromechanical sensitivity of silicone elastomers, RSC Adv. 2 (2012) 9029. doi:10.1039/c2ra21541a.

[37] B. Kussmaul, S. Risse, M. Wegener, G. Kofod, H. Krüger, Matrix stiffness dependent electro-mechanical response of dipole grafted silicones, Smart Mater. Struct. 21 (2012) 64005. doi:10.1088/0964-1726/21/6/064005.

[38] C. Racles, M. Cazacu, B. Fischer, D.M. Opris, Synthesis and characterization of silicones containing cyanopropyl groups and their use in dielectric elastomer actuators, Smart Mater. Struct. 22 (2013) 104004. doi:10.1088/0964-1726/22/10/104004.

[39] S.J. Dünki, Y.S. Ko, F.A. Nüesch, D.M. Opris, Self-repairable, high permittivity dielectric elastomers with large actuation strains at low electric fields, Adv. Funct. Mater. 25 (2015) 2467–2475. doi:10.1002/adfm.201500077.

[40] F.B. Madsen, A.E. Daugaard, S. Hvilsted, M.Y. Benslimane, A.L. Skov, Dipolar cross-linkers for PDMS networks with enhanced dielectric permittivity and low dielectric loss, Smart Mater. Struct. 22 (2013) 104002. doi:10.1088/0964-1726/22/10/104002.

[41] F. Carpi, G. Gallone, F. Galantini, D. De Rossi, Silicone–Poly(hexylthiophene) Blends as Elastomers with Enhanced Electromechanical Transduction Properties, Adv. Funct. Mater. 18 (2008) 235–241. doi:10.1002/adfm.200700757.

[42] G. Gallone, F. Galantini, F. Carpi, Perspectives for new dielectric elastomers with improved electromechanical actuation performance: Composites versus blends, Polym. Int. 59 (2010) 400–406. doi:10.1002/pi.2765.

[43] H. Liu, L. Zhang, D. Yang, N. Ning, Y. Yu, L. Yao, B. Yan, M. Tian, A new kind of electro-active polymer composite composed of silicone elastomer and polyethylene

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

glycol, J. Phys. D. Appl. Phys. 45 (2012) 485303. doi:10.1088/0022-3727/45/48/485303.

[44] A.H. Razak, P. Szabo, A.L. Skov, Enhancement of dielectric permittivity by incorporating PDMS-PEG multiblock copolymers in silicone elastomers, RSC Adv. (2015). doi:10.1039/C5RA09708H.

[45] S. Risse, B. Kussmaul, H. Krüger, G. Kofod, Synergistic improvement of actuation properties with compatibilized high permittivity filler, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 3958–3962. doi:10.1002/adfm.201200320.

[46] F.B. Madsen, L. Yu, A.E. Daugaard, S. Hvilsted, A.L. Skov, A new soft dielectric silicone elastomer matrix with high mechanical integrity and low losses, RSC Adv. 5 (2015) 10254–10259. doi:10.1039/C4RA13511C.

[47] H. Stoyanov, P. Brochu, X. Niu, C. Lai, S. Yun, Q. Pei, Long lifetime, fault-tolerant freestanding actuators based on a silicone dielectric elastomer and self-clearing carbon nanotube compliant electrodes, RSC Adv. 3 (2013) 2272. doi:10.1039/c2ra22380e.

[48] P. Brochu, H. Stoyanov, R. Chang, X. Niu, W. Hu, Q. Pei, Capacitive Energy Harvesting Using Highly Stretchable Silicone-Carbon Nanotube Composite Electrodes, Adv. Energy Mater. 4 (2014) 1–9. doi:10.1002/aenm.201300659.

[49] A.G. Bejenariu, M. Boll, M.R. Lotz, C. Vraa, A.L. Skov, New elastomeric silicone based networks applicable as electroactive systems, in: Y. Bar-Cohen, F. Carpi (Eds.), Proc. SPIE, 2011: p. 79762V. doi:10.1117/12.876983.

[50] M. Vatankhah-Varnoosfaderani, W.F.M. Daniel, A.P. Zhushma, Q. Li, B.J. Morgan, K. Matyjaszewski, D.P. Armstrong, R.J. Spontak, A. V. Dobrynin, S.S. Sheiko, Bottlebrush Elastomers: A New Platform for Freestanding Electroactuation, Adv. Mater. 29 (2017). doi:10.1002/adma.201604209.

[51] F. Carpi, P. Chiarelli, A. Mazzoldi, D. De Rossi, Electromechanical characterisation of dielectric elastomer planar actuators: comparative evaluation of different electrode materials and different counterloads, Sensors Actuators A Phys. 107 (2003) 85–95. doi:10.1016/S0924-4247(03)00257-7.

[52] Y.-L. Park, B. Chen, R.J. Wood, Design and Fabrication of Soft Aftificial Skin using Embedded Microchannels and Liquid Conductors, IEEE Sens J. 12 (2012) 2711–2718. doi:10.1109/JSEN.2012.2200790.

[53] H. Stoyanov, M. Kollosche, D.N. McCarthy, G. Kofod, Molecular composites with enhanced energy density for electroactive polymers, J. Mater. Chem. 20 (2010) 7558. doi:10.1039/c0jm00519c.

[54] G. Kofod, H. Stoyanov, M. Kollosche, S. Risse, H. Ragusch, D.N. McCarthy, R. Waché, D. Rychkov, M. Dansachmüller, Molecular level materials design for improvemens of actuation properties of dielectric elastomer actuators, in: Y. Bar-Cohen, F. Carpi (Eds.), Proc. SPIE, 2011: p. 79760J–79760J–12. doi:10.1117/12.880981.

[55] S.S. Hassouneh, A.E. Daugaard, A.L. Skov, Design of elastomer structure to facilitate incorporation of expanded graphite in silicones without compromising electromechanical integrity, Macromol. Mater. Eng. 300 (2015) n/a-n/a. doi:10.1002/mame.201400383.

[56] F.B. Madsen, L. Yu, P.S. Mazurek, A.L. Skov, A simple method for reducing inevitable dielectric loss in high-permittivity dielectric elastomers, Smart Mater. Struct. 25 (2016)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

75018. doi:10.1088/0964-1726/25/7/075018.

[57] R.H. Lee, U. Basuli, M.-Y. Lyu, E.S. Kim, C. Nah, Fabrication and performance of a donut-shaped generator based on dielectric elastomer, J. Appl. Polym. Sci. 131 (2014) n/a-n/a. doi:10.1002/app.40076.

[58] T. Vu-Cong, C. Jean-Mistral, a Sylvestre, Impact of the nature of the compliant electrodes on the dielectric constant of acrylic and silicone electroactive polymers, Smart Mater. Struct. 21 (2012) 105036. doi:10.1088/0964-1726/21/10/105036.

[59] G.-K. Lau, S.C.-K. Goh, L.-L. Shiau, Dielectric elastomer unimorph using flexible electrodes of electrolessly deposited (ELD) silver, Sensors Actuators A Phys. 169 (2011) 234–241. doi:10.1016/j.sna.2011.04.037.

[60] M. Benslimane, H.-E. Kiil, M.J. Tryson, Electromechanical properties of novel large strain PolyPower film and laminate components for DEAP actuator and sensor applications, in: Y. Bar-Cohen (Ed.), Proc. SPIE, 2010: p. 764231. doi:10.1117/12.847700.

[61] A. Chiche, C.M. Stafford, J.T. Cabral, Complex micropatterning of periodic structures on elastomeric surfaces, Soft Matter. 4 (2008) 2360. doi:10.1039/b811817e.

[62] S.P. Lacour, S. Wagner, Z. Huang, Z. Suo, Stretchable gold conductors on elastomeric substrates, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 2404. doi:10.1063/1.1565683.

[63] J. Jeong, S. Kim, J. Cho, Y. Hong, Stable Stretchable Silver Electrode Directly Deposited on Wavy Elastomeric Substrate, IEEE Electron Device Lett. 30 (2009) 1284–1286. doi:10.1109/LED.2009.2033723.

[64] L. Jianhui, S. Member, Y. Bing, W. Xiaoming, R. Tianling, S. Member, Stretchable Interconnections for Flexible Electronic Systems, in: 31st Annu. Int. Conf. IEEE EMBS, 2009: pp. 4124–4127.

[65] S.H. Low, A.W.Y. Tan, L.L. Shiau, G.K. Lau, Actuated strains in excess of 100% in dielectric elastomer actuators using silver film electrodes, in: Y. Bar-Cohen (Ed.), Proc. SPIE, 2012: pp. 834014-834014–9. doi:10.1117/12.915410.

[66] M. Watanabe, H. Shirai, T. Hirai, Wrinkled polypyrrole electrode for electroactive polymer actuators, J. Appl. Phys. 92 (2002) 4631–4637. doi:10.1063/1.1505674.

[67] A. Pimpin, Y. Suzuki, N. Kasagi, Microelectrostrictive Actuator With Large Out-of-Plane Deformation for Flow-Control Application, J. Microelectromechanical Syst. 16 (2007) 753–764.

[68] F. Axisa, F. Bossuyt, J. Missine, R. Verplancke, T. Vervust, J. Vanfleteren, Stretchable engineering technologies for the development of advanced stretchable polymeric systems, in: PORTABLE-POLYTRONIC 2008 - 2nd IEEE Int. Interdiscip. Conf. Portable Inf. Devices 2008 7th IEEE Conf. Polym. Adhes. Microelectron. Photonics, IEEE, 2008: pp. 1–8. doi:10.1109/PORTABLE-POLYTRONIC.2008.4681277.

[69] D.-Y. Cho, K. Eun, S.-H. Choa, H.-K. Kim, Highly flexible and stretchable carbon nanotube network electrodes prepared by simple brush painting for cost-effective flexible organic solar cells, Carbon N. Y. 66 (2014) 530–538. doi:10.1016/j.carbon.2013.09.035.

[70] P. Lotz, M. Matysek, H.F. Schlaak, Fabrication and Application of Miniaturized\nDielectric Elastomer Stack Actuators, IEEE. 16 (2011) 58–66.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[71] P. Khodaparast, S.R. Ghaffarian, M.R. Khosroshahi, Effect of Different Electrode Materials on the Performance of Smart Composite Actuators Based on Dielectric Elastomers, Key Eng. Mater. 334–335 (2007) 985–988. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.334-335.985.

[72] H.F. Schlaak, M. Jungmann, M. Matysek, P. Lotz, Novel Multilayer Electrostatic Solid State Actuators with Elastic Dielectric, in: Proc. SPIE, 2005. doi:10.1117/12.604468.

[73] Q. Bu, Y. Zhan, F. He, M. Lavorgna, H. Xia, Stretchable conductive films based on carbon nanomaterials prepared by spray coating, J. Appl. Polym. Sci. 133 (2016) 1–8. doi:10.1002/app.43243.

[74] K. Min, J.Y. Jung, T.H. Han, Y. Park, C. Jung, S.M. Hong, C.M. Koo, Graphene Electrodes for Artificial Muscles, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 539 (2011) 260/[600]-265/[605]. doi:10.1080/15421406.2011.566507.

[75] H.T. Jeong, B.C. Kim, M.J. Higgins, G.G. Wallace, Highly stretchable reduced graphene oxide (rGO)/single-walled carbon nanotubes (SWNT) electrodes for energy storage devices, Electrochim. Acta. 163 (2015) 149–160. doi:10.1016/j.electacta.2015.02.022.

[76] H. Stoyanov, M. Kollosche, S. Risse, R. Wach??, G. Kofod, Soft conductive elastomer materials for stretchable electronics and voltage controlled artificial muscles, Adv. Mater. 25 (2013) 578–583. doi:10.1002/adma.201202728.

[77] H.T. Jeong, B.C. Kim, R. Gorkin, M.J. Higgins, G.G. Wallace, Capacitive behavior of latex/single-wall carbon nanotube stretchable electrodes, Electrochim. Acta. 137 (2014) 372–380. doi:10.1016/j.electacta.2014.05.015.

[78] T. Kim, H. Song, J. Ha, S. Kim, D. Kim, S. Chung, J. Lee, Y. Hong, Inkjet-printed stretchable single-walled carbon nanotube electrodes with excellent mechanical properties, Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 113103. doi:10.1063/1.4868633.

[79] U. Kim, J. Kang, C. Lee, H.Y. Kwon, S. Hwang, H. Moon, J.C. Koo, J.-D. Nam, B.H. Hong, J.-B. Choi, H.R. Choi, A transparent and stretchable graphene-based actuator for tactile display., Nanotechnology. 24 (2013) 145501. doi:10.1088/0957-4484/24/14/145501.

[80] W. Yuan, L.B. Hu, Z.B. Yu, T. Lam, J. Biggs, S.M. Ha, D.J. Xi, B. Chen, M.K. Senesky, G. Grüner, Q. Pei, Fault-Tolerant Dielectric Elastomer Actuators using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes, Adv. Mater. 20 (2008) 621–625. doi:10.1002/adma.200701018.

[81] L. Cai, L. Song, P. Luan, Q. Zhang, N. Zhang, Q. Gao, D. Zhao, X. Zhang, M. Tu, F. Yang, W. Zhou, Q. Fan, J. Luo, W. Zhou, P.M. Ajayan, S. Xie, Super-stretchable, Transparent Carbon Nanotube-Based Capacitive Strain Sensors for Human Motion Detection, Sci. Rep. 3 (2013) 3048. doi:10.1038/srep03048.

[82] C. Feng, K. Liu, J.-S. Wu, L. Liu, J.-S. Cheng, Y. Zhang, Y. Sun, Q. Li, S. Fan, K. Jiang, Flexible, Stretchable, Transparent Conducting Films Made from Superaligned Carbon Nanotubes, Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 885–891. doi:10.1002/adfm.200901960.

[83] K.-W. Jun, J.-N. Kim, J.-Y. Jung, I.-K. Oh, Wrinkled Graphene–AgNWs Hybrid Electrodes for Smart Window, Micromachines. 8 (2017) 43. doi:10.3390/mi8020043.

[84] M. Park, J. Park, U. Jeong, Design of conductive composite elastomers for stretchable

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

electronics, Nano Today. 9 (2014) 244–260. doi:10.1016/j.nantod.2014.04.009.

[85] S. Araby, Q. Meng, L. Zhang, I. Zaman, P. Majewski, J. Ma, Elastomeric composites based on carbon nanomaterials, Nanotechnology. 26 (2015) 112001. doi:10.1088/0957-4484/26/11/112001.

[86] X. Niu, S. Peng, L. Liu, W. Wen, P. Sheng, Characterizing and patterning of PDMS-based conducting composites, Adv. Mater. 19 (2007) 2682–2686. doi:10.1002/adma.200602515.

[87] S. Yun, X. Niu, Z. Yu, W. Hu, P. Brochu, Q. Pei, Compliant silver nanowire-polymer composite electrodes for bistable large strain actuation, Adv. Mater. 24 (2012) 1321–1327. doi:10.1002/adma.201104101.

[88] J. Wu, J. Zang, A.R. Rathmell, X. Zhao, B.J. Wiley, Reversible sliding in networks of nanowires, Nano Lett. 13 (2013) 2381–2386. doi:10.1021/nl4000739.

[89] M.-S. Lee, K. Lee, S.-Y. Kim, H. Lee, J. Park, K.-H. Choi, H.-K. Kim, D.-G. Kim, D.-Y. Lee, S. Nam, J.-U. Park, High-Performance, Transparent, and Stretchable Electrodes Using Graphene–Metal Nanowire Hybrid Structures, Nano Lett. 13 (2013) 2814–2821. doi:10.1021/nl401070p.

[90] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A.K. Bhowmick, A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, Prog. Polym. Sci. 36 (2011) 638–670. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.11.003.

[91] Q. Lü, H. Cao, X. Song, H. Yan, Z. Gan, S. Liu, Improved electrical resistance-pressure strain sensitivity of carbon nanotube network/polydimethylsiloxane composite using filtration and transfer process, Chinese Sci. Bull. 55 (2010) 326–330. doi:10.1007/s11434-009-0562-z.

[92] T. Yamada, Y. Hayamizu, Y. Yamamoto, Y. Yomogida, A. Izadi-Najafabadi, D.N. Futaba, K. Hata, A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection., Nat. Nanotechnol. 6 (2011) 296–301. doi:10.1038/nnano.2011.36.

[93] A. Das, G.R. Kasaliwal, R. Jurk, R. Boldt, D. Fischer, K.W. Stöckelhuber, G. Heinrich, Rubber composites based on graphene nanoplatelets, expanded graphite, carbon nanotubes and their combination: A comparative study, Compos. Sci. Technol. 72 (2012) 1961–1967. doi:10.1016/j.compscitech.2012.09.005.

[94] M.A. Raza, A.V.K. Westwood, A.P. Brown, C. Stirling, Texture, transport and mechanical properties of graphite nanoplatelet/silicone composites produced by three roll mill, Compos. Sci. Technol. 72 (2012) 467–475. doi:10.1016/j.compscitech.2011.12.010.

[95] R.S. Underhill, B.W. Michalchuk, R. Defence, D.C. Atlantic, P.O.B. Dartmouth, N.S. By, Carbon Nanotube – Elastomer Composites for use in Dielectric Polymer Actuators, in: ICMENS, 2005: pp. 7–8.

[96] L. Chen, L. Lu, D. Wu, G. Chen, Silicone rubber/graphite nanosheet electrically conducting nanocomposite with a low percolation threshold, Polym. Compos. 28 (2007) 493–498. doi:10.1002/pc.20323.

[97] M. Kujawski, J.D. Pearse, E. Smela, Elastomers filled with exfoliated graphite as compliant electrodes, Carbon N. Y. 48 (2010) 2409–2417.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

doi:10.1016/j.carbon.2010.02.040.

[98] S. Michel, B.T.T. Chu, S. Grimm, F. a. Nüesch, A. Borgschulte, D.M. Opris, Self-healing electrodes for dielectric elastomer actuators, J. Mater. Chem. 22 (2012) 20736. doi:10.1039/c2jm32228e.

[99] M. Ghislandi, E. Tkalya, B. Marinho, C.E. Koning, G. de With, Electrical conductivities of carbon powder nanofillers and their latex-based polymer composites, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 53 (2013) 145–151. doi:10.1016/j.compositesa.2013.06.008.

[100] Y. Zhan, M. Lavorgna, G. Buonocore, H. Xia, Enhancing electrical conductivity of rubber composites by constructing interconnected network of self-assembled graphene with latex mixing, J. Mater. Chem. 22 (2012) 10464. doi:10.1039/c2jm31293j.

[101] S. Araby, I. Zaman, Q. Meng, N. Kawashima, A. Michelmore, H.-C. Kuan, P. Majewski, J. Ma, L. Zhang, Melt compounding with graphene to develop functional, high-performance elastomers, Nanotechnology. 24 (2013) 165601. doi:10.1088/0957-4484/24/16/165601.

[102] M.A. Raza, A. Westwood, A. Brown, N. Hondow, C. Stirling, Characterisation of graphite nanoplatelets and the physical properties of graphite nanoplatelet/silicone composites for thermal interface applications, Carbon N. Y. 49 (2011) 4269–4279. doi:10.1016/j.carbon.2011.06.002.

[103] S. Michel, B.T.T. Chu, S. Grimm, F. a. Nüesch, A. Borgschulte, D.M. Opris, Self-healing electrodes for dielectric elastomer actuators - Set up, J. Mater. Chem. 22 (2012) 20736. doi:10.1039/c2jm32228e.

[104] Y. Zhan, M. Lavorgna, G. Buonocore, H. Xia, Supplementary Information - Enhancing electrical conductivity of rubber composites by constructing interconnected network of self-assembled graphene with latex mixing, J. Mater. Chem. 22 (2012) 10464. doi:10.1039/c2jm31293j.

[105] A. Chiolerio, M. Castellino, P. Jagdale, M. Giocelli, S. Bianco, A. Tagliaferro, Electrical Properties of CNT-Based Polymeric Matrix NanoComposites, INTEC Open Access Publisher, 2004.

[106] Y.Y. Huang, E.M. Terentjev, Tailoring the electrical properties of carbon nanotube-polymer composites, Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 4062–4068. doi:10.1002/adfm.201000861.

[107] L.Z. Chen, C.H. Liu, C.H. Hu, S.S. Fan, Electrothermal actuation based on carbon nanotube network in silicone elastomer, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 263104. doi:10.1063/1.2955513.

[108] S.S. Hassouneh, L. Yu, A.L. Skov, A.E. Daugaard, Soft and flexible conductive PDMS/MWCNT composites, J. Appl. Polym. Sci. 134 (2017) 1–9. doi:10.1002/app.44767.

[109] T.A. Kim, H.S. Kim, S.S. Lee, M. Park, Single-walled carbon nanotube/silicone rubber composites for compliant electrodes, Carbon N. Y. 50 (2012) 444–449. doi:10.1016/j.carbon.2011.08.070.

[110] C.H. Liu, S.S. Fan, Nonlinear electrical conducting behavior of carbon nanotube networks in silicone elastomer, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 41905. doi:10.1063/1.2432283.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[111] C. Liu, J. Choi, Strain-Dependent Resistance of PDMS and Carbon, IEEE Trans. Nanotechnol. 9 (2010) 590–595.

[112] S. Shang, L. Gan, M.C. Yuen, S. Jiang, N. Mei Luo, Carbon nanotubes based high temperature vulcanized silicone rubber nanocomposite with excellent elasticity and electrical properties, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 66 (2014) 135–141. doi:10.1016/j.compositesa.2014.07.014.

[113] L. Bokobza, Multiwall carbon nanotube-filled natural rubber: Electrical and mechanical properties, Express Polym. Lett. 6 (2012) 213–223. doi:10.3144/expresspolymlett.2012.24.

[114] Y. Nakaramontri, C. Nakason, C. Kummerlöwe, N. Vennemann, Enhancement of electrical conductivity and filler dispersion of carbon nanotube filled natural rubber composites by latex mixing end in situ silanization, Rubber Chem. Technol. 89 (2016) 272–291. doi:10.5254/rct.15.84848.

[115] C. Park, J.H. Kang, J.S. Harrison, R.C. Costen, S.E. Lowther, Actuating Single Wall Carbon Nanotube–Polymer Composites: Intrinsic Unimorphs, Adv. Mater. 20 (2008) 2074–2079. doi:10.1002/adma.200702566.

[116] C. Fang, Y. Zhang, W. Wang, Z. Wang, F. Jiang, Z. Wang, Fabrication of Copolymer-Grafted Multiwalled Carbon Nanotube Composite Thermoplastic Elastomers Filled with Unmodified MWCNT as Additional Nanofillers to Significantly Improve Both Electrical Conductivity and Mechanical Properties, Ind. Eng. Chem. Res. 54 (2015) 12597–12606. doi:10.1021/acs.iecr.5b03599.

[117] S. Ata, K. Kobashi, M. Yumura, K. Hata, Mechanically Durable and Highly Conductive Elastomeric Composites from Long Single-Walled Carbon Nanotubes Mimicking the Chain Structure of Polymers, Nano Lett. 12 (2012) 2710–2716. doi:10.1021/nl204221y.

[118] Y.Y. Huang, E.M. Terentjev, Dispersion of carbon nanotubes: Mixing, sonication, stabilization, and composite properties, Polymers (Basel). 4 (2012) 275–295. doi:10.3390/polym4010275.

[119] R. Ramasubramaniam, J. Chen, H. Liu, Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 2928. doi:10.1063/1.1616976.

[120] J. Jagur-Grodzinski, Electronically conductive polymers, Polym. Adv. Technol. 13 (2002) 615–625. doi:10.1002/pat.285.

[121] J. Attias, Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Tech. l'Ingénieur. E 1 862 (2002) 1–20.

[122] Y. Wang, C. Zhu, R. Pfattner, H. Yan, L. Jin, S. Chen, F. Molina-Lopez, F. Lissel, J. Liu, N.I. Rabiah, Z. Chen, J.W. Chung, C. Linder, M.F. Toney, B. Murmann, Z. Bao, A highly stretchable, transparent, and conductive polymer, Sci. Adv. 3 (2017) e1602076. doi:10.1126/sciadv.1602076.

[123] T. Lam, H. Tran, W. Yuan, Z. Yu, S. Ha, R. Kaner, Q. Pei, Polyaniline Nanofibers as a Novel Electrode Material for Fault-tolerant Dielectric Elastomer Actuators, in: Y. Bar-Cohen (Ed.), Proc. SPIE, 2008: p. 69270O–69270O–10. doi:10.1117/12.776817.

[124] R.D. Ponce Wong, J.D. Posner, V.J. Santos, Flexible microfluidic normal force sensor

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

skin for tactile feedback, Sensors Actuators, A Phys. 179 (2012) 62–69. doi:10.1016/j.sna.2012.03.023.

[125] J.W. Boley, E.L. White, G.T.-C. Chiu, R.K. Kramer, Direct Writing of Gallium-Indium Alloy for Stretchable Electronics, Adv. Funct. Mater. 24 (2014) 3501–3507. doi:10.1002/adfm.201303220.

[126] R.K. Kramer, C. Majidi, R.J. Wood, Masked deposition of gallium-indium alloys for liquid-embedded elastomer conductors, Adv. Funct. Mater. 23 (2013) 5292–5296. doi:10.1002/adfm.201203589.

[127] J. Yoon, S.Y. Hong, Y. Lim, S.J. Lee, G. Zi, J.S. Ha, Design and fabrication of novel stretchable device arrays on a deformable polymer substrate with embedded liquid-metal interconnections, Adv. Mater. 26 (2014) 6580–6586. doi:10.1002/adma.201402588.

[128] S.H. Jeong, K. Hjort, Z. Wu, Tape transfer printing of a liquid metal alloy for stretchable RF electronics, Sensors (Switzerland). 14 (2014) 16311–16321. doi:10.3390/s140916311.

[129] Y. Liu, M. Gao, S. Mei, Y. Han, J. Liu, Ultra-compliant liquid metal electrodes with in-plane self-healing capability for dielectric elastomer actuators, Appl. Phys. Lett. 103 (2013). doi:10.1063/1.4817977.

[130] C. Ladd, J.H. So, J. Muth, M.D. Dickey, 3D printing of free standing liquid metal microstructures, Adv. Mater. 25 (2013) 5081–5085. doi:10.1002/adma.201301400.

[131] S. Rosset, M. Niklaus, V. Stojanov, A. Felber, P. Dubois, H.R. Shea, Ion-implanted compliant and patternable electrodes for miniaturized dielectric elastomer actuator, in: Y. Bar-Cohen (Ed.), Proc. SPIE, 2008: p. 69270W–69270W–10. doi:10.1117/12.775727.

[132] S. Rosset, M. Niklaus, P. Dubois, H.R. Shea, Large-stroke dielectric elastomer actuators with ion-implanted electrodes, J. Microelectromechanical Syst. 18 (2009) 1300–1308. doi:10.1109/JMEMS.2009.2031690.

[133] S. Rosset, M. Niklaus, P. Dubois, H.R. Shea, Metal Ion Implantation for the Fabrication of Stretchable Electrodes on Elastomers, Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 470–478. doi:10.1002/adfm.200801218.

[134] Y. Ding, M.A. Invernale, G.A. Sotzing, Conductivity trends of pedot-pss impregnated fabric and the effect of conductivity on electrochromic textile, ACS Appl. Mater. Interfaces. 2 (2010) 1588–1593. doi:10.1021/am100036n.

[135] B. Yue, C. Wang, X. Ding, G.G. Wallace, Electrochemically synthesized stretchable polypyrrole/fabric electrodes for supercapacitor, Electrochim. Acta. 113 (2013) 17–22. doi:10.1016/j.electacta.2013.09.024.

[136] L. Hu, M. Pasta, F. La Mantia, L. Cui, S. Jeong, H.D. Deshazer, J.W. Choi, S.M. Han, Y. Cui, Stretchable, porous, and conductive energy textiles, Nano Lett. 10 (2010) 708–714. doi:10.1021/nl903949m.

[137] Y. Huang, Y. Wang, L. Gao, X. He, P. Liu, C. Liu, Characterization of stretchable SWCNT/Lycra fabric electrode with dyeing process, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 28 (2017) 4279–4287. doi:10.1007/s10854-016-6051-7.

[138] H. Heywang, Physikalische und chemische Vorgange in selhstheilenden Kunststoff-Kondensatoren, Colloid Polym. Sci. 254 (1976) 139–147.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[139] S. Qin, S. Ma, S. a. Boggs, The mechanism of clearing in metalized film capacitors, Conf. Rec. IEEE Int. Symp. Electr. Insul. (2012) 592–595. doi:10.1109/ELINSL.2012.6251539.

[140] W. Yuan, L. Hu, S. Ha, T. Lam, G. Grüner, Q. Pei, Self-clearable carbon nanotube electrodes for improved performance of dielectric elastomer actuators, in: Y. Bar-Cohen (Ed.), Proc. SPIE, 2008: p. 69270P–69270P–12. doi:10.1117/12.776809.

[141] P. Jean, A. Wattez, G. Ardoise, C. Melis, R. Van Kessel, A. Fourmon, E. Barrabino, J. Heemskerk, J.P. Queau, Standing wave tube electro active polymer wave energy converter, Proceeding SPIE. 8340 (2012) 83400C. doi:10.1117/12.934222.

[142] C. Graf, J. Hitzbleck, T. Feller, K. Clauberg, J. Wagner, J. Krause, J. Maas, Dielectric elastomer-based energy harvesting: Material, generator design, and optimization, J. Intell. Mater. Syst. Struct. 25 (2013) 951–966. doi:10.1177/1045389X13502857.

[143] G.-Y. Gu, J. Zhu, L.-M. Zhu, X. Zhu, A survey on dielectric elastomer actuators for soft robots, Bioinspir. Biomim. 12 (2017) 11003. doi:10.1088/1748-3190/12/1/011003.

[144] S. Rosset, H.R. Shea, Small, fast, and tough: Shrinking down integrated elastomer transducers, Appl. Phys. Rev. 3 (2016) 31105. doi:10.1063/1.4963164.

[145] S. Tognarelli, L. Deri, F. Cecchi, R. Scaramuzzo, A. Cuttano, C. Laschi, A. Menciassi, P. Dario, Analysis of a dielectric EAP as smart component for a neonatal respiratory simulator, Proc. Annu. Int. Conf. IEEE Eng. Med. Biol. Soc. EMBS. (2013) 457–460. doi:10.1109/EMBC.2013.6609535.

[146] R. Pelrine, Heel-strike generator using electrstrictive polymers, 2002. http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA414020.

[147] H. Prahlad, R. Kornbluh, R. Pelrine, S. Stanford, J. Eckerle, S. Oh, Polymer Power: Dielectric Elastomers and Their Applications in Distributed Actuation and Power Generation, Int. Conf. Smart Mater. Struct. Syst. (2005) SA-100. d:%5CUsers%5CJohann%5CDesktop%5CLibraries%5CLiteratur%5CITA%5Celectrorheological elastomers%5CProceedings_of_ISSS 2005_SA-13.pdf.

[148] N. Savage, Squishy power generators, IEEE Spectr. (2012). https://spectrum.ieee.org/green-tech/fuel-cells/squishy-power-generators.

[149] Biochemics Lab, Biomimetics Lab Shoe Heel Generator Demo, (2012). https://www.youtube.com/watch?v=G1lMAv-_lqg.

[150] R. Pelrine, R.D. Kornbluh, J. Eckerle, P. Jeuck, S. Oh, Q. Pei, S. Stanford, Dielectric elastomers: generator mode fundamentals and applications, in: Y. Bar-Cohen (Ed.), Proc. SPIE, 2001: p. 148. doi:10.1117/12.432640.

[151] R.D. Kornbluh, R. Pelrine, H. Prahlad, A. Wong-Foy, B. McCoy, S. Kim, J. Eckerle, T. Low, Dielectric elastomers: Stretching the capabilities of energy harvesting, MRS Bull. 37 (2012) 246–253. doi:10.1557/mrs.2012.41.

[152] C. Jean-Mistral, S. Basrour, J.-J. Chaillout, Dielectric polymer: scavenging energy from human motion, in: Y. Bar-Cohen (Ed.), Proc. SPIE, 2008: p. 6927. doi:10.1117/12.776879.

[153] P. Armbruster, Y. Oster, M. Vogt, C. Pylatiuk, Design of a mechanism for converting the

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

energy of knee motions by using electroactive polymers, Biomed. Eng. / Biomed. Tech. 0 (2017). doi:10.1515/bmt-2016-0138.

[154] S. Chiba, M. Waki, R. Kornbluh, R. Pelrine, Innovative power generators for energy harvesting using electroactive polymer artificial muscles, in: Y. Bar-Cohen (Ed.), Proc. SPIE, 2008: p. 692715. doi:10.1117/12.778345.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre II : Matériaux

Matrice silicone, charges carbonées et composites : généralités, caractérisations et mise en forme

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Table du Chapitre II | Matériaux

II.1 Introduction 87

II.2 Les élastomères silicones 87

II.2.1 Généralités sur le polydiméthylsiloxane (PDMS) 87

II.2.2 Les différents grades d'élastomères silicones 89

II.2.2.1 Les gommes HTV 90

II.2.2.2 Les RTV 91

II.2.2.2.1 Les RTV-1 91

II.2.2.2.2 Les RTV-2 92

II.2.2.3 Les LSR 93

II.2.3 Le renforcement mécanique 93

II.2.4 Le réseau réticulé réel 95

II.3 L'élastomère silicone de l'étude 96

II.3.1 Caractérisations physico-chimiques des pré-polymères 96

II.3.1.1 Spectroscopie infrarouge (IR) 96

II.3.1.2 Spectroscopie RMN 97

II.3.1.2.1 RMN du proton ^{1}H 98

II.3.1.2.2 RMN du silicium ^{29}Si 99

II.3.1.3 Analyses thermiques 102

II.3.1.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG) 102

II.3.1.3.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC) 104

II.3.2 Caractérisations physico-chimiques de l'élastomère réticulé 105

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

II.3.2.1 Protocole de réticulation du Sy184 106

II.3.2.2 Analyse de la morphologie 106

II.3.2.3 Spectroscopies infrarouge (IR) et Raman 106

II.3.2.4 Analyses thermiques 108

II.3.2.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG) 108

II.3.2.4.2 Analyse calorimétriquee différentielle (DSC) 109

II.4 Les charges carbonées conductrices de l'étude 110

II.4.1 Généralités sur le graphite 110

II.4.2 Généralités sur les nanofeuillets de graphite 110

II.4.3 Généralités sur les nanotubes de carbone 111

II.4.4 Les charges utilisées dans cette étude 112

II.4.5 Caractérisations physico-chimiques des charges 116

II.4.5.1 Spectroscopie Raman 116

II.4.5.2 Diffraction des rayons X 117

II.4.5.3 Masse volumique et densité 120

II.5 Les composites 122

II.5.1 Taux de charges et nomenclature 122

II.5.2 Mise en forme des films échantillons 123

II.5.2.1 Méthodes de mélange 123

II.5.2.2 Méthodes d'enduction 125

II.5.2.3 Réticulation des films 126

II.5.3 Caractérisations physico-chimique des films composites 126

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

II.5.3.1 Spectroscopie Raman 126

II.5.3.2 Calorimétrie différentielle (DSC) 129

II.5.4 Caractérisation de la morphologie 130

II.5.4.1 Techniques expérimentales 130

II.5.4.1.1 Microscopie optique (MO) 131

II.5.4.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) 131

II.5.4.2 Mise en évidence de l'influence de la méthode de mélange 132

II.5.4.2.1 Composites chargés en graphite 132

II.5.4.2.2 Composites chargés en GNP 134

II.5.4.2.3 Composites chargés en CNT 135

II.6 Conclusion 138

II.7 Références 139

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

II.1 Introduction

Nous avons montré au chapitre précédent que les silicones sont des élastomères prometteurs en tant que matériaux actifs pour des applications de conversion d'énergie mécanique en électricité (DEG). Nous avons donc choisi d'utiliser un élastomère silicone pour fabriquer les électrodes déformables enduites sur une couche active diélectrique elle-même en silicone, comme indiqué sur la Figure II.1.1, de façon à optimiser l'adhésion de ces deux couches. Les charges conductrices désignées pour apporter les propriétés électriques au composite sont à base de carbone, à savoir du graphite, des nanofeuillets de graphite (GNP) et des nanotubes de carbone multi-parois (MWNT). Le but de ce chapitre est de présenter une sorte de « carte d'identité » des matériaux choisis pour l'élaboration d'électrodes déformables.

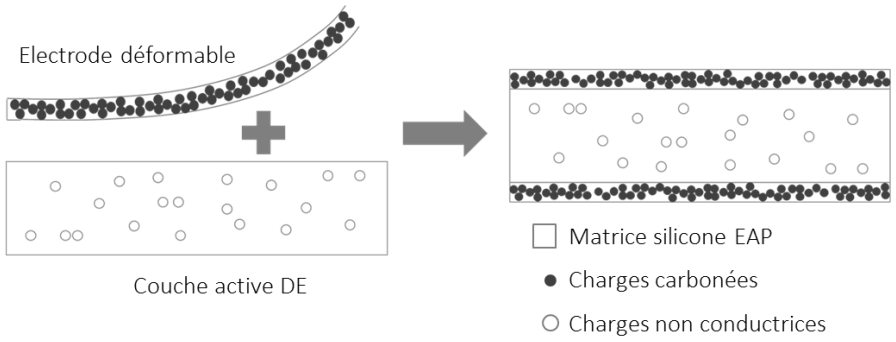


Figure II.1.1 – Concept du DEG de l'étude.

Le chapitre se compose de quatre parties. Les deux premières sont consacrées respectivement aux généralités sur les élastomères silicones et aux caractérisations physico-chimiques du grade retenu. La troisième partie est dédiée à la caractérisation des charges carbonées choisies comme particules conductrices. Enfin, la dernière partie présente la méthode de mise en forme des composites, leurs caractérisations physico-chimiques ainsi que l'analyse de leur morphologie.

II.2 Les élastomères silicones

II.2.1 Généralités sur le polydiméthylsiloxane (PDMS)

Communément appelés « silicones », les polyorganosiloxanes se distinguent des polymères organiques par un squelette organométallique constitué d'une alternance d'atomes de silicium (Si) et d'oxygène (O) et non d'un enchaînement d'atomes de carbone (C). Les liaisons covalentes formées entre le silicium et l'oxygène sont très stables, l'énergie d'une liaison Si-O étant plus élevée de 24 % qu'une liaison C-C [1,2]. Elles confèrent ainsi d'excellentes

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

propriétés de résistance à la fois en température et aux rayons ultraviolets et infrarouges, ainsi qu'une bonne tenue aux agressions chimiques. A contrario, le point faible des silicones réside dans leur faible tenue mécanique, ils sont donc renforcés pour certaines applications. La nature des groupements latéraux a également une forte influence sur les propriétés générales du silicone final visé.

Le premier polysiloxane a été synthétisé de façon non voulue en 1872 par Ladenburg. Depuis, les recherches académiques conjuguées aux recherches industrielles ont permis d'accroître la production dans les années 1940 à des fins militaires. A l'heure actuelle, la production industrielle de silicones est partagée entre un nombre d'entreprises limité qui détiennent les brevets (Dow Corning, Wacker, Elkem Silicones, Shin Etsu pour les plus connues). Le silicium ne se trouvant pas à l'état isolé dans la nature, la silice (sable, sédiments, roche) est utilisée comme ressource naturelle pour l'élaboration des précurseurs. Le plus utilisé est le diméthyldichlorosilane (DDS) de formule Me_2SiCl_2, obtenu suivant le processus de Rochow. La production de polysiloxane linéaire s'effectue ensuite en deux étapes [3]:

- La polycondensation des précurseurs pour former un mélange d'oligomères (chaînes de très faibles masses molaires) cycliques et linéaires.
- La transformation des oligomères en macromolécules de masses molaires plus élevées, par polycondensation des courtes chaînes linéaires terminées hydroxyle d'une part, et d'autre part par l'ouverture des oligomères cycliques.

Les différents motifs siloxaniques, présentés sur la Figure II.2.1, peuvent comporter une à quatre fonctions ou liaisons oxygène disponible. Les monofonctionnels (notés M), sont les limiteurs des chaînes linéaires et peuvent agir comme groupements fonctionnels dans les résines. Les difonctionnels (notés D) constituent le squelette des chaînes linéaires ou des composés cycliques. Les trifonctionnels (notés T) et les tétrafonctionnels (notés Q) permettent d'obtenir des branchements qui conduisent à des réseaux tridimensionnels.

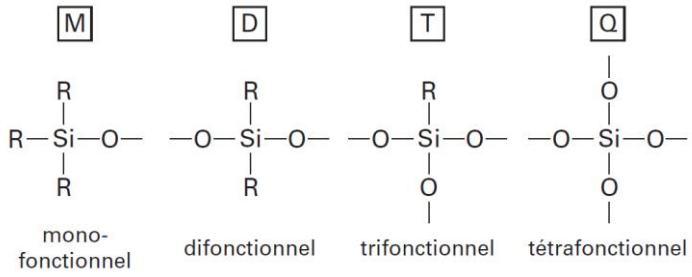


Figure II.2.1 – Formules chimiques des différents motifs siloxaniques [1].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Les silicones, très versatiles, présentent de nombreuses formes physiques et chimiques. Une classification par leur forme physique permet de les distinguer en fluides réactifs et non réactifs, gommes, gels, élastomères et résines. Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux élastomères qui sont de bons candidats pour les applications EAP.

II.2.2 Les différents grades d'élastomères silicones

Les silicones élastomères sont des matériaux réticulés, constitués en grande majorité de chaînes PDMS linéaires avec des bloqueurs réactifs aux extrémités. Un nœud de réticulation est une liaison chimique, et non physique, qui lie deux chaînes de polymères entre elles de façon covalente. La réticulation permet l'obtention d'un réseau de chaînes en trois dimensions. Le réseau tridimensionnel est formé via des agents réticulants ou par des fonctions portées sur les chaînes. Pour augmenter les propriétés mécaniques, des charges renforçantes sont ajoutées, principalement minérales comme la silice. D'autres additifs peuvent être envisagés comme des retardateurs de flamme, des stabilisants, ou encore des pigments.

Le monomère PDMS possède une masse molaire de $74\ g/mol$ et sa conformation la plus stable est celle où les groupements méthyle sont en position trans, de part et d'autre de la chaîne principale, comme indiqué sur la Figure II.2.2. Les propriétés de flexibilité et de mobilité des chaînes recherchées dans les élastomères sont induites par le grand angle de valence de la liaison Si-O-Si (143°), une distance interatomique élevée pour la liaison Si-O (1,63 Å) et l'absence de substituants sur l'atome d'oxygène [4].

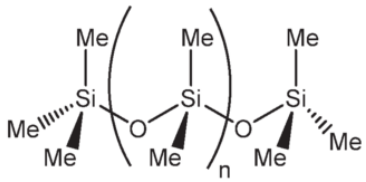


Figure II.2.2 – Structure du polydiméthylsiloxane en conformation trans.

De plus, les groupes organiques apolaires (méthyle dans le cas d'un PDMS simple) qui sont présents autour de la liaison O-Si-O la protègent tout en repoussant les chaînes entre elles. Cette combinaison de groupements organiques apolaires et de liaisons Si-O apportent des propriétés à la fois hydrophile et hydrophobe dans le même matériau, qui conduisent à de faibles interactions intermoléculaires, une bonne tenue thermique ainsi qu'une faible tension superficielle ($\sim 4 \times 10^{-2}\ N/m$) [1,4].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Pour plus de clarté, la Figure II.2.3 représente les différentes classes d'élastomères suivant leur température de réticulation, leur conditionnement avant réticulation et le type de réticulation mis en jeu. Les élastomères HTV en anglais (*High Temperature Vulcanisation*) ou EVC en français (Elastomère Vulcanisable à Chaud), ne peuvent pas être réticulés à température ambiante. Ils se divisent en deux branches, les gommes ou compounds d'une part, les LSR (*Liquid Silicone Rubber*) d'autre part. Les RTV en anglais (*Room Temperature Vulcanisation*) ou EVF en français (Elastomères Vulcanisable à Froid) peuvent être réticulés à température ambiante. Ils peuvent être vendus sous la forme de kit bi-composant (RTV-2) ou alors monocomposant (RTV-1). Différentes voies chimiques de réticulation sont possibles suivant le type de silicone choisi, via des peroxydes, par addition ou par condensation. Le choix de tel ou tel élastomère est donc motivé par l'application visée et la mise en œuvre associée.

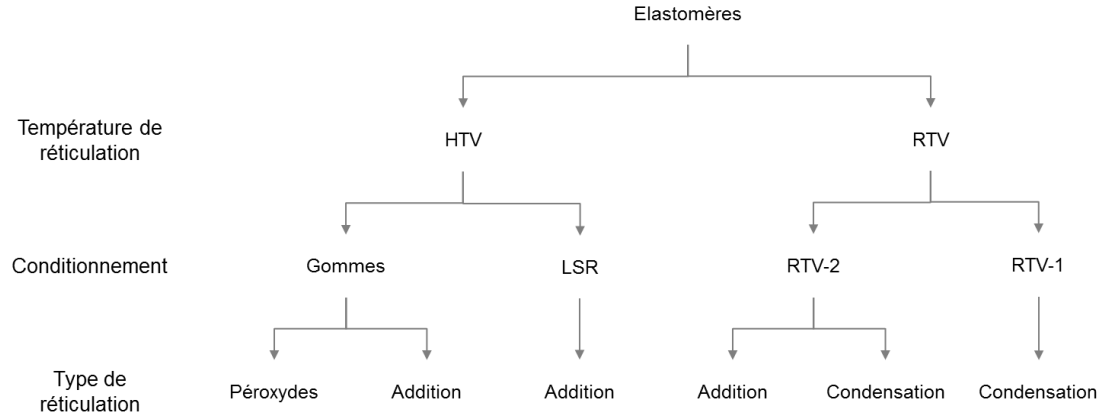


Figure II.2.3 – Classes d'élastomères silicones.

La grande diversité d'élastomères silicones disponibles permet ainsi de couvrir un panel très large d'applications au-delà des EAP, allant du simple mastic pour joints de salle de bain aux joints plus sophistiqués pour l'aéronautique, en passant par les implants médicaux [5], les moules à gâteaux ou les isolants pour l'électronique [6].

II.2.2.1 Les gommes HTV

Les gommes HTV, ou par abus de langage les HTV, se présentent sous la forme de barres de pâte malaxable de haute consistance dont les chaînes polymères sont vinylées. La réticulation des HTV, présentée sur la Figure II.2.4, nécessite l'utilisation de peroxydes organiques qu'il faut ajouter à la base élastomère pâteuse. Les peroxydes se décomposent à des températures supérieures à l'ambiante en formant des radicaux libres qui s'additionnent aux doubles liaisons disponibles le long des chaînes polymères. Les radicaux libres ainsi formés vont alors de nouveau réagir avec un groupe méthyle ou une fonction vinyle sur une chaîne voisine. L'utilisation de peroxydes entraîne un réseau hétérogène, les nœuds de réticulation pouvant se

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

former n'importe où le long de la chaîne. Il faut également noter que le réseau final conserve les produits résiduels de réaction.

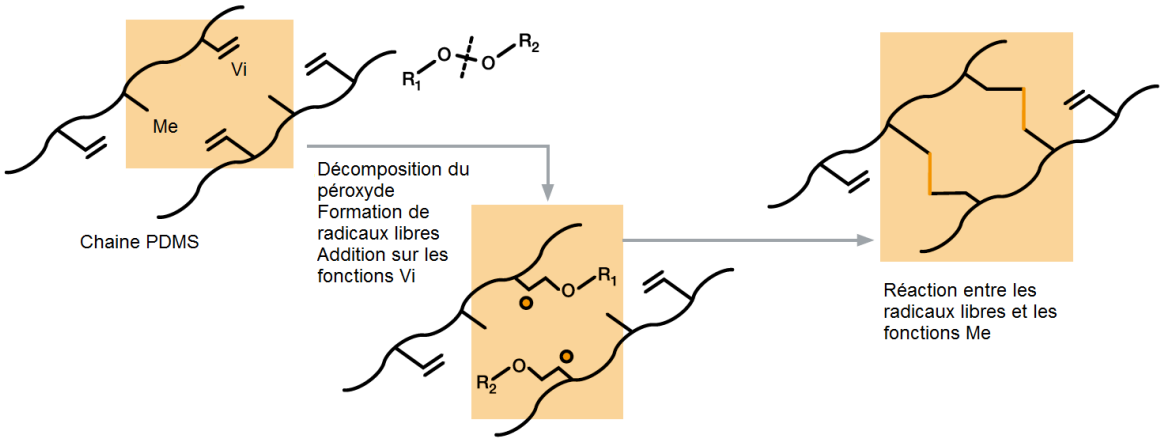


Figure II.2.4 – Schéma de la réticulation par peroxydes [Wacker].

II.2.2.2 Les RTV

Les RTV sont des élastomères formés à partir de chaînes PDMS de masses molaires très variables. Ils se présentent avant la réticulation sous la forme de base monocomposante ou bi-composante, de consistance liquide à pâteuse.

II.2.2.2.1 Les RTV-1

Les RTV-1 sont des bases prêtes à l'emploi qui réticulent grâce à l'humidité ambiante. Les chaînes polymères possèdent les fonctions qui vont réagir avec l'eau une fois au contact de l'air. La réticulation transforme progressivement la base non réticulée en élastomère final avec son réseau tridimensionnel, comme indiqué sur la Figure II.2.5.

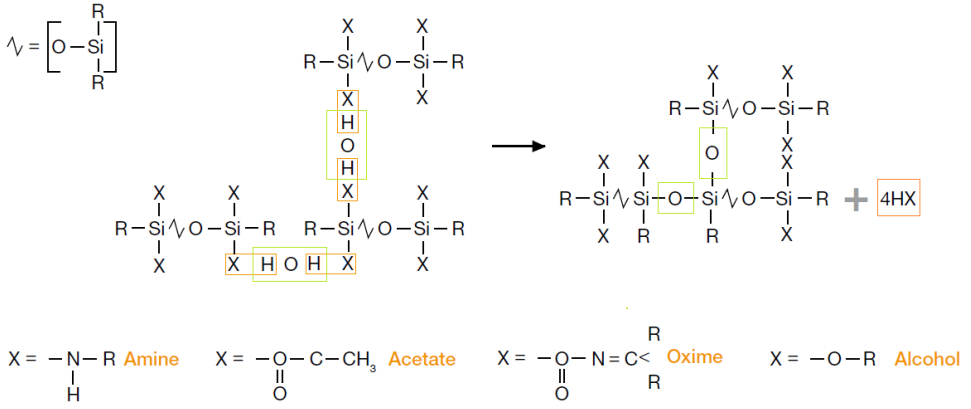


Figure II.2.5 – Réticulation par condensation. L'humidité de l'air est représentée par les rectangles verts « HOH »[Wacker].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

II.2.2.2.2 Les RTV-2

Les RTV-2 se présentent en kit de deux composants, généralement d'un pré-polymère et d'un agent réticulant. Plusieurs modes de réticulations sont possibles : par condensation et par addition. La réticulation débute lorsque les deux composants sont mis en présence. Les proportions des deux composants (ou parties) des RTV-2 varient en fonction de la densité de réticulation voulue pour l'application et des indications des fournisseurs.

- Réticulation par condensation (catalyseur à l'étain) :

La condensation des silanols sur les fonctions alcool est généralement catalysée par un sel d'étain et se déroule comme indiqué sur la Figure II.2.6. Cette réaction est suffisamment lente pour permettre une mise en forme du matériau après le mélange des deux composants.

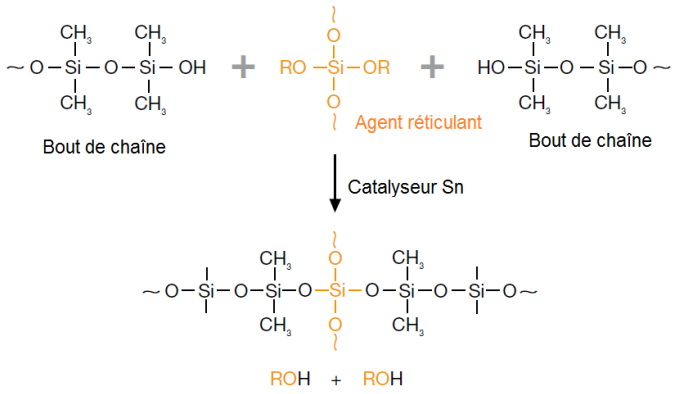


Figure II.2.6 - Réaction de condensation [Wacker].

- Réticulation par addition ou hydrosilylation (catalyseur au platine) :

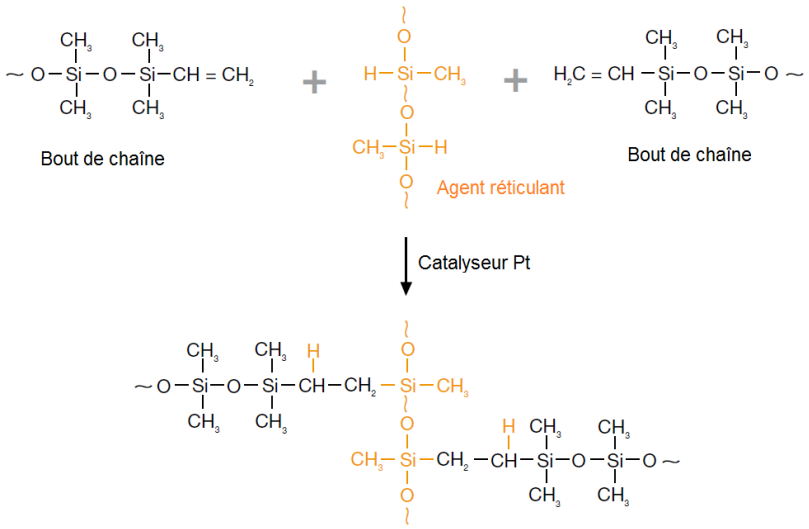


Figure II.2.7 - Réaction d'hydrosilylation [Wacker].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

La réticulation par addition n'est pas dictée par l'humidité de l'air. Lors de la réaction, les fonctions Si–H s'additionnent aux fonctions vinyle. Généralement, le temps de réticulation à température ambiante est de l'ordre de $24\ h$. La cinétique étant uniquement gouvernée par la température, il est possible de réduire le temps de réticulation en augmentant la température. L'hydrosilylation est rendue possible par la présence d'un catalyseur, généralement un dérivé du platine (Pt). Contrairement aux autres modes de réticulation, l'hydrosilylation ne conduit pas à de sous-produits de réaction, comme le montre la Figure II.2.7.

II.2.2.3 Les LSR

Les LSR se présentent communément sous la forme d'un kit de deux composants liquides à visqueux. Les deux parties contiennent des chaînes de même masse molaire, plutôt faibles. L'une contient des chaînes terminées par des fonctions vinyle, l'autre contient des chaînes comportant des fonctions Si-H et un catalyseur au platine. Les deux parties sont généralement introduites dans les mêmes proportions. Le réseau final est ainsi d'une grande régularité. Les LSR réticulent par addition (ou hydrosilylation), comme expliqué précédemment, et à haute température préférentiellement.

II.2.3 Le renforcement mécanique

D'un point de vue mécanique, les élastomères silicones sont dans leur ensemble prisés pour leur flexibilité, leur élasticité et leur pouvoir amortissant. Bien qu'ils ne soient pas destinés à la fabrication de pièces structurelles, les élastomères silicones présentent cependant des propriétés mécaniques trop faibles pour pouvoir être utilisés tels quels en dehors des applications pour les huiles et les gels. Le réseau est donc renforcé par des charges dites actives ou renforçantes. Dans le cas des silicones, l'agent renforçant le plus utilisé est la silice SiO_2.

La silice peut être naturelle (issue de roches) ou synthétique. Les silices synthétiques sont les plus répandues, dont le Tableau II.2.1 résume les deux principaux modes de préparation. Les particules primaires (sphériques), qui existent très peu à l'échelle individuelle, s'agrègent pendant le processus de fabrication. Elles sont donc présentes sous la forme d'agrégats et/ou d'agglomérats dont la taille, la structure et la surface spécifique peuvent grandement varier.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau II.2.1 – Principaux procédés de fabrication des silices [7].

Silices obtenues par voie humide	Silice obtenues par pyrolyse
Procédé sol-gel Formation d'un réseau siloxane par condensation de $Si(OR)_4$ (alocoxysilanes) en milieux aqueux La condensation peut être influencée par le pH Obtention d'une suspension de particules colloïdales = gel Séchage du gel Traitement thermique Obtention de particules de silice SiO_2	Silices de pyrohydrolyse (silice fumée) Hydrolyse dans une flamme de $SiCl_4$ (tétrachlorure de silicium) Formation de HCl et de SiO_2 Structure des particules (taille, surface spécifique, répartition) paramétrées par la concentration des réactifs, le temps de séjour et la température de la flamme
Silices de précipitation Acidification d'une solution de Na_2OXSiO_2 (silicate de sodium) Obtention directe de particules de SiO_2 individuelles	Procédé d'arc électrique Projection plasma

Quel que soit le procédé de fabrication utilisé, les groupements Si-OH (silanols) présents à la surface des particules de silice sont à l'origine des interactions avec le PDMS. En effet, comme présenté sur la Figure II.2.8, des liaisons hydrogène se forment entre les groupements silanols et les atomes d'oxygène du squelette de la chaîne polymère [8–10]. Les chaînes peuvent interagir avec la silice en plusieurs points, et différents types de pontages peuvent être réalisés suivant le nombre de chaînes adsorbées sur une même particule ou plusieurs, et leur enchevêtrement [10]. Les interactions avec les particules de silice peuvent donc être vues comme de nombreux nœuds physiques supplémentaires dans le réseau réticulé, d'où l'amélioration des propriétés mécaniques.

Ces nombreuses interactions augmentent également fortement la viscosité des bases élastomères [8]. Pour faciliter la mise en œuvre d'élastomères chargés, les silices peuvent être modifiées en surface pour diminuer le nombre de groupements hydroxyle. C'est le cas des silices dites hydrophobes pour lesquelles des groupements méthyle ou vinyle sont greffés sur la surface [7].

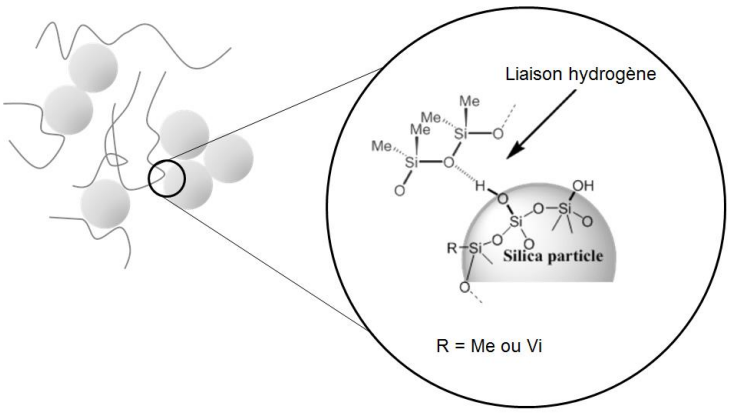


Figure II.2.8 - Interactions PDMS – silice [9].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

II.2.4 Le réseau réticulé réel

Comme dans tout matériau, la topologie réelle des réseaux réticulés comporte des défauts par rapport à la théorie, défauts qui sont illustrés sur la Figure II.2.9 [10,11] et la Figure II.2.10 [7]. Même par hydrosilylation, la réticulation conserve un caractère aléatoire qui entraine la formation de chaînes pendantes reliées au réseau par une seule extrémité ou à l'inverse des chaînes dont les extrémités sont reliées au même nœud. Ces chaînes ne participent pas à l'élasticité du réseau. Les nœuds de réticulation n'étant pas distribués de façon régulière sur l'ensemble du réseau, il existe des régions à faible densité de nœuds de réticulation accompagnées de volumes libres.

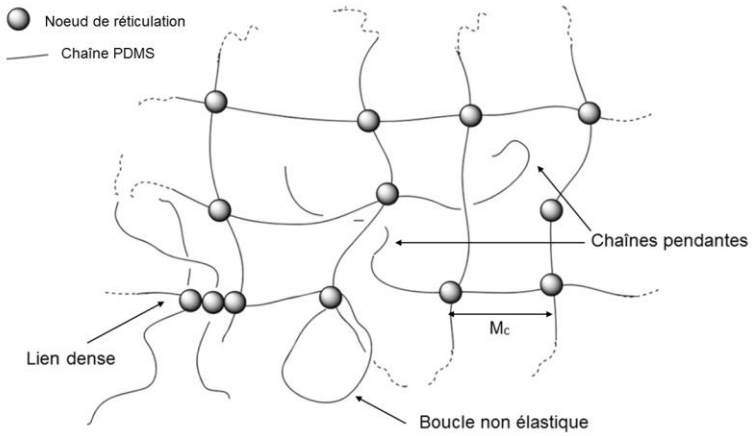


Figure II.2.9 - Défauts du réseau réticulé [10,11].

La présence de chaînes cycliques et de petites chaînes non réactives imbriquées dans le réseau tridimensionnel est également à noter dans les élastomères silicones [11]. Ces oligomères sont présents après polymérisation ou se forment pendant la réticulation lorsque des chaînes réticulent sur elles-mêmes. Les oligomères peuvent être piégés dans le réseau (B, C et D sur la Figure II.2.10) ou libres (A).

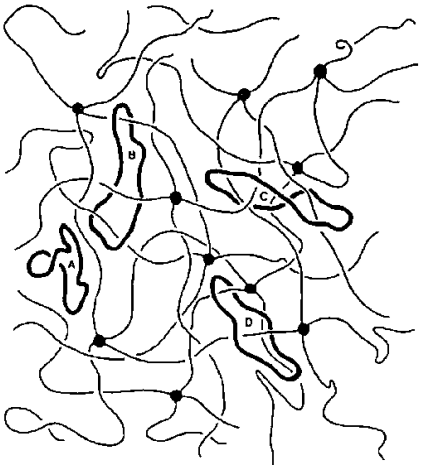


Figure II.2.10 - Schéma de piégeage de chaînes cycliques [7].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

L'ensemble de ces défauts vont participer aux propriétés du matériau final, tant d'un point de vue mécanique, rhéologique que diélectrique.

II.3 L'élastomère silicone de l'étude

Pour notre étude, l'élastomère RTV-2 commercial Sylgard 184® de Dow Corning a été utilisé comme matrice pour les électrodes et comme couche active EAP. Pour ne pas alourdir la lecture, il sera noté Sy184 par la suite. Ce grade commercial, très étudié dans la littérature en tant que DE [12–18], a été choisi pour sa facilité d'approvisionnement, la faible viscosité de ses pré-polymères et le type de réticulation mis en jeu, à savoir l'hydrosilylation.

En effet, pour faciliter la mise en forme des électrodes composites par enduction, la matrice possédant la plus faible viscosité semble la plus pertinente pour faciliter la dispersion des charges conductrices.

Tableau II.3.1 - Données sur la viscosité du Sylgard 184.

Donnée fournisseur sur la partie A	5,1 $Pa.s$
Donnée fournisseur sur le mélange A + B	3,5 $Pa.s$
Mesure de viscosité dynamique sur la partie A	4,62 $Pa.s$ (0,1 à 100 Hz)
Mesure de viscosité dynamique sur le mélange A + B	3,61 $Pa.s$ (0,1 à 100 Hz)

Comme expliqué précédemment, la réticulation par addition ne comporte pas de sous-produits de réaction qui pourraient influencer les propriétés diélectriques. De plus, la réticulation par addition n'étant pas sensible à l'humidité ambiante, la mise en forme des échantillons n'a pas nécessité de salle régulée en hygrométrie. Enfin, la faible viscosité des pré-polymères est un point essentiel qui permet d'envisager une mise en forme de films sans avoir recours à un solvant.

II.3.1 Caractérisations physico-chimiques des pré-polymères

II.3.1.1 Spectroscopie infrarouge (IR)

Pour mieux connaître la composition chimique des pré-polymères de l'élastomère choisi, des spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) en mode ATR (*Attenuated Total Reflectance*) ont été réalisés sur le pré-polymère A (noté Sy184 A) et l'agent de réticulation B (noté Sy184 B), et présentés sur la Figure II.3.1. L'appareil utilisé est un spectromètre Nicolet™iS™ de Thermo Fisher Scientific, avec un monocristal en diamant. La spectroscopie infra rouge (IR) est une technique qui repose sur l'interaction de la matière et de la lumière du

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

spectre IR. L'analyse du spectre transmis permet d'identifier des groupement chimiques, dont les fréquences de vibrations correspondent aux longueurs d'ondes du rayonnement IR.

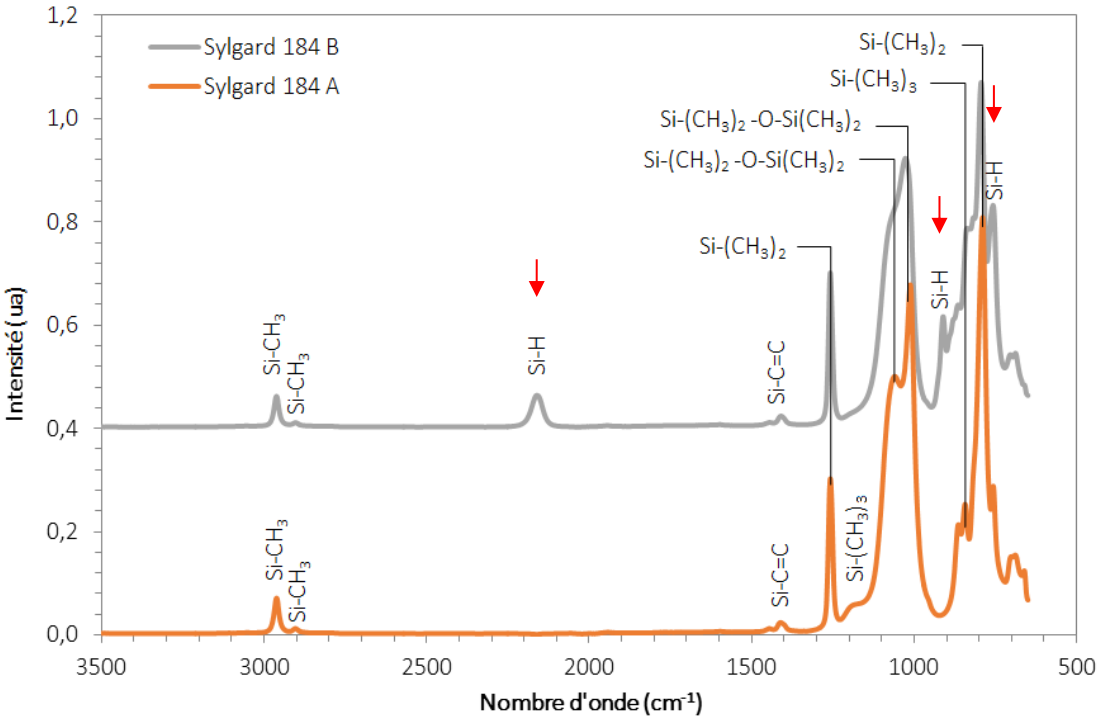


Figure II.3.1 – Spectres ATR des parties A et B du Sy184, notées Sy184 A et Sy184 B respectivement.

La différence remarquable entre les deux spectres est la présence de pics à 760, 900 et 2 146 cm^{-1} pour le groupe Si-H dans le Sy184 B, indiqués par des flèches rouges sur la Figure II.3.1. Des pics de la fonction vinyle sont présents pour les deux pré-polymères à 1 410 cm^{-1}. Les autres pics sont les mêmes pour les deux parties et sont caractéristiques du PDMS [2,19,20].

Ces spectres ATR sont en accord avec les données des fiches sécurité anglaises qui stipulent d'une part que la partie A est composée de PDMS et de PDMS terminé par des fonctions vinyle (Si-$(CH_3)_2$-CH_2-CH_2) à 1 020 et 1 090 cm^{-1}. Et d'autre part que la partie B est composée de copolymères diméthyl/méthylhydrogénosiloxane terminé Si-$(CH_3)_3$ (1 205 cm^{-1}), de PDMS terminé par des fonctions vinyle et de silane triméthylée et diméthylvinylée.

II.3.1.2 Spectroscopie RMN

Afin d'affiner au mieux la composition des pré-polymères, des spectres RMN (Résonnance Magnétique Nucléaire) de l'atome d'hydrogène et de l'atome de silicium ont été réalisés pour compléter les analyses infrarouge.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

La RMN est une technique spectroscopique qui exploite la capacité de certains atomes à absorber et relâcher de l'énergie lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique pulsé. L'énergie mise en jeu lors de la résonance correspond à une fréquence bien précise. Cette dernière est paramétrée par le champ appliqué mais également par l'environnement atomique et moléculaire de l'atome dont le noyau est sollicité. Il est donc possible par cette technique de déduire quel est l'environnement d'un atome précis dans un matériau (liquide ou solide).

Les mesures de RMN du proton ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Advance III possédant un champ d'une fréquence de résonance de 400 MHz. Le nombre de scan a été fixé à 256. Les échantillons ont été solubilisés dans du chloroforme deutéré ($CDCl_3$) en proportion 100 mg/mL et du tétraméthylsilane (TMS) a été ajouté en tant que référence. De l'acétylcétone de chrome III (noté $Cr(acac)_3$) a été utilisé en plus pour les observations en RMN du silicium, qui ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Advance II possédant un champ de 400 MHz. Le nombre de scans à été paramétré à 4 096. Toutes les mesures ont été réalisées à une température de 300 K.

II.3.1.2.1 RMN du proton ^1H

Le spectre du proton du Sy184 A de la Figure II.3.2 présente un massif de pics important pour les atomes d'hydrogène des fonctions vinyle autour de 6 ppm. Le pic le plus important à 0,1 ppm correspond aux déplacements des protons des groupements méthyle [19].

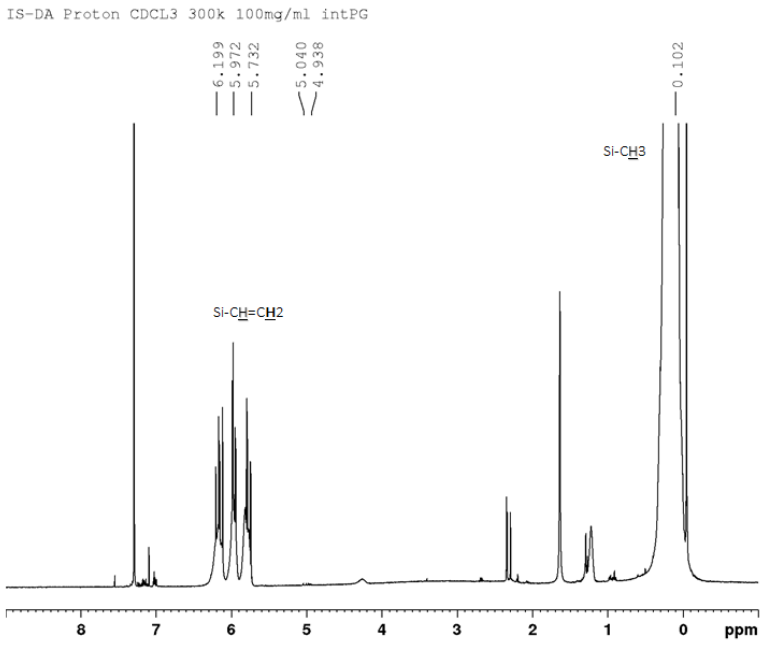


Figure II.3.2 – Spectres RMN du proton du Sy184 A.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Le spectre du proton du Sy184 B reporté sur la Figure II.3.3 indique par un pic de forte intensité à 4,75 *ppm* la présence de nombreuses fonctions Si-H, comme attendu. Le pic le plus important reste celui des groupements méthyle. Un massif de pics, plus complexe que pour le Sy184 A autour de 6 *ppm* atteste de la présence de fonctions vinyle. Les pics semblent être doublés, ce qui suggère deux types de fonctions vinyle différentes [19].

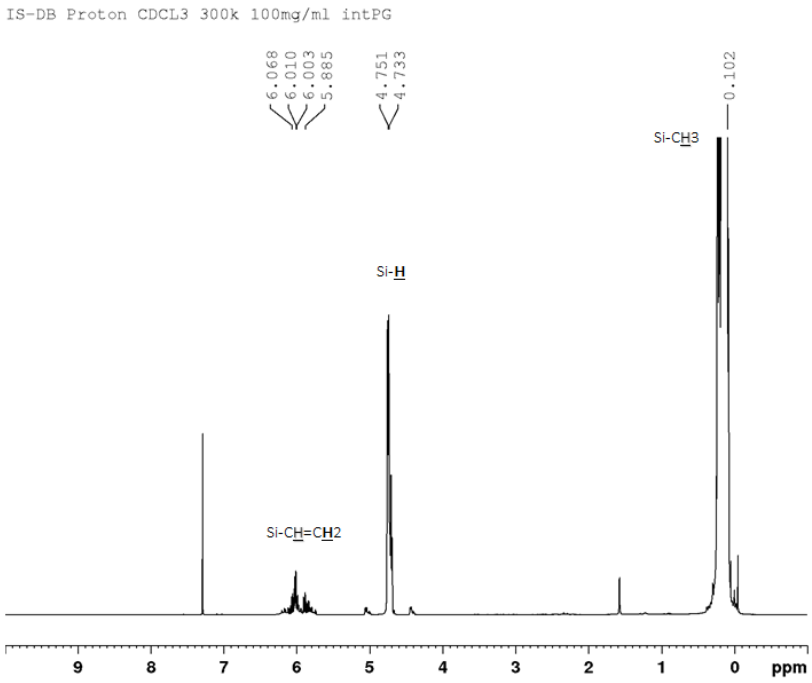


Figure II.3.3 – Spectres RMN du proton du Sy184 b.

Pour les deux spectres, le pic à 1,6 *ppm* de la fonction CH_3-C=O et ses satellites sont dus au nettoyage des tubes préalablement effectué avec de l'acétone. De plus le pic du solvant (chloroforme deutéré $CDCl_3$) dans lequel ont été solubilisés les pré-polymères est visible à 7,2 *ppm* [21].

II.3.1.2.2 RMN du silicium ^{29}Si

La RMN du silicium ^{29}Si permet d'associer des pics à des atomes de silicium suivant leur environnement ou leur implication dans un groupement fonctionnel. Pour faciliter l'indexation, la terminologie MQDT présentée au paragraphe II.2.1 est adoptée. La Figure II.3.4 schématise les domaines de déplacements des atomes de silicium des différents motifs siloxane.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

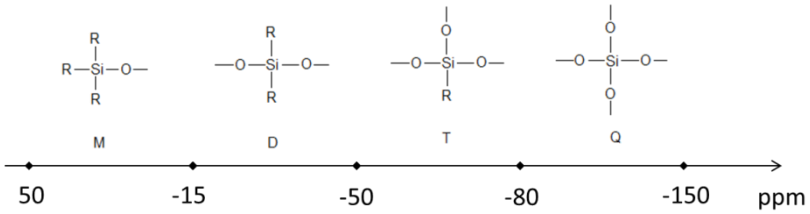


Figure II.3.4 – Domaines de déplacements des motifs siloxanes en RMN du silicium.

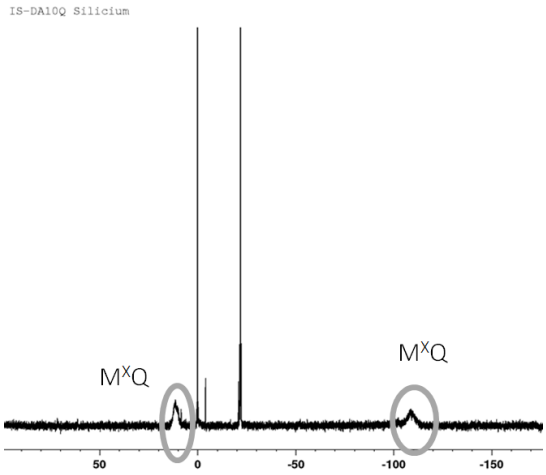


Figure II.3.5 – Spectre RMN du ^{29}Si de la partie Sy184 A.

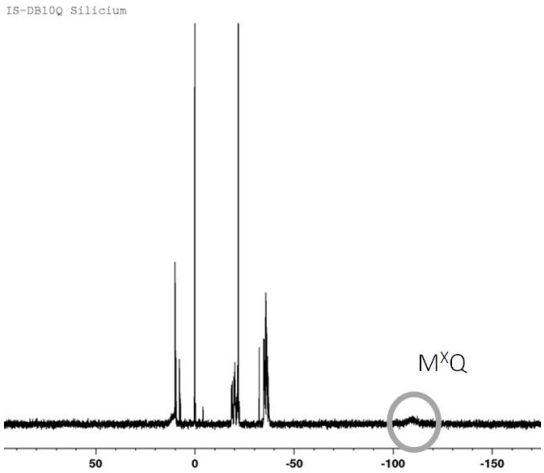


Figure II.3.6 – Spectre RMN du ^{29}Si de la partie Sy184 B.

Les pré-polymères sont solubilisés dans du chloroforme deutéré ($CDCl_3$) auquel est ajouté du tétraméthylsilane (TMS) en tant que référence, son pic étant centré sur le zéro. Les solutions sont ensuite placées dans des tubes en quartz dont le signal ne perturbe pas l'alignement de la ligne de base. La Figure II.3.5 et le Figure II.3.6 ci-dessus montrent les spectres du silicium des parties Sy184 A et Sy184 B. De larges signaux à 10 et $-110\ ppm$ prouvent la présence de résines silicone dans les deux parties. En effet, ces derniers sont caractéristiques des atomes de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

silicium présents dans un motif Q qui est relié à un motif M, tandis que les pics à 10 *ppm* sont caractéristiques des atomes de silicium d'un motif M relié à un motif Q. L'association d'un motif Q à un motif M prouve la présence d'oligomères siloxane conduisant à la formation d'un réseau dense de de nœuds de réticulation. Ces résines jouent le rôle de charges renforçantes, sans toutefois être de la silice fumée de pyrolyse. Comme indiqué sur les fiches de sécurité, il est envisageable que ces résines soient fonctionnalisées à leur surface par des fonctions vinyle et des groupements méthyle.

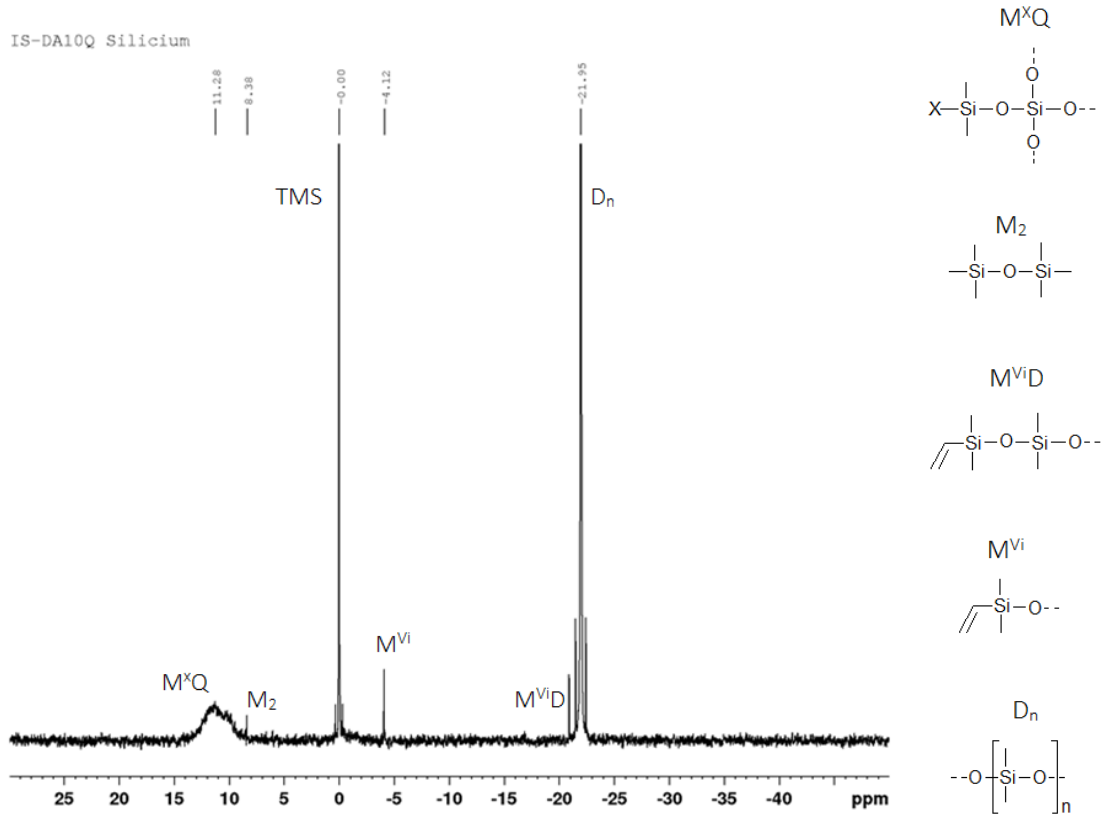


Figure II.3.7 – Spectre RMN du ^{29}Si de la partie Sy184 A.

La Figure II.3.7 représente un élargissement du spectre du silicium de la partie Sy184 A. Ainsi, les pics à $-4{,}12$ et $-22\ ppm$ confirment la présence de fonctions vinyle Vi, et précisent qu'elles sont en bout de chaîne car elles sont portées par un motif M (ainsi noté M^{Vi}) [2]. La présence de fonctions Si-H n'est pas présente sur ce spectre, les pics se confondant peut être avec le bruit de fond de la ligne de base et le large pic de résine entre 10 et 14 *ppm*. Un pic à 8,38 *ppm* indique que de petites molécules M_2 non fonctionnelles sont présentes dans la partie Sy184 A (voir formule sur la Figure II.3.7). Elles ne participent donc pas à la réticulation du réseau.

La Figure II.3.8 détaille la composition de la partie Sy184 B. La présence de fonctions Si-H est largement identifiée par le massif de pics de -36 à $-32\ ppm$ caractéristique du motif D^H

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

entouré de motif D. Ainsi, les fonctions Si-H sont portées sur les chaînes et non en bout de chaînes. C'est la raison pour laquelle nous nous permettons de parler de « copolymère », noté « copo » dans l'indexation du spectre. La présence supposée de deux types de fonctions vinyle évoquée dans le paragraphe II.3.1.2.1 précédent est confirmée par la présence d'un pic caractéristique de la fonction M^{Vi} à $-4{,}12\ ppm$ et d'un pic à $-3{,}45\ ppm$ indiquant la présence de cycles comportant 4 fonctions Si-Vi notés $D^{Vi}{}_4$. Ces cycles étant fonctionnels, ils participent à la réticulation du réseau, au même titre que les fonctions vinyle portées en bout de chaînes dans la partie A. Les M^{Vi} du spectre de la partie B correspondent de façon très probable à la fonctionnalisation de la résine étant donné qu'aucun pic $M^{Vi}D$ n'est observé.

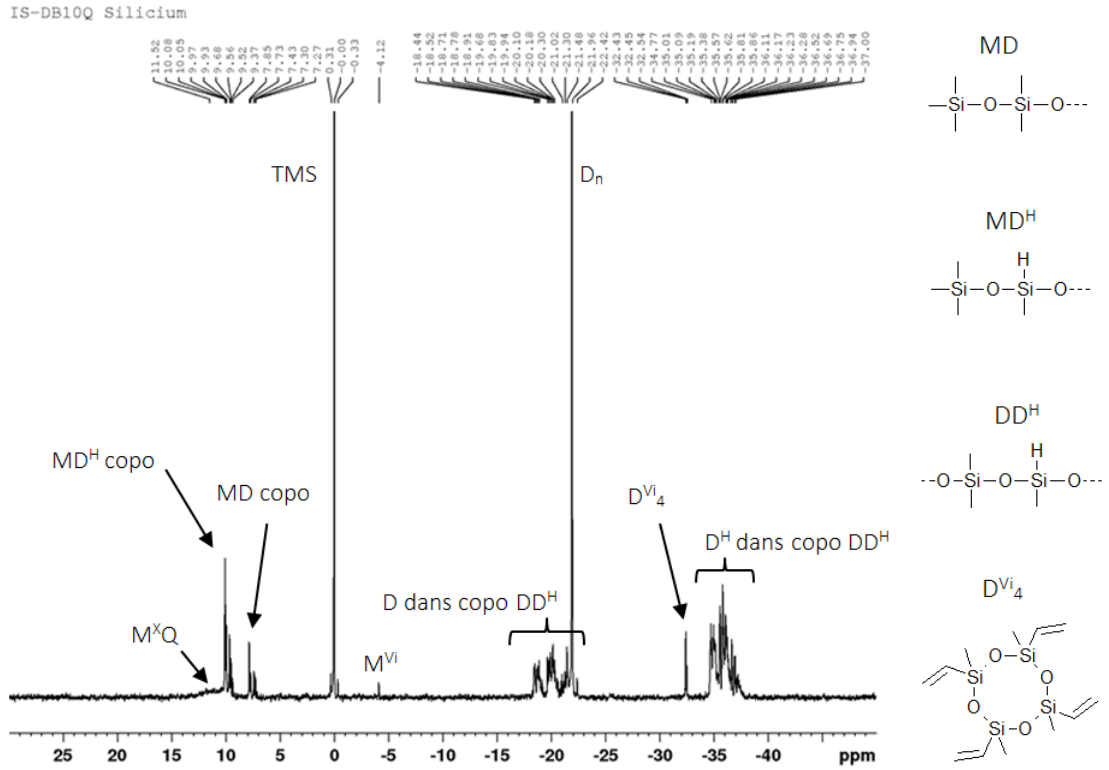


Figure II.3.8 – Spectre Si^{29}-RMN de la partie Sy184 B.

En résumé, la partie Sy184 A comporte des fonctions Si-Vi en bout de chaînes, tandis que la partie Sy184 B contient des fonctions Si-H répartie le long des chaînes. Le catalyseur au platine est donc présent dans le pré-polymère Sy184 A [22].

II.3.1.3 Analyses thermiques

II.3.1.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La dégradation thermique des pré-polymères a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). Les mesures ont été réalisées sur un appareil ATG TA Q500, sous flux d'azote, et les

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

échantillons placés dans des nacelles en platine. La Figure II.3.9 présente les thermogrammes des parties A et B pour deux vitesses de chauffe différentes (2℃ et 10℃/min). En effet, Delebecq *et al* ont étudié les mécanismes de dégradation du PDMS suivant la présence ou non de catalyseur au platine ainsi que de silice [23]. Il en résulte que pour une vitesse de chauffe de 50 °C/min le PDMS seul, sans platine et sans silice, ne laisse pas de résidu. Un PDMS contenant 21 %$mass$ de silice présente une masse résiduelle équivalente à 21 %$mass$, alors qu'un PDMS contenant du platine présente une masse résiduelle de 9,5 %$mass$. Enfin, un PDMS contenant 21 %$mass$ de silice et du platine conduit à un résidu de 40 %$mass$. Ces tests mettent en avant l'existence d'une synergie durant la dégradation thermique entre le PDMS, la silice et le catalyseur de platine. De fait, en présence de platine, les radicaux formés par la dégradation thermique se recombinent, conduisant à un résidu dense, noir et d'aspect brillant. Ce phénomène est couramment appelé « céramisation ». Delebecq *et al* ont également mis en évidence l'influence de la présence de fonctions vinyle et méthyle en bout de chaînes sur la masse résiduelle après dégradation thermique. La masse de résidu est plus élevée (d'environ 5 %$mass$) lorsque les chaines de PDMS sont terminées avec des fonctions vinyle [23].

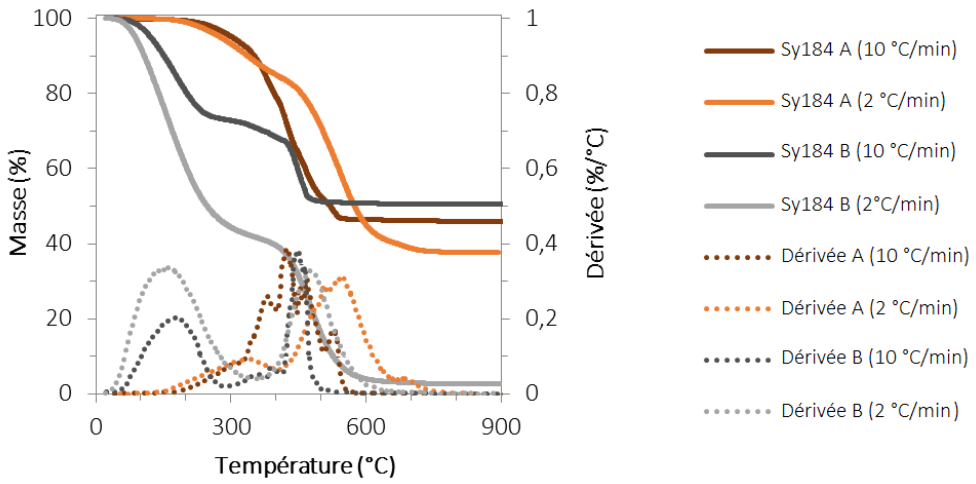


Figure II.3.9 – Influence de la vitesse de chauffe (2℃ et 10℃/min) sur les thermogrammes ATG des parties Sy184 A et Sy184 B.

Tableau II.3.2 – Masses résiduelles des parties Sy184 A et Sy184 B en fonction de la vitesse de chauffe.

Echantillon	Sy184 A (10°C/min)	Sy184 A (2°C/min)	Sy184 B (10°C/min)	Sy184 B (2°C/min)
Masse résiduelle (%mass)	60,7	37,7	46,0	2,7

En considérant qu'il est possible de minimiser les phénomènes de synergie en chauffant lentement, des analyses à 10 °C/min (vitesse de chauffe standard) et à 2 °C/min (vitesse de chauffe la plus lente possible sur l'appareil) ont été réalisées dans le but d'évaluer la quantité

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

de résine présente dans chacune des parties. Les masses résiduelles des pré-polymères en fonction de la vitesse de chauffe sont répertoriées dans le Tableau II.3.2.

Pour les deux pré-polymères, la masse résiduelle est plus élevée lorsque la chauffe est réalisée à une vitesse de 10 $°C/min$, nous considérons donc avoir atténué les phénomènes de synergie avec une vitesse de chauffe 2 $°C/min$. Concernant la partie Sy184 A, l'augmentation de la masse résiduelle avec l'augmentation de la vitesse de chauffe s'explique par la présence du catalyseur au platine, étant donné que ce pré-polymère ne comporte pas de fonctions Si-H. Les fonctions vinyles présentes, en terminaison des chaînes et sur la surface des particules de résine peuvent également contribuer à la masse résiduelle.

Les ATG effectuées à 2 $°C/min$ donnent vraisemblablement les masses résiduelles correspondant aux valeurs maximales des masses initiales de résine silicone. Ainsi, la quantité de résine contenue dans la partie Sy184 A est inférieure ou égale à 38 $\%mass$, tandis que la partie Sy184 B en comporte moins de 3 $\%mass$. Ces valeurs sont cohérentes avec les résultats des spectres RMN du paragraphe précédent.

Le taux global de résine silicone en tenant compte du ratio A : B entre les pré-polymère tel que 10 : 1, est donc au inférieur ou égal à 35 $\%mass$.

II.3.1.3.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les mesures de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) permettent de mettre en évidence les transitions thermiques d'un polymère, comme la fusion et la cristallisation de la partie cristalline, et la transition vitreuse de la partie amorphe. Les mesures ont été réalisées sous flux de diazote avec une rampe de température de 10 $°C/min$, sur un appareil Q20 de TA Instruments, équipé d'un système de refroidissement à l'azote liquide LNCS.

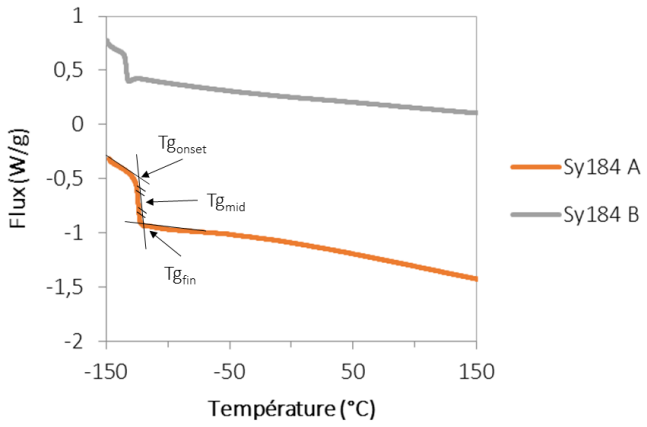


Figure II.3.10 – Thermogrammes DSC des parties A et B.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau II.3.3 – Tableau de valeurs liées à la transition vitreuse des parties A et B.

Echantillon	$Tg_{onset}\ (°C)$	$Tg_{mid}\ (°C)$	$Tg_{fin}\ (°C)$	$\Delta H\ (J/g.°C)$
Sy184 A	-126	-124	-123	0,32
Sy184 B	-135	-134	-133	0,28

La Figure II.3.10 et le Tableau II.3.3 associé présentent les résultats des thermogrammes DSC réalisés sur les parties Sy184 A et B. Il apparaît clairement une unique transition vitreuse (notée Tg pour *glass transition*), les pré-polymères ne comportent pas de phase cristalline et sont donc complètement amorphes. La transition vitreuse du Sy184 A est supérieure à celle du Sy184 B de $10\ °C$. Les mesures de viscosités données en début de chapitre indiquent que la viscosité de la partie Sy184 A est supérieure à la viscosité du mélange des pré-polymères. De plus, Carlson a étudié l'évolution de la température de la transition vitreuse en fonction de la masse molaire de PDMS linéaires et cycliques [24]. Il met en avant que les PDMS linéaires dont la masse molaire est comprise entre 530 et 2 260 g/mol sont amorphes et ont des transitions vitreuses de -136 et $-126°C$ respectivement. Les températures de début de transition (notées ici Tg_{onset}) données par cette étude sont très proches des températures mesurées pour les pré-polymères du Sy184. Par assimilation, la masse molaire des chaînes de la partie A est potentiellement supérieure à celle des chaînes contenues dans la partie B.

◆ ◆ ◆

En conclusion de ces analyses, la partie Sy184 A est donc composée en grande majorité de chaînes PDMS terminées par des fonctions vinyle Vi. Il contient donc également le catalyseur au platine. La partie A comporte au maximum une quantité de 38 $\%mass$ de résine MQ vinylées et méthylées en surface. Ce pré-polymère est entièrement amorphe avec une température de début de transition vitreuse de $-126\ °C$.

La partie Sy184 B est composée en grande majorité de courts « copolymères » PDMS comportant des fonctions Si-H le long de la chaîne et triméthylés en terminaison. Des cycles D_4 (comportant quatre atome de silicium) portant des fonctions vinyle Vi complètent la composition du Sy184 B. Comme dans la partie A, de la résine MQ vinylée et méthylée en surface est présente, mais en plus faible quantité (3 $\%mass$ au maximum). L'ensemble forme un pré-polymère amorphe dont la température de début de transition vitreuse est $-135\ °C$.

II.3.2 Caractérisations physico-chimiques de l'élastomère réticulé

L'élastomère silicone final Sy184, obtenu après mélange et réticulation des deux parties Sy184 A et Sy184 B a également été analysé par spectroscopie infrarouge, ATG et DSC, dans les mêmes conditions que les pré-polymères.

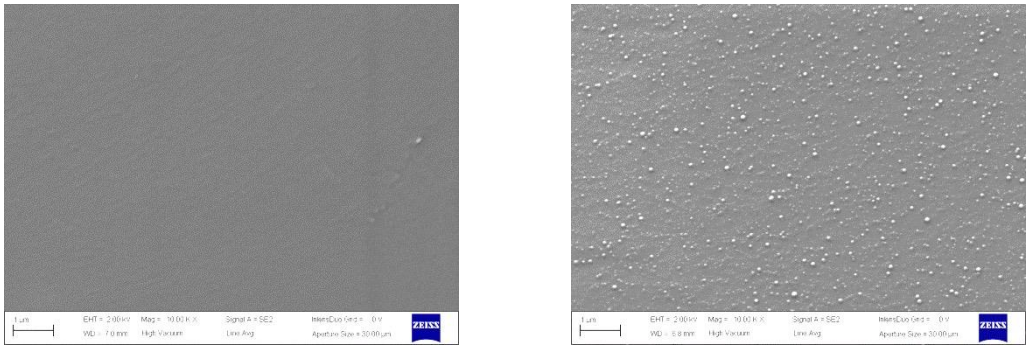
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

II.3.2.1 Protocole de réticulation du Sy184

Les pré-polymères sont introduits avec un ratio Sy184 A : Sy184 B égal à 10 : 1, comme préconisé par le fournisseur. Le mélange est réalisé au moyen d'un mélangeur planétaire Speedmixer® (modèle DAC 400). Le mélange réactif est ensuite enduit à l'aide d'une racle de modèle D^{r} Blade® sur une plaque recouverte d'un revêtement téfloné. Une étape de dégazage –de deux cycles de 15 min à un vide de 13 $mbar$– est effectuée avant de procéder à l'étape de cuisson paramétrée au préalable à 110 °C, pendant 1 h.

II.3.2.2 Analyse de la morphologie

La matrice seule réticulée a été observée au microscope électronique à balayage (MEB) sur un appareil Zeiss , pour une tension d'accélération de 2 kV. Les échantillons ont été surfacés au microtome cryogénique et une légère métallisation au carbone a été déposée sur la surface. Les clichés obtenus corroborent le fait que le Sylgard 184 ne soit pas renforcé avec de la silice fumée, contrairement au grade connu Elastosil RT 625 de Wacker. En effet, l'aspect granuleux de l'Elastosil RT 625 (Figure II.3.11 (b)) caractéristique de la présence de silice fumée est absent sur le Sylgard 184 (Figure II.3.11 (a)).



(a) (b)

Figure II.3.11 – Clichés MEB d'échantillons préparés par microtomie.
(a) Sylgard 184 et (b) Elastosil RT 625.

II.3.2.3 Spectroscopies infrarouge (IR) et Raman

La Figure II.3.12 présente les spectres infrarouge (IR) et Raman du Sy184 réticulé. La spectroscopie Raman repose sur l'interaction de la lumière (préférentiellement monochromatique) et de la matière, appelée diffusion de la lumière. Lorsque la longueur d'onde de la lumière diffusée est la même que celle du rayon lumineux incident, le processus est dit élastique et se nomme diffusion Raleigh. A l'inverse, lorsque que la longueur d'onde de la lumière diffusée est différente de celle du rayon incident, le processus est inélastique : il y a eu

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

création ou annihilation d'une ou plusieurs excitations dans le matériau. Si cette excitation correspond à un phonon optique, le processus s'appelle diffusion Raman.

L'ensemble des analyses Raman ont été réalisées sur un appareil Thermo Scientific DRX Raman Microscope, équipé d'un laser de longueur d'onde 532 nm et d'une caméra Olympus. La puissance du laser a été fixée à 2,5 mW pour des spectres réalisés à 10 scans. Le spectromètre infrarouge et les paramètres d'acquisition des spectres sont identiques à ceux donnés au paragraphe II.3.1.1.

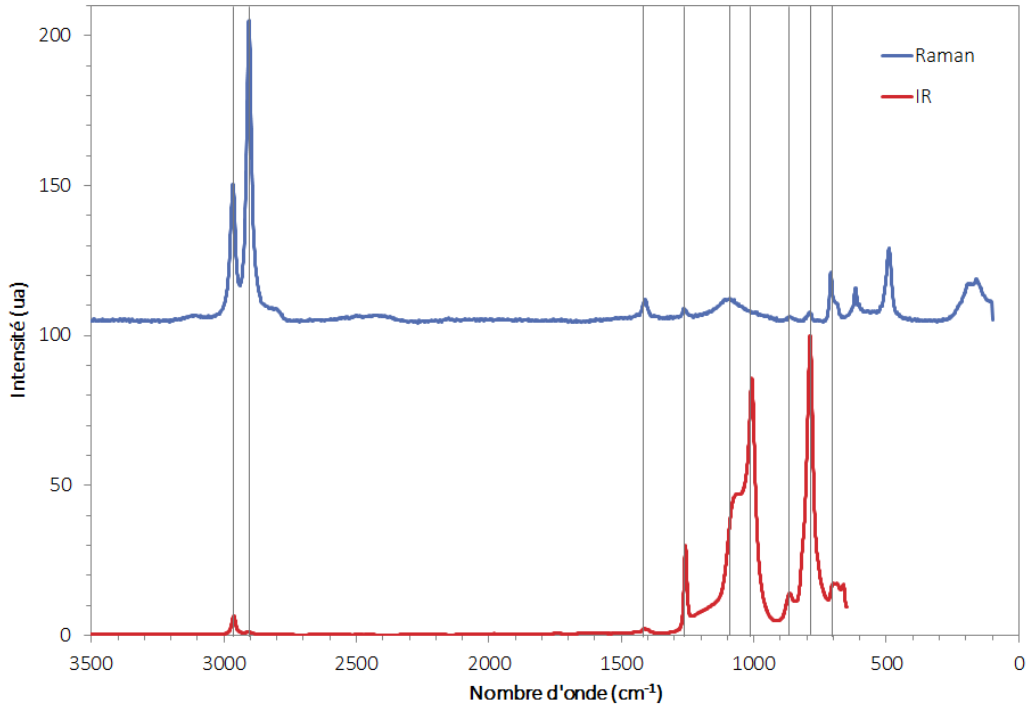


Figure II.3.12 – Spectres Raman et Infrarouge du Sy184 réticulé.

Tableau II.3.4 – Nombres d'ondes des pics caractéristiques des spectres IR et Raman.

Nombre d'onde (cm^{-1})		Groupe
Spectre IR	Spectre Raman	
2 966	2 965	$Si\text{-}CH_3$
2 905	2 905	$Si\text{-}CH_3$
1 414	1 410	Si-C=C
1 257	1 264	$Si\text{-}(CH_3)_2$
1 066	1 090	$Si\text{-}(CH_3)_2\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_2$
1 006		$Si\text{-}(CH_3)_2\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_2$
857	856	$Si\text{-}(CH_3)_2$
785		$Si\text{-}(CH_3)_2$
699	707	Si-C
	617	$Si\text{-}CH_3$
	490	Si-O-Si

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Comme attendu, les pics caractéristiques d'un PDMS sont présents, et possèdent les mêmes déplacements chimiques pour les deux techniques (traits verticaux sur le graphe). Ils sont répertoriés dans le Tableau II.3.4 [25]. Les intensités ont été normalisées sur le pic le plus intense pour chaque technique spectrale. Les pics des fonctions Si-H qui apparaissent à 2 146 et 760 cm^{-1} ont disparu, ce qui indique que la grande majorité des fonctions Si-H a réagi avec des fonctions vinyle lors de l'hydrosilylation. Le pic à 1 410 cm^{-1} associé aux fonctions vinyle est toujours visible ce qui prouve un excès de ces fonctions, dû aux chaines polymère d'une part et à la modification des particules de silice d'autre part.

II.3.2.4 Analyses thermiques

II.3.2.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Comme vu précédemment et illustré sur la Figure II.3.13, la rampe de température influence la masse résiduelle à l'issue de la dégradation thermique. La masse résiduelle obtenue avec une vitesse de chauffe de $2°C/min$ doit se rapprocher de la valeur du pourcentage massique de particules de silice. La masse résiduelle d'un film réticulé de Sy184 (30,84 $\%mass$ présenté dans le Tableau II.3.5) et le ratio 10 : 1 des masses résiduelles des pré-polymères A et B (34,55 $\%mass$, calculé à partir des valeurs du Tableau II.3.2) sont du même ordre de grandeur. L'écart d'environ 4 $\%mass$ est certainement dû au fait que les mécanismes de dégradation entre les pré-polymères non réticulés et un film réticulé ne sont pas exactement les mêmes. Une quantité de résine silicone MQ de 30 à 35 $\%mass$ reste néanmoins une bonne estimation pour un film réticulé de Sy184.

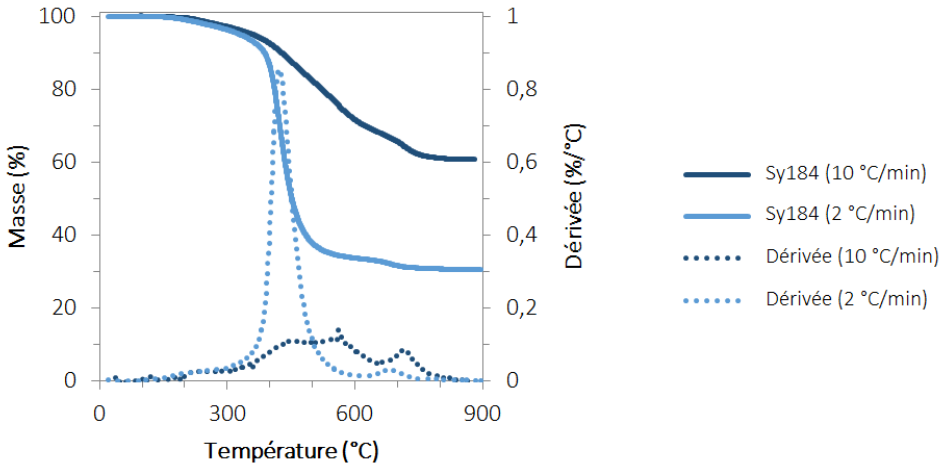


Figure II.3.13 – Influence de la vitesse de chauffe sur la dégradation de Sy184 réticulé.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau II.3.5 – Masses résiduelles du Sy184 réticulé en fonction de la vitesse de chauffe.

Sy184	10°C/min	2°C/min
Masse résiduelle (%mass)	50,5	30,8

II.3.2.4.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La Figure II.3.14 et le Tableau II.3.6 associé détaillent le thermogramme d'un film de Sy184 réticulé. La réticulation des pré-polymères donne une matrice amorphe, dont la transition vitreuse suit les mêmes températures de transition (onset, mid et fin) que la partie principale Sy184 A. De plus, l'absence de pic d'exothermie lié à une polymérisation résiduelle prouve que la réticulation est complète et conduit à une température de transition vitreuse de $-125\ °C$.

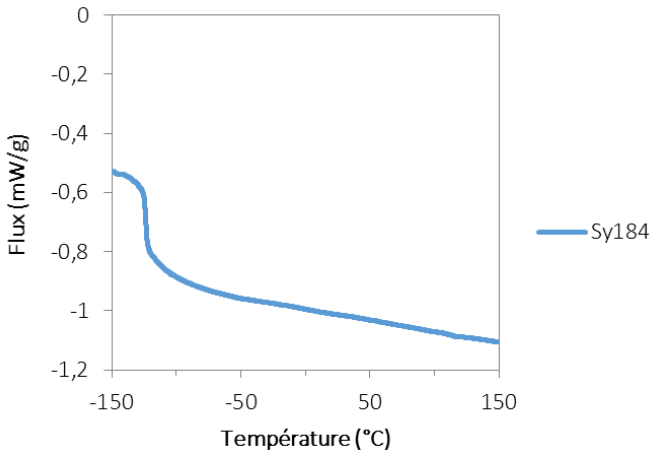


Figure II.3.14 – Thermogramme DSC de la matrice Sy184 réticulée.

Tableau II.3.6 – Tableau de valeurs liées à la transition vitreuse du Sy184 réticulé.

Echantillon	$Tg_{onset}\ (°C)$	$Tg_{mid}\ (°C)$	$Tg_{fin}\ (°C)$	$\Delta H\ (J/g.°C)$
Sy184	-125	-124	-122	0,34

◆ ◆ ◆

En conclusion de ces analyses, une fois réticulé, le Sy184 présente comme attendu des propriétés très proches du pré-polymère Sy184 A. La matrice est amorphe, avec une température de début de transition vitreuse à -125 °C. Le taux de charge en résine est estimé entre 30 et 35 $\%mass$. Les résines MQ –mises en évidence par la RMN– utilisées pour le renforcement mécanique sont modifiés en surface avec des groupes méthyle et vinyle.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

II.4 Les charges carbonées conductrices de l'étude

Les charges conductrices désignées pour ces travaux sont du graphite (G), des nanofeuillets de graphite (GNP) et des nanotubes de carbone (CNT) multi-parois. La Figure II.4.1 donne une illustration schématique de ces trois types de charges. Les généralités sur les charges seront données dans un premier temps, puis les charges utilisées dans ce travail seront présentées ainsi que leurs caractérisations physico-chimiques.

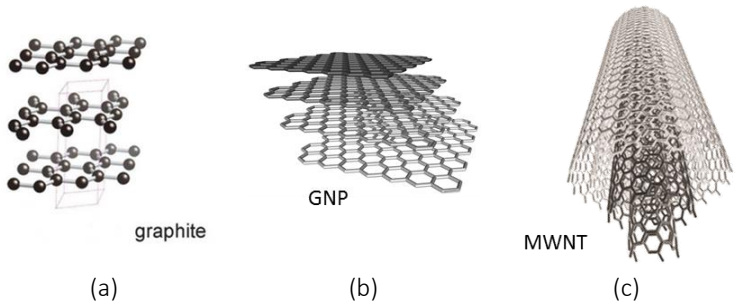


Figure II.4.1 – Représentation des charges carbonées de l'étude : (a) la maille cristalline du graphite, (b) plans de graphène d'un GNP, (c) une coupe d'un MWNT.

II.4.1 Généralités sur le graphite

Le graphite est un solide cristallin noir à l'éclat métallique qui est composé d'empilements de plans d'atomes de carbone organisés en nid d'abeille. Dans ces plans ou feuillets, les atomes de carbone, hybridés sp^2, sont liés entre eux par des liaisons covalentes. Les électrons π permettent d'assurer une conductivité électrique élevée dans le plan. Les feuillets sont liés entre eux par des interactions de Van der Waals, la conductivité du graphite est ainsi fortement anisotrope [26].

Il peut être de provenance naturelle ou synthétique. Le graphite naturel est issu de gisements dont la teneur en graphite du minerai extrait est comprise entre 3 et 20 $\%mass$. Le minerai est ensuite purifié par broyages successifs en phase humide, et si nécessaire par voie chimique. Le graphite synthétique est obtenu par graphitisation de précurseurs carbonés comme le coke de pétrole. La graphitisation consiste à faire passer un courant électrique dans le précurseur pour qu'il chauffe jusqu'à $3\,000°C$ par effet Joule [26].

II.4.2 Généralités sur les nanofeuillets de graphite

Les nanofeuillets de graphite ou *Graphite Nanoplatelets* notés par la suite GNP sont des empilements de quelques plans de graphène qui sont, comme pour le graphite, constitués d'atomes de carbone hybridés sp^2 organisés en nid d'abeille (voir Figure II.4.1 (b)). Le nombre

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

de plans empilés est de l'ordre d'une ou plusieurs dizaines, ce qui confère à un nanofeuillet de graphite une dimension nanométrique sur l'épaisseur.

Plusieurs méthodes ont été développées pour produire des GNP, qui peuvent être regroupées en deux familles principales, à savoir les processus « *bottum up* » et « *top down* » [27,28]. Les méthodes « *bottum up* » regroupent la technique de dépôt de vapeur chimique (*Chemical Vapor Deposition* ou CVD), la croissance épitaxiale sur substrat de carbure de silicium (SiC), l'ouverture de nanotubes de carbone ou encore la réduction du monoxyde de carbone (CO). Ces techniques permettent l'obtention de feuillets de grande qualité mais avec des rendements faibles. Les techniques « *top down* » sont basées sur l'exfoliation directe du graphite ou l'exfoliation d'oxyde de graphite suivie d'une étape de réduction. L'exfoliation directe du graphite peut être réalisée par clivage micromécanique, dissolution du graphite dans des super-acides ou exfoliation électrochimique dans des liquides ioniques. Les rendements obtenus sont plus élevés, et les techniques d'exfoliation d'oxydes de graphite sont vraisemblablement celles qui permettent d'obtenir de grandes quantités de GNP pour en faire des poudres. L'exfoliation des oxydes de graphite peut se faire dans des solvants ou de l'eau, par voie mécanique ou chimique, ou encore thermiquement. La réduction des feuillets d'oxydes peut être thermique ou chimique.

II.4.3 Généralités sur les nanotubes de carbone

La découverte des nanotubes de carbone –notés par la suite CNT de l'anglais *Carbon Nanotubes*– par Iijima en 1991 [29], est consécutive à la découverte des fullerènes par Osawa d'une part et Kroto *et al* d'autre part [30]. Ces molécules, ressemblant à des cages, sont composées d'atomes de carbone dont les motifs de répétition sont hexagonaux (comme le graphite ou le graphène) mais également pentagonaux et/ou heptagonaux. Les fullerènes peuvent prendre la forme d'une sphère, d'un ellipsoïde, ou bien d'un tube fermé aux extrémités suivant le nombre d'atomes de carbone qui les compose (les atomes sont organisés en hexagones le long du tube). Ces derniers ont suscité un enthousiasme scientifique qui ne faiblit pas.

Les dimensions des CNT varient mais ils tiennent leur préfixe nano de par la petite taille (nanométrique) du diamètre des tubes. Les CNT peuvent être à mono-paroi (*single wall carbon nanotube* ou SWNT) ou à multi-parois comme illustré sur la Figure II.4.1 (c) (*multiple wall carbon nanotube* ou MWNT). Ainsi le diamètre du tube varie suivant le nombre de feuillets, allant de $0{,}50\ nm$ à plusieurs dizaines de nanomètre. Les premières observations montrent que les parois des MWNT sont espacées de $0{,}34$ à $0{,}40\ nm$ [29]. La longueur des tubes varie quant

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

à elle du micromètre à quelques centaines de micromètres, suivant la méthode de synthèse utilisée. Le facteur de forme des CNT est par conséquent très élevé, ce qui permet de les considérer comme des objets unidimensionnels.

Plusieurs méthodes de synthèse ont vu le jour pour la production de CNT. Elles peuvent être classées suivant la gamme de températures mise en jeu [31]. Les méthodes de synthèse par voie « haute température » (plus de 1 000 ℃) consistent en la création d'un plasma de graphite par arc électrique, ablation laser ou encore vaporisation grâce à un four solaire [32]. Les méthodes de synthèse utilisant des « températures intermédiaires » (moins de 1 000 ℃) sont des techniques de dépôt chimique en phase vapeur simple (*Chemical Vapor Deposition* ou CVD) ou bien couplée avec un plasma froid (PE-CVD pour *Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition*) [33]. Dans de nombreux cas, la croissance des nanotubes doit être catalysée, via un substrat ou des particules métalliques (fer, nickel ou cobalt pour les plus courants). Le choix des précurseurs et des catalyseurs impacte directement les dimensions finales des CNT [34].

II.4.4 Les charges utilisées dans cette étude

Les charges commerciales utilisées dans ces travaux sont du graphite TIMREX KS 75 de Timcal, des nanofeuillets de graphite KNG 180 de Knano et des nanotubes de carbone multi-parois TNM5 de Timesnano. Elles sont répertoriées dans le Tableau II.4.1. Ces trois types de charges diffèrent entre autre par leur facteur de forme ainsi que leur dimensionnalité. En effet, les particules unitaires de graphite ont le facteur de forme le plus faible et sont tridimensionnelles (3D). Les MWNT ont le facteur de forme le plus élevé et sont considérés comme unidimensionnels (1D). Les particules unitaires du GNP sont quant à elles plaquettaires (2D) avec un facteur de forme intermédiaire.

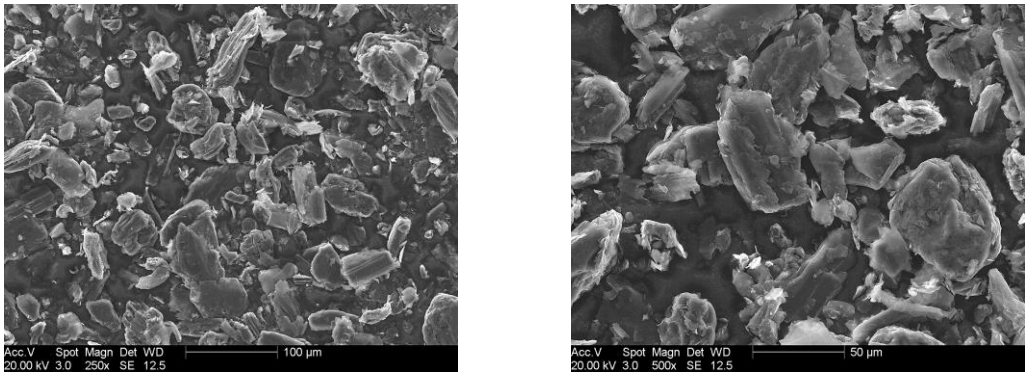
Tableau II.4.1 – Tableau récapitulatif des charges carbonées utilisées.

Charge	Notation	Nom commercial	Fournisseur	Dimensions	Facteur de forme	Fabrication
Graphite	G	KS 75	Timcal	Diamètre $< 75\ \mu m$	$\sim 1{,}6$	Graphitisation
GNP	180	KNG 180	Knano	Diamètre $8\ \mu m$ Epaisseur $28\ nm$	~ 290	-
MWNT	CNT	TNM5	Timesnano	Diamètre Intérieur $5-10\ nm$ Diamètre extérieur $20-30\ nm$ Longueur $10-30\ \mu m$	~ 480 à $\sim 1\,430$	CVD

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Les trois types de charges se présentent sous la forme de poudres et ont été utilisées à l'état brut, sans modification. Les figures suivantes présentent des images de microscopie électronique des charges à la réception. Les clichés ont été réalisés grâce à un microscope électronique à balayage (MEB) Philips XL 30, pour une tension d'accélération de 20 kV pour le graphite, et 5 kV pour les nano charges. Les échantillons n'ont pas été métallisés, et ont été préparés en saupoudrant les différentes charges, sans les tasser, sur un adhésif conducteur. Quelques mesures de dimension, non présentées ici, ont été réalisées dans le but d'estimer le facteur de forme de chacune des charges. Ces estimations sont reportées sur le Tableau II.4.1.

La Figure II.4.2 donne un aperçu de la distribution de la taille des particules de graphite, qui va de quelques micromètres de diamètre à plusieurs dizaines de micromètres. Les particules n'ont pas de forme extrêmement bien définie ni reproductible, la désignation « ellipsoïdale » sera par la suite utilisée. Un grand rayon moyen de 21 μm et un petit rayon moyen de 13 μm ont été mesurés sur des clichés différents (environ vingt mesures). Le facteur de forme correspondant est donc d'environ 1,6.



(a) (b)

Figure II.4.2 – Images MEB du graphite KS 75 à la réception. (a) × 150, (b) × 500.

La Figure II.4.3 présente des clichés de microscopie des nanofeuillets de graphite. La forme des plaquettes n'est pas exactement circulaire, mais le diamètre moyen paraît très cohérent avec celui donné par le fournisseur (8 μm). La structure en feuillets est clairement observable, et il apparaît également que les plaquettes sont agrégées (Figure II.4.3 (b) et (c)). Une première estimation de l'épaisseur des GNP (28 nm) a été effectuée sur un cliché unique de microscopie électronique à transmission (TEM), réalisé par le laboratoire partenaire du projet MSSMat et donné en Figure II.4.4.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

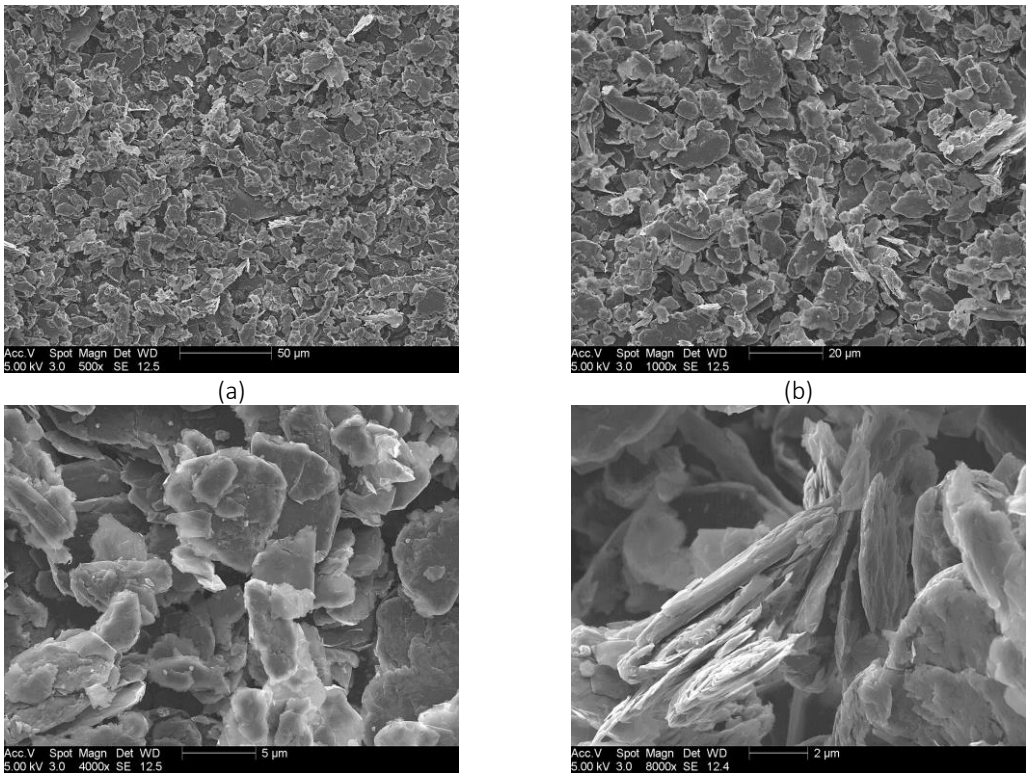


Figure II.4.3 – Images MEB du GNP KNG 180 à la réception.
(a) × 500, (b) × 1 000, (c) × 4 000 et (d) × 8 000.

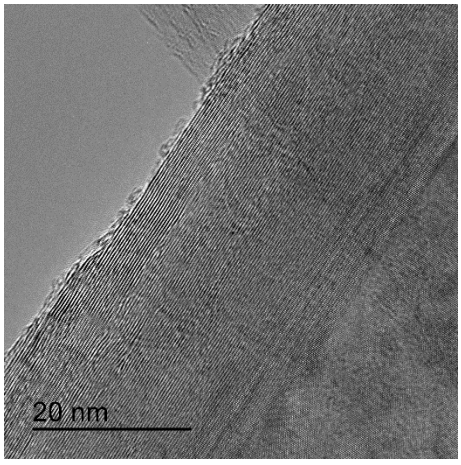


Figure II.4.4 – Image TEM de la tranche d'un feuillet de GNP KNG 180 à la réception, réalisées par le MSSMat.

La Figure II.4.5 présente des clichés MEB des nanotubes de carbone. Les différents grossissements réalisés permettent de se rendre compte du fort enchevêtrement des CNT. En effet, à un faible grossissement (Figure II.4.5 (a)) des agrégats de quelques micromètres de diamètre et des agglomérats de plusieurs dizaines de micromètres de diamètre sont uniquement visibles. Les CNT à proprement parler se devinent pour des grossissements plus élevés. Ils sont regroupés soit en pelottes serrées (Figure II.4.5 (c)), soit en réseaux « chevelus » moins denses (Figure II.4.5 (d)). Une vingtaine de mesures du diamètre externe des nanotubes a été réalisée

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

sur une image TEM réalisée au Centre Technologique des Microstructures de Lyon (CTμ), présentée en Figure II.4.6. L'estimation du diamètre des CNT donne 21 *nm*, ce qui est cohérent avec les données du fournisseur.

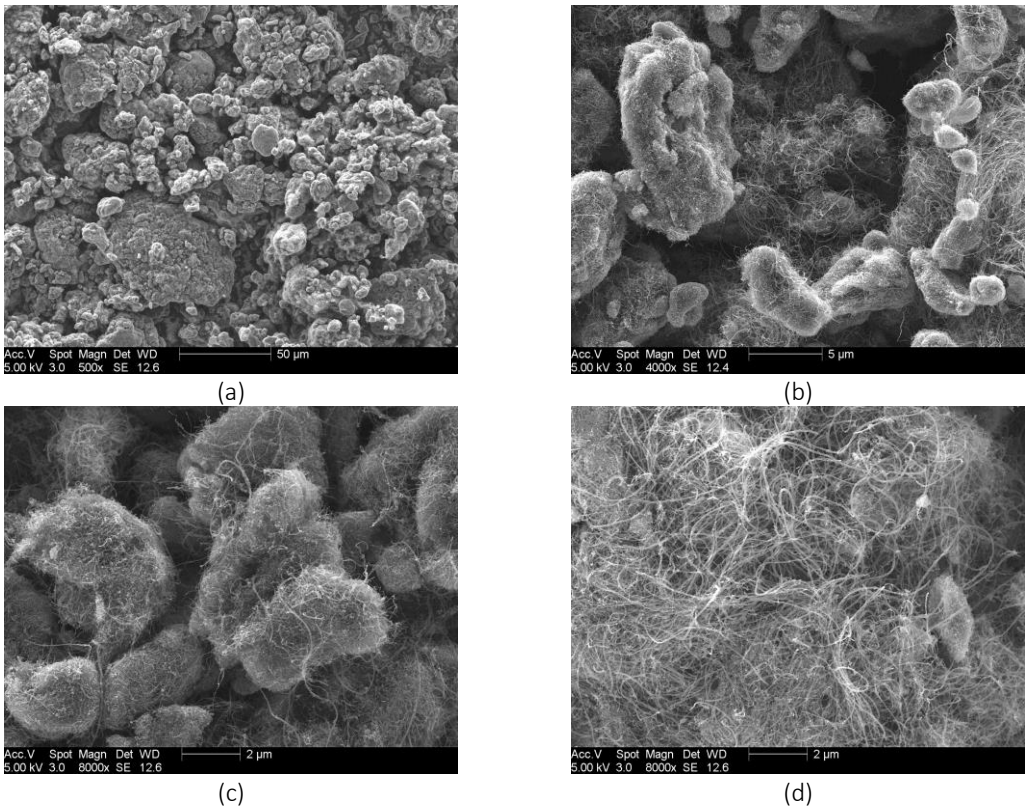


Figure II.4.5 – Images de microscopie électronique des CNT TNM5 à la réception. (a) × 500, (b) × 4 000, (c) × 8 000 et (d) × 8 000.

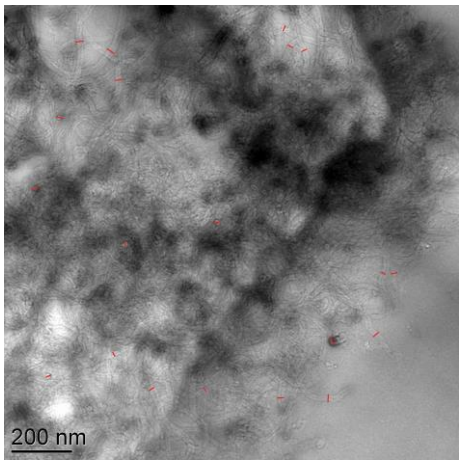


Figure II.4.6 – Image TEM d'un agrégat de CNT TNM à la réception, réalisées au CTμ.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

II.4.5 Caractérisations physico-chimiques des charges

II.4.5.1 Spectroscopie Raman

La Figure II.4.7 présente les spectres Raman des charges étudiées. La spectroscopie Raman permet l'observation facile de la structure du graphite ainsi que des nano charges carbonées, contrairement à la spectroscopie infrarouge. La raie la plus intense pour les trois types de charges, située autour de 1 580 cm^{-1}, est appelée raie G pour « graphite ». Elle est caractéristique du réseau graphitique (carbone hybridés sp^2 et élongation des liaisons C=C) [35,36]. Pour les CNT, l'intensité de ce pic dépend du diamètre du tube ainsi que de l'hélicité d'enroulement. Généralement, le pic de la raie G est plus large pour des CNT que pour le graphite et est également observé vers des nombres d'onde plus élevés [37], ce qui est effectivement vérifié sur la Figure II.4.7. Les raies D et 2D, respectivement à 1 350 et 2 700 cm^{-1}, sont caractéristiques des « défauts » du réseau cristallin (bords, « *breathing mode* » des carbone sp^2 dans les cycles) [36,38]. La raie 2D est le double de la raie D (diffusion à deux phonons), c'est sur ce pic que les spectres sont normalisés pour pouvoir être comparés [27]. Pour les nanocharges de type GNP, la raie 2D permet d'identifier le nombre de couches de graphène, la forme du pic changeant de façon importante selon un empilement de un à cinq plans de graphène. Au-delà, la forme du pic est identique à celui du graphite [37,39]. Dans notre cas, le spectre du graphite et des GNP sont quasiment superposables, ce qui est cohérent avec l'épaisseur des GNP KNG 180, mesurée à 28 nm.

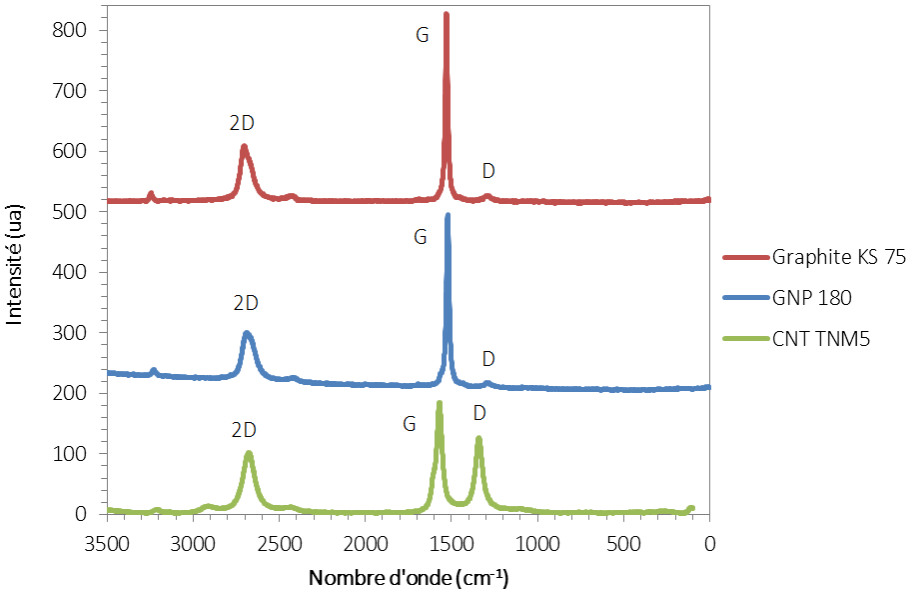


Figure II.4.7 – Spectres Raman des charges carbonées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Le ratio des intensités des raies D et G renseigne sur la longueur des domaines de cohérence dans les particules, souvent assimilées à la taille des cristallites, suivant l'équation suivante :

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L} \qquad \text{II.4.1}$$

Avec $I(D)$ et $I(G)$ les intensités des raies D et G respectivement, $C(\lambda) \sim 2{,}4 \times 10^{-10}\lambda^4$ une constante liée à la longueur d'onde λ (en nm) du rayon incident et L la taille des domaines de cohérence (en nm) [35,40].

Tableau II.4.2 – Tableau de valeur des ratios des intensités et des tailles de domaines de cohérence des charges carbonées.

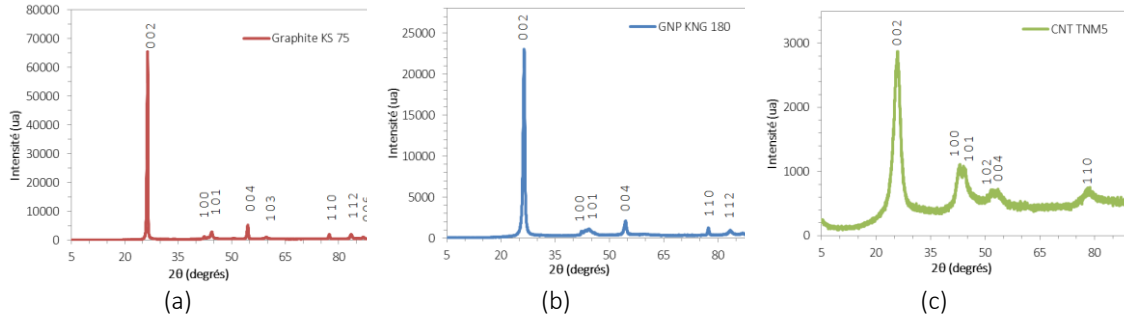
Particule	$I(G)/I(D)$	$L\ (nm)$
Graphite	19,08	384
GNP	16,21	320
CNT	1,46	28

Le Tableau II.4.2 présente les tailles des domaines de cohérence calculées à partir des intensités des pics des spectres de la Figure II.4.7 et $C(\lambda) = 19{,}2\ nm$. Les longueurs des domaines de cohérence respectent comme attendu l'ordre de taille des différentes particules. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec la littérature. En effet, Cançado *et al* ont relevé pour différents graphites et nano graphites traités thermiquement des longueurs de domaines de cohérence allant de 25 à 450 nm [40,41] et Wissler reporte $L > 100\ nm$ pour des graphites synthétiques et $L \sim 20\ nm$ pour des graphites micro cristallins [42].

II.4.5.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui permet l'analyse de différents paramètres structuraux dans des matériaux cristallins. En effet, la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques (quelques Angströms) et le réseau tridimensionnel d'un cristal peut les diffracter. Les échantillons ont été réalisés par nos soins et analysés au Centre de Diffractométrie Henri Longchambon de Lyon (CDHL). L'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'une anticathode de cuivre et d'un filtre de nickel en sortie. Les analyses en 2θ donnent des pics caractéristiques d'une famille de plans réticulaires et dont la position ne dépend que de la distance entre ces plans, et donc de la maille cristalline. L'indexation se fait grâce à la banque de diagrammes de référence de l'ICDD (*International Center for Diffraction Data*). La Figure II.4.8 présente les différents diffractogrammes obtenus pour les charges carbonées de l'étude.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés



(a) (b) (c)

Figure II.4.8 – Diffractogrammes des charges de l'étude : graphite (a), GNP (b) et CNT (c).

La signature du graphite est visible pour les trois types de charges, essentiellement marquée par le pic caractéristique du plan (0 0 2) qui est de plus forte intensité. La position d'un pic donne la distance entre les plans d'une même famille par la loi de Bragg suivante :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad \text{II.4.2}$$

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire (en Å), θ est la position du pic (ou l'angle d'incidence) (en rad), n est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X. Dans notre cas, $n = 1$ et $\lambda = 1{,}5418$ Å (anticathode de cuivre).

Il est également possible d'estimer la longueur des domaines de cohérence L (en nm), perpendiculaire à une famille de plans réticulaires via les diffractogrammes. En effet, la loi de Scherrer indique [43–45]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad \text{II.4.3}$$

Où Kest un coefficient d'ajustement et β est la largeur à mi-hauteur du pic en radiant.

La valeur du coefficient K et la longueur L varient suivant la famille de plans réticulaires considérée [46]. En effet, comme indiqué sur la Figure II.4.9, si la famille de plans réticulaires est parallèle aux plans de graphite (0 0 l), la longueur L_c, perpendiculaire aux plans de graphite, sera liée à un coefficient $K_c = 0{,}90$. A l'inverse, si la famille de plans réticulaires est perpendiculaire aux plans de graphite (h k 0), la longueur L_a, parallèle aux plans de graphite, sera associé à un coefficient $K_a = 1{,}84$ [47].

Le Tableau II.4.3 reporte les positions des pics et les valeurs des grandeurs calculées. Les longueurs L_c permettent d'évaluer les dimensions nanométriques des nanocharges. En effet, la longueur L_c est considérée égale à une valeur moyenne de l'épaisseur des GNP [47,48]. L'analyse par diffraction des rayons X nous permet ainsi d'estimer que l'épaisseur moyenne des GNP KNG 180 est de 26 nm, ce qui est très cohérent avec les données des fournisseurs

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

d'une part, et avec la mesure effectuée au microscope électronique à transmission d'autre part. Pour des charges de dimension micrométrique, comme le graphite, la valeur de L_c ne permet pas d'évaluer l'épaisseur.

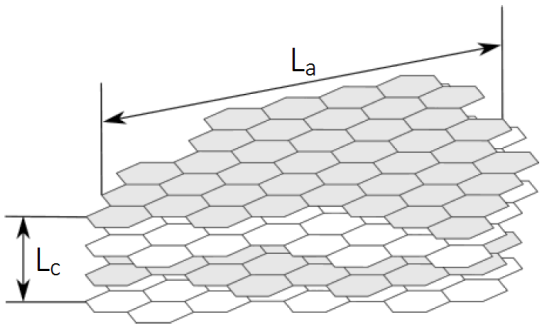


Figure II.4.9 – Schéma des longueurs des domaines de cohérence L_a et L_c [47].

Tableau II.4.3 – Tableau des grandeurs calculées à partir des mesures de diffraction des rayons X.

	$(h\,k\,l)$	2θ (°)	d_{hkl} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)
Graphite	(0 0 2)	26,44	0,3,34	46	
	(0 0 4)	54,50	0,1,68	39	
	(1 1 0)	77,37	0,123		93
GNP	(0 0 2)	26,42	0,337	28	
	(0 0 4)	54,50	0,168	24	
	(1 1 0)	77,39	0,123		89
CNT	(0 0 2)	25,83	0,345	12	
	(1 1 0)	78,29	0,122		12

Certains auteurs considèrent également que la longueur L_c donne une valeur moyenne du diamètre des nanotubes de carbone [38,49]. Bien que dans le cas des CNT, les plans réticulaires (0 0 2) soient tubulaires et non plans, la valeur préconisée de K_c reste 0,90 [50]. En comparaison avec les données fournisseurs et les mesures en microscopie électronique, la longueur $L_c = 12\ nm$ déterminée par diffraction des rayons X est inférieure. Le choix de la valeur de K_c pour ce type de charges ne semble pas être le plus adapté.

La distance inter-réticulaire, qui dans le cas du graphite et des GNP correspond à la distance inter-feuillets, permet d'estimer la masse volumique ρ_v (en g/m^3) des poudres analysées en considérant les équations suivantes pour une maille hexagonale du type « graphite-2H » :

$$\rho_v = \frac{n \times M}{\mathcal{N} \times V} \qquad \text{II.4.4}$$

Avec $n = 4$ le nombre d'atomes par maille hexagonale, $M = 12{,}02\ g/mol$ la masse molaire de l'atome de carbone, $\mathcal{N} = 6{,}023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$ la constante d'Avogadro et V le volume de la maille (en m^3). Le volume de la maille a été déterminé par l'équation :

$$V = a^2 \times \sin(\pi/3) \times \mathrm{c} \qquad \text{II.4.5}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Où a est un paramètre de maille tel que $a = 2{,}464 \times 10^{-10}\ m$, d'après les références de l'ICDD, et c est paramètre de maille calculé comme suit :

$$d_{hkl} = d_{002} = \frac{c}{2} \qquad \text{II.4.6}$$

La masse volumique du graphite et des GNP, calculée gâce aux équations II.4.4 et II.4.5, est de $2{,}25\ g/cm^3$. Une analyse plus approfondie sur les notions de masse volumique et de densité est donnée au paragraphe II.4.5.3.

◆ ◆ ◆

Les valeurs des longueurs de domaine de cohérence L_a basées sur les mesures DRX sont plus faibles que les mesures de *L* effectuées en Raman. En effet, la valeur de *L* pour le graphite en Raman est 4 fois plus grande qu'en DRX, elle est 3,6 fois plus grande pour les GNP et 2,3 fois plus grande pour les CNT. La valeur de la constante K_a pour les mesures DRX n'est potentiellement pas adaptée, en plus de l'erreur sur la largeur du pic à mi-hauteur β à prendre en compte. En effet, le calcul de β n'a pas fait l'objet d'un fit particulier dans notre cas, les pics présentant un aspect Gaussien. En revanche, les distances inter-feuillets déduites par la DRX sont bien cohérentes avec celles de la littérature [29,35,48].

II.4.5.3 Masse volumique et densité

La densité (sans unité) est définie communément comme étant le ratio de la masse volumique ρ_v (en kg/m^3 dans le système universel, en g/cm^3 de façon plus courante) d'un solide ou d'un liquide sur une masse volumique de référence, celle de l'eau dans la plupart des cas. Cette dernière étant de $1\ g/cm^3$, la densité et la masse volumique sont généralement des grandeurs confondues. La masse volumique est quant à elle définie en premier lieu comme étant simplement la masse de l'objet divisée par son volume. Lorsque des poudres pulvérulentes sont étudiées, cette définition n'est plus suffisante, et la notion de masse volumique doit être complétée. En effet, si la masse d'une poudre n'est pas compliquée à mesurer, c'est sur le volume qu'interviennent les difficultés : les particules ne sont pas de tailles identiques et ne correspondent pas à des formes géométriques parfaites, leur enveloppe n'est pas lisse et elles peuvent contenir des porosités. Il existe donc des vides entre les particules et au sein même de l'enveloppe d'une particule. La Figure II.4.10 donne les nuances de volume à considérer pour obtenir les masses volumiques associées [51]. Les termes anglais sont volontairement donnés, les erreurs de traductions étant des sources de confusion fréquentes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

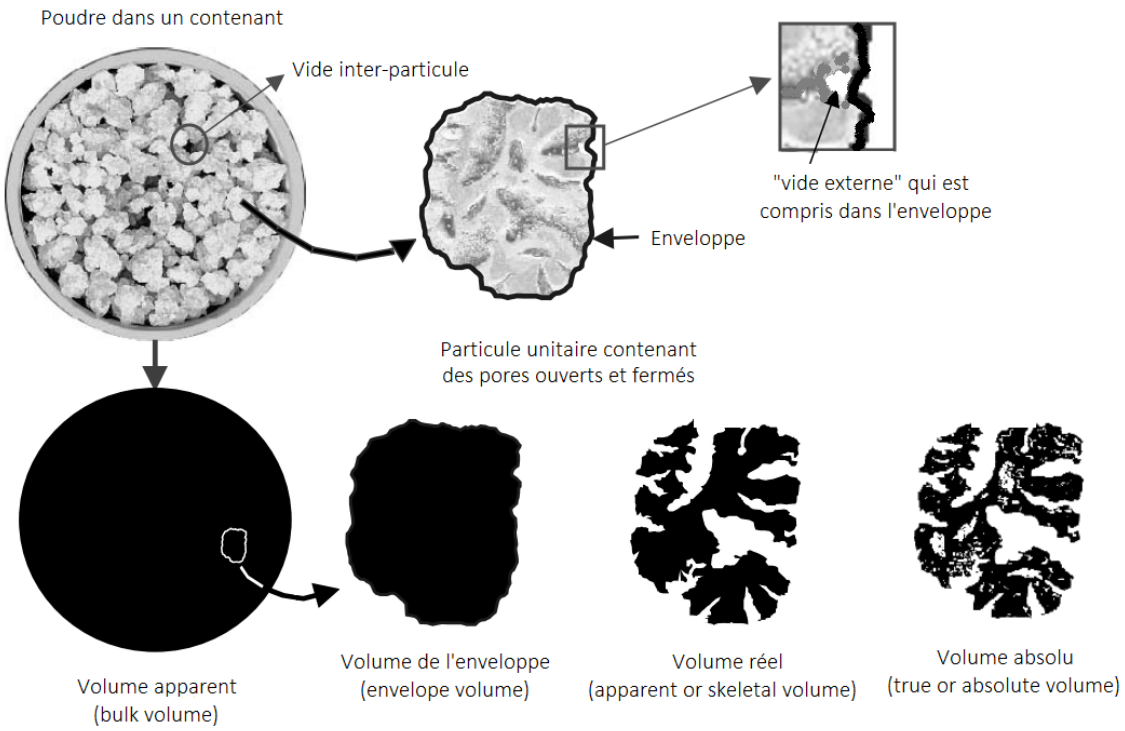


Figure II.4.10 – Illustration des différents types de volumes considérés pour les définitions des masses volumiques associées [51].

La masse volumique pertinente à prendre en compte pour le calcul d'une fraction volumique dans un composite est donc la masse volumique « réelle ». Le volume considéré exclut les vides inter-particules, les vides externes et les pores ouverts dans lesquels la matrice va s'immiscer. Dans notre cas, la masse volumique réelle n'est pas donnée par les fournisseurs, contrairement aux masses volumiques apparentes et absolues. Les masses volumiques absolues sont donc celles qui se rapprochent le plus de la masse volumique réelle, et sans grande erreur car les charges de l'étude (graphite, GNP et CNT) ne sont pas connues pour contenir un nombre important de pores fermés. Aussi, les données des fournisseurs sont en adéquation avec celles calculée via les résultats de DRX, présentées dans le Tableau II.4.4.

Tableau II.4.4 – Surface spécifique et masses volumiques des charges de l'étude.

Poudre	Surface spécifique* (m^2/g)	Masse volumique apparente* (g/cm^3)	Masse volumique absolue* (g/cm^3)	Masse volumique calculée** (g/cm^3)
Graphite KS 75	3	0,24	~2,25	2,25
GNP KNG-180	35	0,30	2,25	2,25
CNT MWNT TNM5	> 110	0,28	2,10	

*données fournisseurs
**données calculées à partir des diffractogrammes DRX

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Nous avons fait le choix d'arrondir à $2,2\ g/cm^3$ la valeur de la masse volumique pour chaque charge. En effet, la valeur de la masse volumiqe ρ_v intervient dans le calcul des fractions volumiques, et permet également de convertir les taux de charges en différentes unités (phr, $\%mass$ et $\%vol$). De façon à pouvoir comparer les différents taux de charges des composites de l'étude quelle que soit la nature de la charge conductrice, il a fallu choisir une valeur de masse volumique unique.

II.5 Les composites

II.5.1 Taux de charges et nomenclature

Les masses de poudre à incorporer dans la matrice ont été définies en raisonnant en partie par résine, ou phr (*part per hundred part of resin*). Si les phr sont utilisés dans l'industrie et conviennent bien à l'élaboration de composites, les $\%vol$ sont plus pertinents lorsque certaines propriétés doivent être comparées en fonction du taux de charges, notamment les propriétés électriques. Comme indiqué au paragraphe précédent II.4.5.3, la masse volumique de 2,2 g/cm^3 commune aux trois charges a été choisie pour le calcul des fractions volumiques, qui permettent de convertir des phr en $\%vol$. Ainsi le Tableau II.5.1 donne les équivalences des taux de charges qui seront utilisés par la suite suivant l'unité : phr, $\%mass$ et $\%vol$.

La nomenclature choisie pour désigner une formulation est expliquée ci-après. Ce qui est appelé ici « formulation » dissimule en fait quatre paramètres, à savoir la nature de la matrice (le Sy184), la nature des charges incorporées (graphite noté G, nanofeuillets de graphite notés 180 et nanotubes de carbone notés CNT) et leur quantité (noté entre parenthèses et en phr), et enfin la méthode de mélange utilisée : mix pour le mélangeur planétaire, ou roll pour le mélangeur tri-cylindre.

Tableau II.5.1 – Tableau de conversion des taux de charges avec pour masse volumique commune aux trois charges 2,2 g/cm^3.
Pour chaque taux correspond une couleur.

phr	$\%mass$	$\%vol$	Code couleur
0,5	0,5	0,2	bleu clair
2	1,8	0,8	orange
5	4,3	2,1	gris clair
7	5,9	2,8	-
10	8,3	3,9	jaune
15	11,9	5,8	bleu foncé
20	15,3	7,6	vert
30	21,3	10,9	violet
40	26,5	14,0	turquoise
50	31,0	17,0	rose

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Exemples de noms de formulations :

Sy184-G(50)-mix Sy184-180(30)-mix Sy184-CNT(2)-roll

- Matrice : la matrice étudiée dans ces travaux est le Sylgard 184 noté Sy184.
- Charges : les charges étudiées sont soit du graphite noté G, soit des nanofeuillets de graphène notés 180, soit des nanotubes de carbone à multi parois notés CNT.
- Taux de charges : le taux de charges est donné entre parenthèse en *phr*.
- Mélange : la méthode de mélange est précisée par mix pour un mélange au mélangeur planétaire et par roll pour un mélange au mélangeur tri-cylindre.

II.5.2 Mise en forme des films échantillons

Le mélange à l'état fondu, ou *melt compounding* en anglais, a été choisi pour réaliser les films. Cette méthode permet d'éviter l'utilisation de solvants si la viscosité de la matrice est suffisamment faible pour pouvoir incorporer des charges et mettre en forme des films d'une épaisseur avoisinant les 100 μm. Comme présenté au paragraphe II.3, la faible viscosité des pré-polymères du Sy184 justifie en grande partie son utilisation ici. Le fait de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant évite d'une part de détériorer les propriétés diélectriques de la couche active DE, par diffusion de ce dernier. D'autre part, des étapes de séchages ainsi que de potentielles complications pour la mise en forme d'empilements de couches électrodes/DE/électrodes sont évitées (gonflement). De plus, en termes d'industrialisation, le recours à un solvant ajoute des coûts non négligeables. Enfin, d'un point de vue écologique et d'impact sur l'environnement, l'absence de solvant durant la phase de mise en œuvre ne peut être que bénéfique.

La Figure II.5.1 schématise les étapes nécessaires à l'obtention de films composites. Les trois étapes principales sont le mélange, l'enduction et la réticulation.

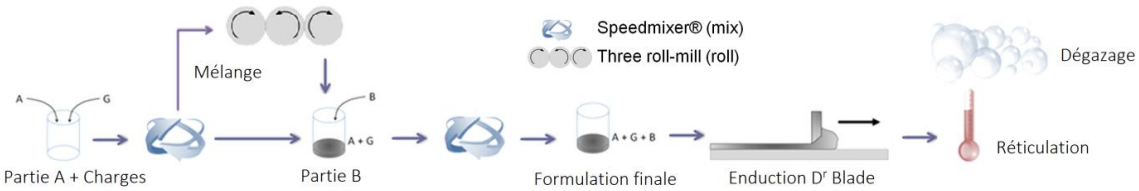


Figure II.5.1 – Schéma de mise en forme des films composites.

II.5.2.1 Méthodes de mélange

Les charges carbonées sont dans un premier temps incorporées dans le pré-polymère Sy184 A, la part la plus abondante dans la matrice finale. La dispersion en elle-même des charges se fait

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

soit à l'aide d'un mélangeur planétaire Speedmixer® de FlackTek Inc, soit en ajoutant en plus une étape avec un mélangeur tri-cylindre 80E de EXAKT. La première méthode est appelée « mix », la deuxième « roll ». Le mélangeur planétaire assure un cisaillement grâce à la combinaison de deux axes de rotation tandis que le mélangeur tri-cylindre induit de forts cisaillements dans le bourrelet de matière qui se forme entre les deux premiers rouleaux, comme indiqué sur la Figure II.5.2.

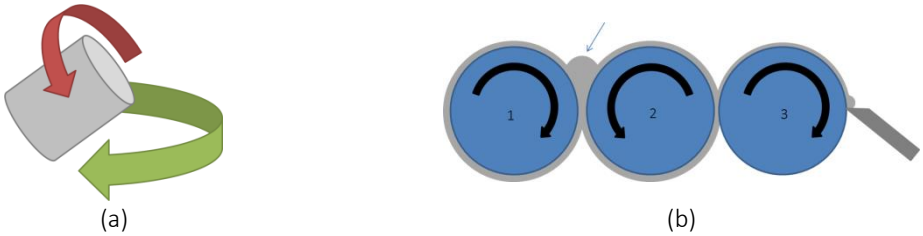


Figure II.5.2 – Illustration du principe d'un mélangeur planétaire (a) et d'un mélangeur tri-cylindre (b).

Les paramètres à adapter pour le mélangeur planétaire (méthode mix) sont la vitesse de rotation ainsi que le temps de mélangeage. La vitesse augmente ainsi progressivement de 0 à 2 700 trs/min avec une étape à 800 trs/min pendant 30 secondes, suivie de 1 200 trs/min pendant 30 secondes, 1 700 trs/min pendant 1 minute, 2 500 trs/min pendant 4 minutes et d'une dernière étape à 2 700 trs/min pendant 4 minutes.

En ce qui concerne le mélangeur tri-cylindre (méthode roll), les paramètres ajustables sont l'espacement entre le premier et deuxième rouleau, l'espacement entre le deuxième rouleau et le troisième rouleau, ainsi que la vitesse de sortie (vitesse du troisième rouleau). La vitesse de sortie conditionne les vitesses des deux autres rouleaux, qui ne sont pas les mêmes. Trois étapes avec chacune un jeu de paramètres ont été définies pour la méthode roll. Les espacements entre les rouleaux diminuent à mesure que la vitesse de sortie augmente pour maximiser le cisaillement. Les trois jeux de paramétrages sont les suivants : 30 μm/20 μm/80 trs/min puis 20 μm/13 μm/100 trs/min et enfin 11 μm / 8 μm / 110 trs/min. Cinq « passages » sont effectués par étape pour s'assurer que l'ensemble de la matière ait été mélangé.

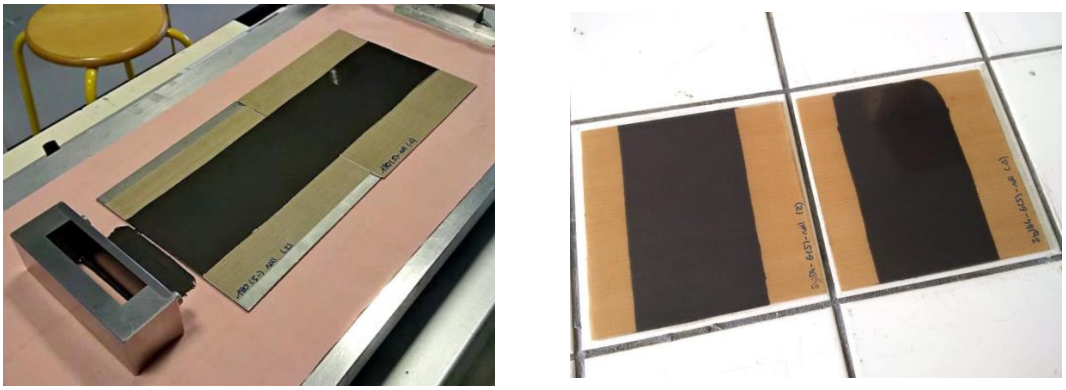
Une fois les charges dispersées dans la partie A, la partie B est ajoutée. Le mélange final est homogénéisé à l'aide du mélangeur planétaire suivant trois paliers à 800 trs/min pendant 30 secondes, puis 1700 trs/min pendant 30 secondes et 2700 trs/min pendant 4 minutes.

Après chaque phase de mélange, un soin particulier a été pris pour refroidir les mélanges obtenus, en plaçant les contenants sous un filet d'eau froide ou dans un bain d'eau glacé afin d'éviter que la réticulation ne débute.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

II.5.2.2 Méthodes d'enduction

Le mélange final est ensuite enduit manuellement sur une plaque au moyen d'un D^r Blade de la marque Elcometer (Figure II.5.3 (a)). L'espacement entre la lame et la plaque support est fixé à 200 μm à l'aide d'un clinquant calibré. Cet espacement permet d'obtenir des films dont l'épaisseur est comprise entre 80 et 110 μm suivant la viscosité du mélange à enduire. Les plaques sont recouvertes d'un revêtement téfloné pour pouvoir décoller facilement les films sans déchirure après réticulation (Figure II.5.3 (b)).



(a) (b)

Figure II.5.3 – Photographies de plaques après enduction au Dr Blade (a) et après réticulation (b).

Trois formulations n'ont pas pu être enduites à l'aide du D^r Blade à cause de leur viscosité trop importante. Pour mener à bien les comparaisons, les films ont donc été mis en forme par pressage entre deux plaques revêtues, méthode présentée sur la Figure II.5.4. Aucune entretoise n'a été utilisée dans le but d'obtenir un film le plus fin possible. Le serrage a été assuré par 4 étaux placés à chaque angle.

Les formulations concernées sont les Sy184-CNT(5)-roll, Sy184-CNT(10)-mix et Sy184-CNT-(10)-roll. Les épaisseurs des films obtenus sont respectivement de 181, 260 et 542 μm.

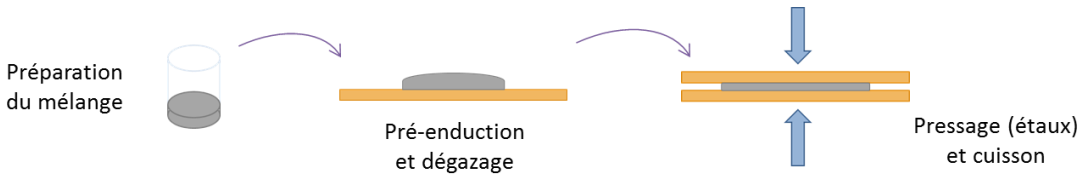


Figure II.5.4 – Schéma de mise en forme des films par pressage.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

II.5.2.3 Réticulation des films

Une fois le mélange final enduit, le film « cru » est dégazé à l'aide d'une cloche sous vide. Comme pour la matrice seule, le dégazage s'effectue en deux cycles de 15 min à un vide de 13 $mbar$. Les films sont finalement placés dans une étuve préalablement chauffée à 110°C pendant 1 h pour l'étape de réticulation. Lorsque la réticulation est achevée, les films ne sont pas collants au toucher et peuvent se détacher des supports. La largeur exploitable des films ainsi obtenus est de 7 cm et la longueur varie de 12 à 14 cm, les bords étant toujours exclus.

II.5.3 Caractérisations physico-chimique des films composites

Les films composites ont été caractérisés par analyse spectrale en spectroscopie Raman, et par analyse thermique, par calorimétrie différentielle. Le but de ces analyses est de déterminer si la présence de charges impacte potentiellement la matrice et vice versa.

II.5.3.1 Spectroscopie Raman

La Figure II.5.5 présente les spectres Raman de différents composites. Les pics caractéristiques du PDMS et des charges carbonées ne sont pas confondus, il est donc aisé de les indexer.

Trois massifs de pics sont identifiables. Dans le premier de 2 600 à 3 100 cm^{-1}, les pics à 2 970 et 2 910 cm^{-1} sont caractéristiques du PDMS tandis que le pic à 2 700 cm^{-1} est caractéristique de la raie 2D du graphite. Tous les spectres ont en outre été normalisés en fonction de cette raie. Le deuxième massif de pics de 1 300 à 1 700 cm^{-1} comporte les raies G et D du graphite. La raie D du graphite est encadrée par les pics correspondant aux groupements Si-C=C et Si-$(CH_3)_2$. Le troisième massif de 100 à 700 cm^{-1} est caractéristique des autres pics du PDMS. Ce qui est remarquable est la diminution de l'intensité relative des pics liés au PDMS par rapport aux pics liés au graphite avec l'augmentation du taux de charge. Elle peut être causée par la diminution de la proportion de matrice avec l'augmentation du taux de charges.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

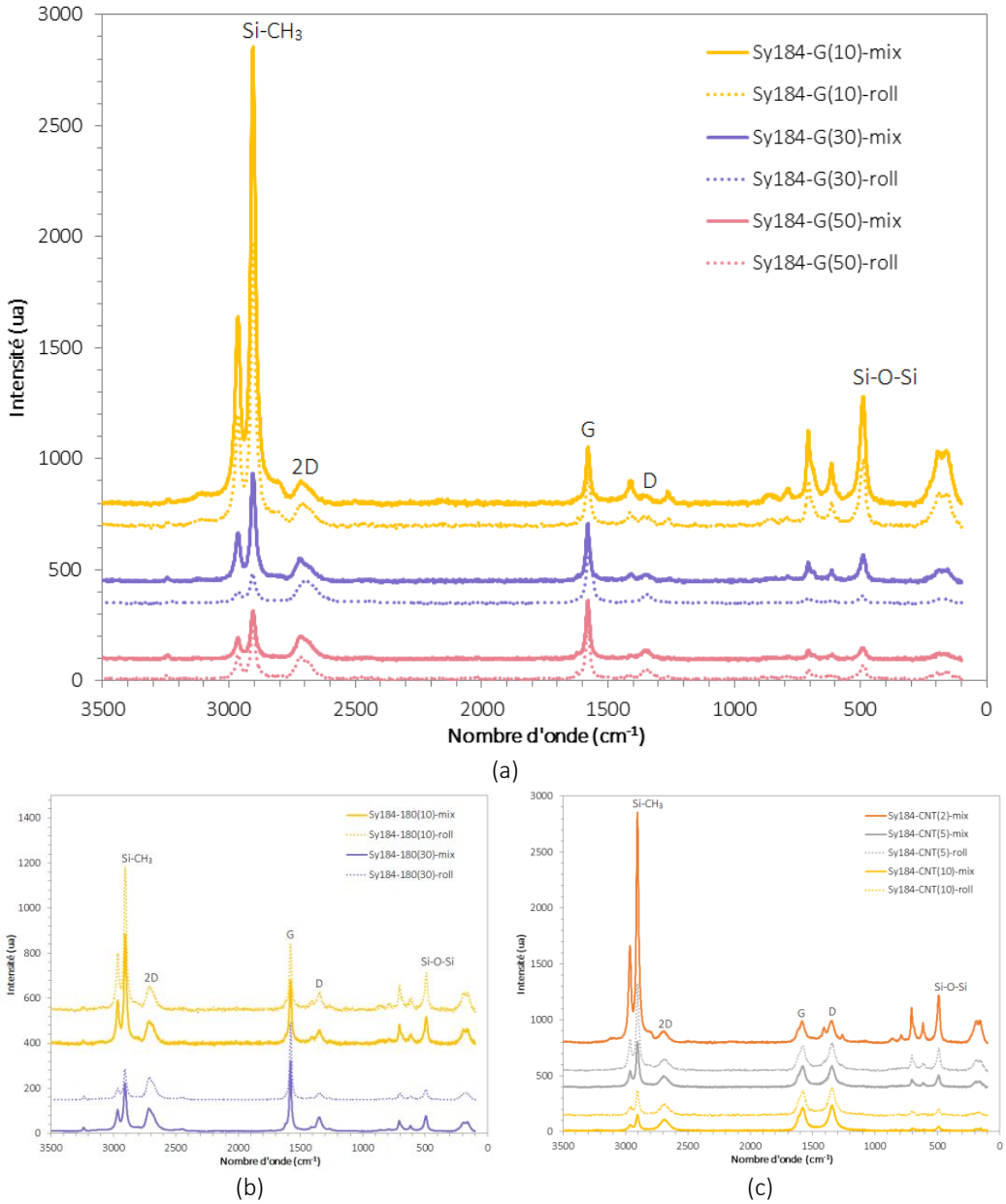


Figure II.5.5 – Spectres Raman de composites chargés en G à 10, 30 et 50 *phr* (a), chargés en GNP à 10 et 30 *phr* (b) et chargés en CNT à 2, 5 et 10 *phr* (c). Les spectres correspondant aux composites mix sont en ligne continue, ceux correspondant aux composites roll en ligne pointillé.

L'analyse des déplacements chimiques des spectres Raman des composites chargés en graphite, résumés dans le Tableau II.5.2, indique que les raies caractéristiques du graphite sont décalées vers des nombres d'ondes plus élevés par rapport au spectre du graphite seul : $\sim 8\ cm^{-1}$ pour la raie 2D, $\sim 9\ cm^{-1}$ pour la raie G et $\sim 5\ cm^{-1}$ pour la raie D. Nous ne mettons pas en évidence de tendance particulière selon la méthode de mélange (mix ou roll) en ce qui concerne le décalage de ces raies. Aucun décalage significatif n'est observé pour les pics caractéristiques du PDMS pour les composites en comparaison à la matrice seule.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau II.5.2 – Nombres d'ondes des pics caractéristiques des spectres Raman des composites à base de graphite.

Echantillon	Groupe Si-CH_3 (cm^{-1})	Raie 2D (cm^{-1})	Raie G (cm^{-1})	Raie D (cm^{-1})	Groupe Si-O-Si (cm^{-1})
Sy184	2 965				490
G		2 706	1 570	1 342	
Sy84-G(10)-mix	2 965	2 714	1 579	1 346	489
Sy84-G(10)-roll	2 965	2 713	1 579	1 354	490
Sy84-G(30)-mix	2 965	2 714	1 580	1 346	489
Sy84-G(30)-roll	2 966	2 714	1 575	1 346	492
Sy84-G(50)-mix	2 965	2 713	1 580	1 348	488
Sy84-G(50)-roll	2 965	2 715	1 581	1 349	489

Les positions des pics caractéristiques des composites chargés en GNP sont rapportées dans le Tableau II.5.3. Un décalage, vers des nombres d'ondes plus élevés, des raies caractéristiques des nanofeuillets de graphite est également observé ($\sim 6\ cm^{-1}$ pour la raie 2D, $\sim 9\ cm^{-1}$ pour la raie G et $\sim 5\ cm^{-1}$ pour la raie D), sans tendance par rapport à la méthode de mélange. De même que pour les composites à base de graphite, les pics caractéristiques de la matrice silicone des composites à base de GNP ne présentent aucun décalage significatif.

Tableau II.5.3 – Nombres d'ondes des pics caractéristiques des spectres Raman des composites à base de GNP.

Echantillon	Groupe Si-CH_3 (cm^{-1})	Raie 2D (cm^{-1})	Raie G (cm^{-1})	Raie D (cm^{-1})	Groupe Si-O-Si (cm^{-1})
Sy184	2 965				490
GNP		2 706	1 570	1 342	
Sy84-180(10)-mix	2 965	2 714	1 579	1 346	490
Sy84-180(10)-roll	2 965	2 709	1 579	1 344	488
Sy84-180(30)-mix	2 966	2 715	1 579	1 348	493
Sy84-180(30)-roll	2 966	2 710	1 577	1 349	492

Les déplacements chimiques des pics caractéristiques des composites chargés en nanotubes de carbone sont répertoriés dans le Tableau II.5.4. Les raies 2D et G caractéristiques du CNT présentent un décalage marqué vers des nombres d'ondes plus élevés par rapport au spectre du CNT seul, respectivement $\sim 17\ cm^{-1}$ et $\sim 11\ cm^{-1}$. La raie D présente un décalage de $\sim 5\ cm^{-1}$, similaire aux observations précédentes. Encore une fois, la méthode de mélange ne semble pas avoir d'influence sur le décalage des pics, et les pics caractéristiques de la matrice silicone des composites ne sont pas significativement décalés par rapport à la matrice seule.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau II.5.4 – Nombres d'ondes des pics caractéristiques des spectres Raman des composites à base de CNT.

Echantillon	Groupe Si-CH_3 (cm^{-1})	Raie 2D (cm^{-1})	Raie G (cm^{-1})	Raie D (cm^{-1})	Groupe Si-O-Si (cm^{-1})
Sy184	2 965				490
CNT		2 677	1 570	1 341	
Sy84-CNT(2)-mix	2 964	2 693	1 585	1 349	490
Sy84-CNT(5)-mix	2 963	2 694	1 580	1 345	491
Sy84-CNT(5)-roll	2 965	2 698	1 580	1 344	490
Sy84-CNT(10)-mix	2 966	2 692	1 579	1 344	489
Sy84-CNT(10)-roll	2 964	2 694	1 580	1 345	491

Le décalage systématique des raies G et 2D des composites par rapport aux charges seules témoigne des interactions présentes entre les charges et la matrice. Un décalage vers des nombres d'ondes plus élevés est couramment attribué aux forces de compression exercées par la matrice sur la surface des charges. Dans le cas d'un élastomère silicone, il est peu probable que de telles forces de compression existent, et se sont les interactions CH-π qui sont à l'origine du décalage des raies G et 2D [52–54]. En effet, la forte interaction qui existe entre les groupements méthyle des chaînes du PDMS et les électrons π présents sur la surface des charges carbonées comme le graphite, les nanofeuillets de graphite et les nanotubes de carbone entraîne un « *wrapping effect* » : les chaînes de PDMS s'enroulent autour des charges et les enveloppent.

II.5.3.2 Calorimétrie différentielle (DSC)

Dans le but de caractériser la potentielle influence des charges sur la transition vitreuse de la matrice, des mesures DSC ont été effectuées sur un large panel de formulations de films composites. Les mêmes conditions d'analyse que pour l'étude de la matrice ont été appliquées à savoir une rampe de température de 10 $°C/min$ sur une plage de -150 à 150 $°C$.

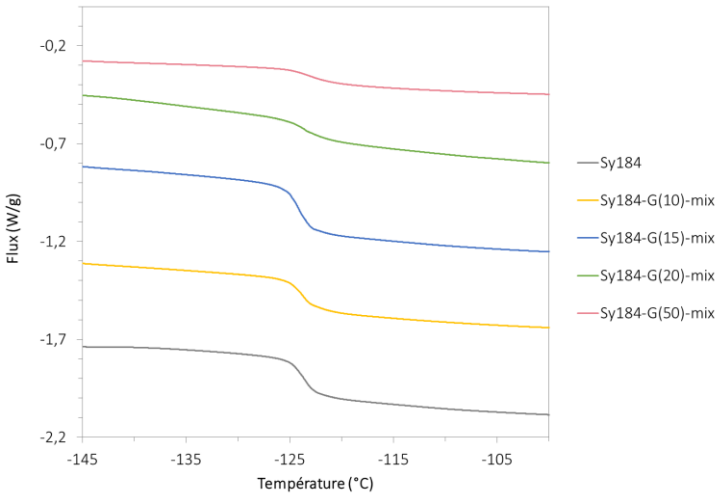


Figure II.5.6 – Zone de transition vitreuse de composites Sy184-G-mix.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

La Figure II.5.6 montre un exemple de thermogrammes DSC sur une gamme de températures proche de la transition vitreuse (-145 à $-100\ °C$). Pour cet exemple, les formulations sont des films de Sy184 chargés en particules de graphite dispersées au mélangeur planétaire pour des taux de 0 à 50 phr.

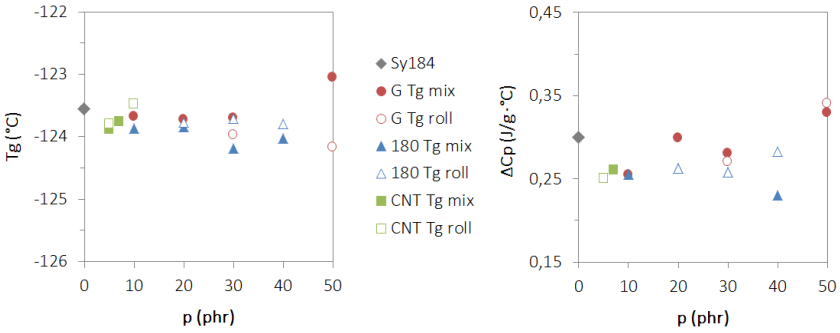


Figure II.5.7 – Evolution de la température de transition vitreuse et du delta de capacité calorifique en fonction du taux de charges, toutes formulations confondues.

En ce qui concerne l'étude de toutes les formulations, les températures de transition vitreuse Tg_{mid} ont été choisies pour effectuer la comparaison. La Figure II.5.7 présente les Tg_{mid} obtenues, en fonction du type de charge, du taux de charges et de la méthode de dispersion confondus. La présence de charges dans la matrice n'a pas d'influence significatrice sur la température de transition vitreuse de la matrice, ni sur le delta de capacité calorifique ΔC_p.

◆ ◆ ◆

Finalement, la méthode de préparation, la nature des charges ainsi que le taux de charges n'ont pas d'influence sur la température de transition vitreuse de la matrice des films composites. Par contre, les fortes interactions présentes à l'interface charges-matrice conduisent à un décalage des raies caractéristiques des charges carbonées sur les spectres Raman. La méthode de mélange n'a pas d'influence sur la nature de cette interface.

II.5.4 Caractérisation de la morphologie

II.5.4.1 Techniques expérimentales

La morphologie des composites a été étudiée grâce aux techniques de microscopie optique (MO) [55] et de microscopie électronique à balayage (MEB).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

II.5.4.1.1 Microscopie optique (MO)

La microscopie optique est basée sur l'interaction entre la matière et un faisceau de lumière blanche. Elle permet l'observation d'objets dont la taille est supérieure à $0{,}2\ \mu m$. Les images de microscopie optique présentées dans ces travaux ont été réalisées à l'aide d'un microscope Zeiss Axio Scope équipé d'une caméra Axiocam 105 color. Les modes en réflexion et en transmission ont été utilisés. Des échantillons de films d'environ $1\ cm^2$ ont été observés à trois endroits différents de leur surface. Aucune préparation supplémentaire n'est nécessaire pour l'observation en MO.

II.5.4.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'observer des objets de petite taille, de quelques dizaines de nanomètre (suivant les appareils) à plusieurs centaines de microns. Elle est basée sur l'interaction de la matière avec un faisceau d'électrons. Deux modes peuvent être utilisés, suivant la nature de l'interaction entre les électrons incidents et les atomes du matériau observé. Le mode SE pour *secondary electrons* donne des informations sur la topologie. Le mode BSE pour *backscattered electrons* donne quant à lui des informations sur la composition chimique du matériau. Pour nos travaux, le mode BSE n'est pas pertinent car la taille des atomes constitutifs des composites et des charges ne sont pas suffisamment différenciés et ces atomes sont « légers ». Le mode SE, offrant le plus de contraste sera utilisé.

Les échantillons ont pu être préparés de deux façons : par cryofracture et par microtomie. La cryofracture consiste à plonger directement un morceau de film dans de l'azote liquide pendant $30\ min$ à $1\ h$ afin de rendre suffisamment rigide l'échantillon pour effectuer une cassure. La microtomie consiste à surfacer une petite zone de la tranche d'un film à l'aide d'un microtome (sorte de lame d'ultra précision), le tout à froid. Dans les deux cas, c'est bien la section du film qui est observée. La surface des échantillons a au choix été laissée nue ou métallisée au carbone, la métallisation donnant de meilleurs clichés.

Le surfaçage par microtomie a été réalisé au Centre Technologique des Microstructures à Lyon (CTμ), de même que l'observation des échantillons sur un microscope Zeiss. Les échantillons surfacés ont été légèrement métallisés au carbone pour éviter les effets de charges. Ce dépôt a l'avantage d'être bien plus fin qu'un dépôt métallique. Les cryofractures ont été observées sur un appareil Philips XL 30 au Centre Lyonnais des Microscopies (CLyM).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

II.5.4.2 Mise en évidence de l'influence de la méthode de mélange

Comme mentionné précédemment, deux méthodes de dispersion des charges dans le pré-polymère Sy184 A ont été utilisées. Leur influence sur la morphologie des composites après ajout de la partie Sy184 B et réticulation a été observée par microscopie MO et MEB. La Figure II.5.8 illustre la nuance entre les notions de dispersion et de distribution des charges. En effet, ces deux notions ont tendance à être rassemblées sous le seul mot « dispersion », alors que la dispersion se rapporte à la taille des objets (agrégat, agglomérats) et que la distribution se rapporte à la répartition de ces objets dans la matrice.

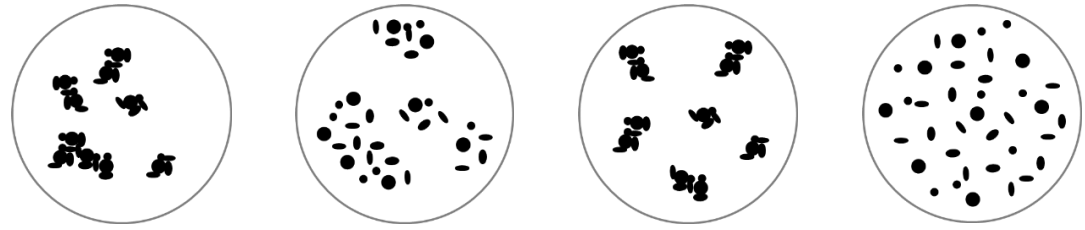
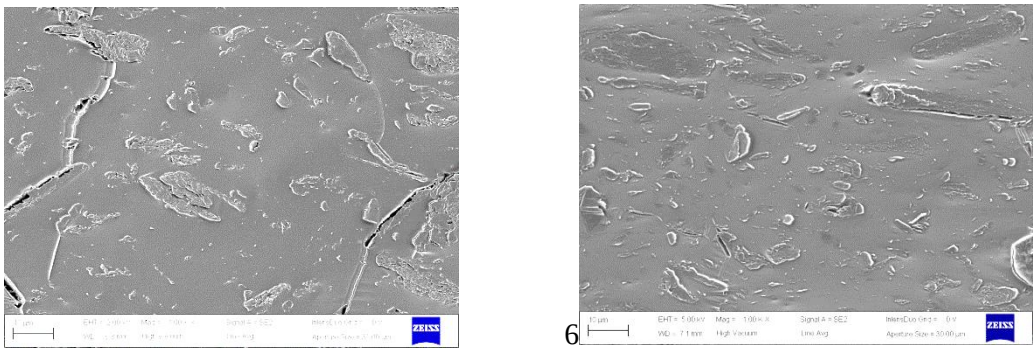


Figure II.5.8 – Illustration des notions de dispersion et de distribution de particules.

II.5.4.2.1 Composites chargés en graphite

Les observations au MEB des échantillons chargés en graphite reportées sur la Figure II.5.9 montrent pour les deux méthodes de mélange une bonne distribution des charges dans la matrice. La tension d'accélération pour ces échantillons a été fixée à 2 et 5 kV. Comme attendu les charges sont plutôt ovoïdes et leur taille peut dépasser 10 μm. Des fissures sont visibles sur le cliché de gauche, dues à la préparation de la surface.



(a) Mix (b) Roll

Figure II.5.9 – Clichés MEB à un grossissement × 1k de la coupe surfacée au microtome des échantillons Sy184-G(30)-mix (a) et Sy184-G(30)-roll (b). L'échelle est de 10 μm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

La cryofracture montrée sur la Figure II.5.10 permet de mieux visualiser le graphite en trois dimensions. Le cliché a été réalisé pour une tension d'accélération de 5 kV. D'après les coupes et la cryofracture, le graphite ne semble pas orienté de façon préférentielle dans l'épaisseur du film.

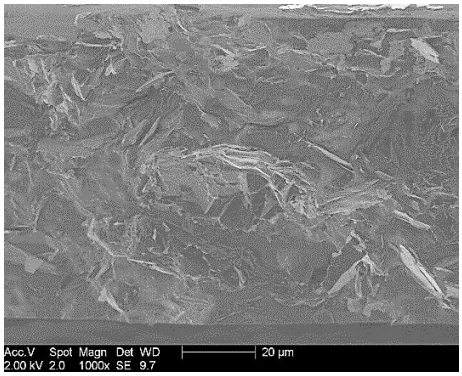
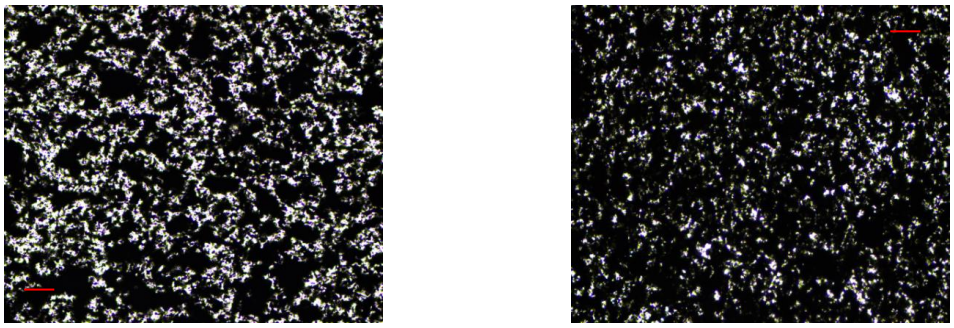


Figure II.5.10 – Clichés MEB à un grossissement × 1k de la cryofracture de la tranche de l'échantillon Sy184-G(50)-mix.



(a) Mix (b) Roll

Figure II.5.11 – Photographies MO en transmission à un grossissement × 10 des films échantillons Sy184-G(10)-mix (a) et Sy184-G(10)-roll (b).
L'échelle de 100 μm est représentée par un trait rouge.

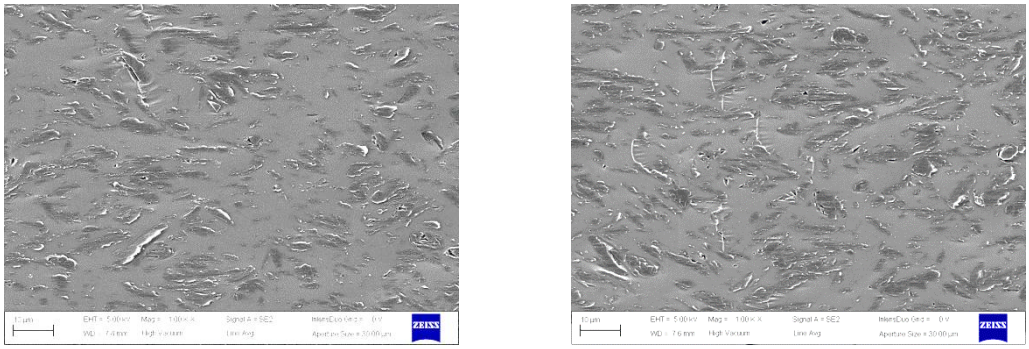
Pour un même taux de charges, ici 30 phr soit 10,9 $\%vol$ (Figure II.5.9) il semble que les petits objets sont plus nombreux sur l'échantillon roll que sur l'échantillon mix. Pour confirmer cette observation, les films ont été analysés en transmission au microscope optique (MO). Dans ce mode, la matrice étant transparente elle laisse passer la lumière et apparaît en blanc. Le graphite, bloquant les rayons lumineux, apparaît en noir.

La Figure II.5.11 présente les photographies obtenues pour des films chargés avec du graphite à 10 phr, les films à 30 phr étant trop opaques. Les deux films possèdent des épaisseurs analogues de 90 μm pour le mix et 78 μm pour le roll. Il est clairement visible sur la photographie de droite que l'échantillon est plus noir : le graphite est donc mieux dispersé avec la méthode au mélangeur tri-cylindres, la distribution des charges étant comparable pour les deux méthodes de mélange.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

II.5.4.2.2 Composites chargés en GNP

La Figure II.5.12 montre les clichés de MEB des échantillons chargés en GNP à 30 phr, réalisés avec une tension d'accélération de 5 kV. Comme attendu, les GNP ont bien un aspect plaquettaire beaucoup plus fin que le graphite, mis en évidence sur le cliché de la cryofracture de la Figure II.5.13, réalisé pour une tension d'accélération de $2kV$. Sur les deux clichés, les charges semblent distribuées de façon homogène, quelle que soit la méthode de mélange. Des fissures sont visibles sur les deux clichés, dues également à la préparation de la surface. Les observations ne montrent pas d'orientation significative des GNP dans le sens du film.



(a) Mix (b) Roll

Figure II.5.12 – Clichés MEB à un grossissement × 1k de la coupe surfacée au microtome des échantillons Sy184-180(30)-mix (a) et Sy184-180(30)-roll (b).

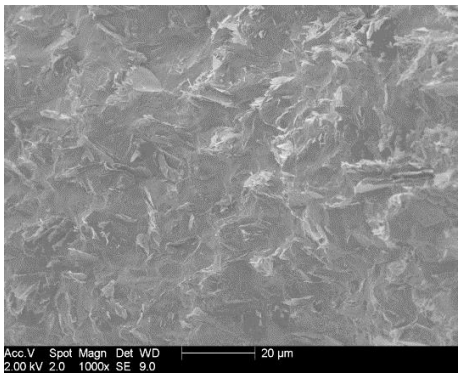
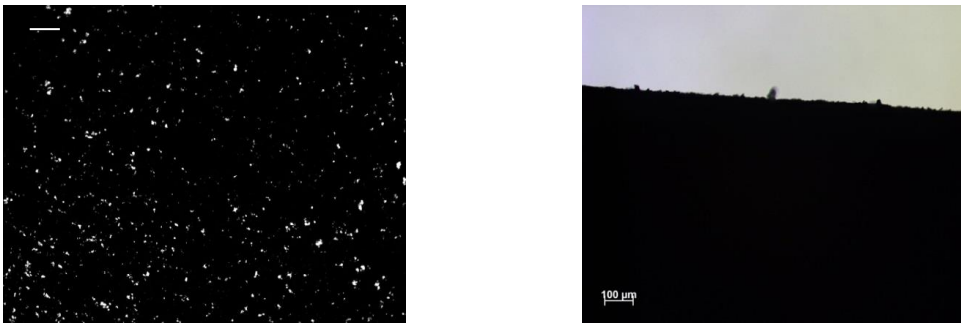


Figure II.5.13 – Clichés MEB à un grossissement × 1k de la cryofracture de la tranche de l'échantillon Sy184-180(30)-mix.

De même que pour les composites chargés en graphite, les petits objets semblent plus nombreux sur l'échantillon roll que sur l'échantillon mix. Les observations au MO en transmission sont données sur la Figure II.5.14. Les films analysés sont chargés à 10 phr, les films à 30 phr étant également trop opaques. Leurs épaisseurs proches (74 μm pour le mix et 80 μm pour le roll) permettent de les comparer. Le Sy184-180(10)-roll à droite est complètement noir, la bordure du film étant consciemment observée pour pouvoir montrer le contraste lumineux avec et sans film. La dispersion des GNP est donc aussi meilleure avec le mélangeur tri-cylindres.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

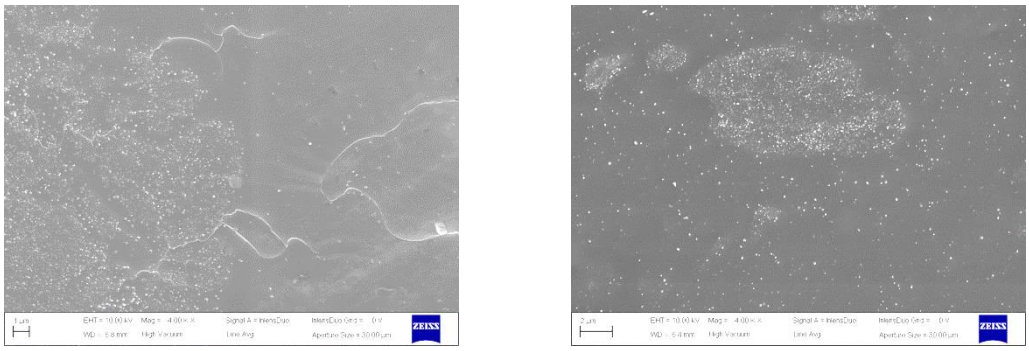


(a) Mix (b) Roll

Figure II.5.14 – Photographies MO en transmission à un grossissement × 10 des films échantillons Sy184-180(10)-mix (a) et Sy184-180(10)-roll (b). L'échelle de 100 μm est représentée par un trait blanc.

II.5.4.2.3 Composites chargés en CNT

Les clichés obtenus par MEB, sous une tension d'accélération de 10 kV, de la tranche surfacée des échantillons Sy184-CNT(5)-mix et Sy184-CNT(5)-roll sont donnés sur la Figure II.5.15. Les nombreuses fissures induites par la préparation des échantillons et la plus petite taille des CNT nous obligent à présenter des clichés avec un plus fort grossissement que pour les composites Sy184-G et Sy184-180. Les CNT apparaissent en blanc et la matrice en gris. Des agglomérats de plusieurs dizaines de micromètres de diamètre sont visibles sur l'échantillon mix. Des agrégats plus petits sont présents dans l'échantillon roll. L'autre principale différence réside dans le fait que les points blancs seuls sont plus nombreux sur l'échantillon roll : les CNT individualisés sont donc plus nombreux avec la méthode roll. Encore une fois, la dispersion des CNT est meilleure avec le mélangeur tri-cylindres.



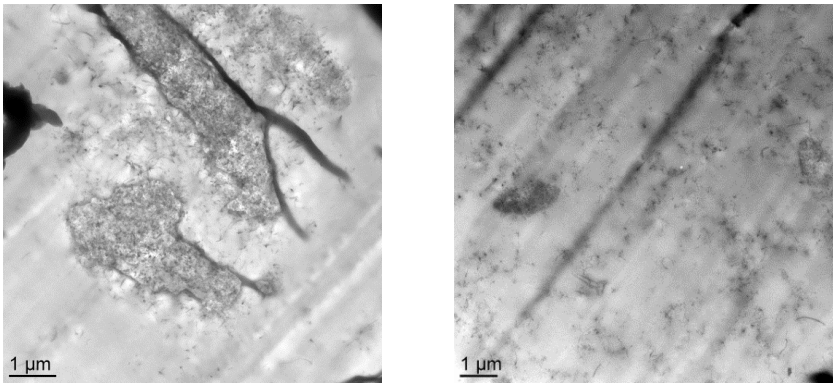
(a) Mix (b) Roll

Figure II.5.15 – Clichés MEB à un grossissement × 4k de la coupe surfacée au microtome des échantillons Sy184-CNT(5)-mix (a) et Sy184-CNT(5)-roll (b).

Le surfaçage coupe dans leur diamètre les CNT, d'où les points blancs. Pour pouvoir visualiser les CNT dans leur ensemble, des clichés complémentaires ont été réalisés sur les mêmes films chargés à 5 phr et présentés sur la Figure II.5.16. Les microscopies électroniques en transmission (MET) concernent les échantillons mix (a) et roll (b), tandis que la cryofracture

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

ne concerne que l'échantillon roll. Au MET, les CNT apparaissent en noir alors qu'ils apparaissent en gris clair au MEB. Les traits obliques sur les clichés MET sont dus au couteau du microtome. La lamelle de l'échantillon Sy184-CNT(5)-mix présente également des plis qui apparaissent en noir sur les images. L'image MEB de la cryofracture a été réalisée sans métallisation et pour une tension d'accélération de $12\ kV$. Les effets de charges au niveau de la matrice sont ainsi visibles, et donnent un aspect flouté. Malgré les petits défauts de préparation des échantillons, ces images permettent de visualiser clairement les CNT agrégés et individuels.



(a) Mix (c) Roll

Figure II.5.16 – Clichés de microscopie électronique complémentaires.
MET réalisé sur des lamelles surfacées au microtome de la tranche des échantillons Sy184-CNT(5)-mix (a et b) et Sy184-CNT(5)-roll (c et d).

L'ensemble des images de microscopie électronique indique clairement que les nanotubes de carbone ne sont cependant pas suffisamment bien dispersés dans les deux cas (mix et roll) pour n'être présents que sous une forme individuelle. En effet, des agrégats de CNT sont visibles sur tous les échantillons.

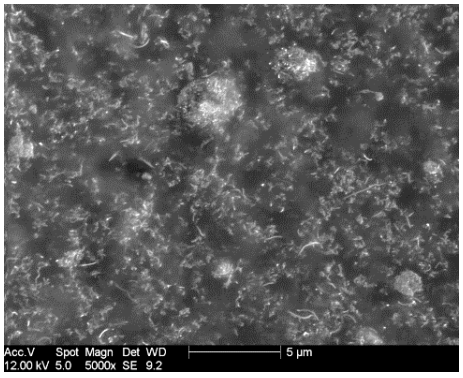
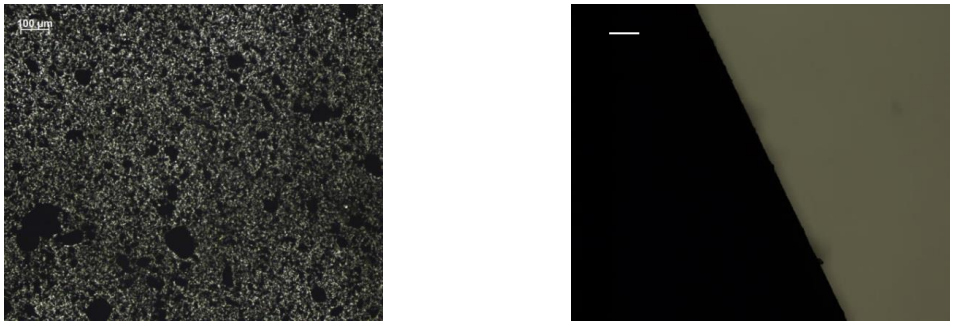


Figure II.5.17 – Cliché MEB réalisé avec un grossissement $\times\ 4k$ sur la cryofracture de la tranche de l'échantillon Sy184-CNT(5)-roll.

La Figure II.5.18 présente les photographies de microscopie otique à transmission des films chargés en CNT à $5\ phr$. Les épaisseurs des films sont de $109\ \mu m$ pour le mix et $181\ \mu m$ pour le roll. De nouveau, cette technique confirme la meilleure dispersion obtenue avec la méthode roll. Une autre information qui concerne l'échantillon mix est à relever : à une plus grande

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

échelle des amas microniques sont visibles. Le mélangeur planétaire ne permet donc pas de casser les agglomérats de CNT enchevêtrés initialement présents dans la poudre, et ces agglomérats ont tendance à se regrouper en amas de grande taille. Des observations similaires ont été rapportées par Li *et al* qui ont introduit dans une matrice époxy des CNT suivant plusieurs méthodes de mélange, notamment une par voie fondu, qui présente les même caractéristiques que notre méthode de mélange mix [56].



(a) Mix (b) Roll

Figure II.5.18 – Photographies MO en transmission à un grossissement × 10 des films échantillons Sy184-CNT(5)-mix (a) et Sy184-CNT(5)-roll (b). L'échelle de 100 μm est représentée par un trait blanc.

◆ ◆ ◆

L'analyse de la morphologie des composites à plusieurs échelles, via la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage et à transmission, permet d'identifier les différentes « structures » de charges présentes :

- les charges individuelles, dont les dimensions et les facteurs de formes ont été données précédemment (Tableau II.4.1) ;
- les agrégats, dont le diamètre est inférieur à 10 μm ;
- les agglomérats, dont le diamètre est compris entre 10 et ~50 μm ;
- et les amas, dont le diamètre peut atteindre ~100 μm.

L'ensemble des observations permettent de différencier les deux méthodes de dispersion : l'utilisation du mélangeur tri-cylindre améliore la dispersion des charges par rapport à l'utilisation simple du mélangeur planétaire. En effet, les échantillons préparés par la méthode roll ne présentent que des agrégats dont la taille n'excède pas 10 μm. En revanche, les échantillons préparés par la méthode mix peuvent présenter des agglomérats, voire des amas.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

II.6 Conclusion

L'élastomère commercial bi-composant Sylgard 184 a été choisi comme matrice pour la faible viscosité de ses pré-polymères qui permet de mettre en forme la majorité des composite par voie fondu sans le recours à un solvant. De plus, la réticulation par hydrosilylation assure un réseau tridimensionnel assez régulier en évitant la présence de sous-produits de réaction.

La partie Sy184 A est composée en grande majorité de chaînes PDMS vinylées en terminaison alors que la partie Sy184 B est composée en grande majorité de courts « copolymères » PDMS comportant des fonctions Si-H le long de la chaîne et triméthylés en terminaison. L'élastomère obtenu après réticulation est entièrement amorphe et le renforcement mécanique est assuré par la présence de 30 à 35 $\%mass$ de résine silicone.

Les composites sont mis en forme par voie fondu, avec deux méthodes de dispersion des charges, à savoir par mélangeur planétaire (méthode mix) ou par mélangeur planétaire plus mélangeur tri-cylindre (méthode roll). Les formulations diffèrent par la nature des charges incorporées et leur quantité, et par la méthode de mélange utilisée. L'introduction de charges carbonées dans la matrice PDMS ne modifie pas le comportement de la matrice, la transition vitreuse étant de $-124\ °C$ étant maintenue.

L'analyse multi-échelle de la morphologie des composites via la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage permet de discriminer les deux méthodes de dispersion suivant la qualité de la dispersion des charges : la méthode mix disperse mal les charges tandis que la méthode roll les disperse mieux. En effet, les échantillons roll présentent des agrégats dont la taille maximale est de l'ordre de 10 μm. Par contre, les deux méthodes donnent une bonne distribution des charges dans le composite.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

II.7 Références

[1] M. Biron, Silicones ou siloxanes - Structure et propriétés, Tech. l'Ingénieur. N 2 880 (2007) 1–16.

[2] A.C.M. Kuo, Polymer Data Handbook, in: J.E. Mark (Ed.), 1999: pp. 411–435.

[3] P. Sablier, Fin de vie des silicones, Tech. l'Ingénieur. (2013).

[4] R.G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski, Silicon Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications, 2002. doi:10.1023/B:SILC.0000018442.74425.11.

[5] P. Vondráček, B. Doležel, Biostability of medical elastomers: a review, Biomaterials. 5 (1984) 209–214. doi:10.1016/0142-9612(84)90017-6.

[6] M. Biron, Silicones ou siloxanes - Applications et appareillage, Tech. l'Ingénieur. N 2 882 (2007) 1–10.

[7] D.H. Nguyen, Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique, Université Josephn Fourier Grenoble 1, 2005.

[8] J. Paquien, Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS / Silice, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.

[9] E. Delebecq, N. Hermeline, A. Flers, F. Ganachaud, Looking over liquid silicone rubbers: (2) mechanical properties vs network topology., ACS Appl. Mater. Interfaces. 4 (2012) 3353–63. doi:10.1021/am300503j.

[10] H. Cochrane, C.S. Lin, The influence of fumed silica properties on the processing, curing, and reinforcement properties of silicone rubber, Rubber Chem. Technol. 66 (1992) 48–66.

[11] J.E. Mark, Sorption, extraction, and trapping of linear and cyclic molecules in model elastomeric networks, J. Appl. Polym. Sci. 44 (1989) 206–216.

[12] J. Paul, S. Sindhu, M.H. Nurmawati, S. Valiyaveettil, Mechanics of prestressed polydimethylsiloxane-carbon nanotube composite, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 184101. doi:10.1063/1.2372447.

[13] M.C. Akbay, Performance of Compliant Electrodes in Electro Active Polymer (EAP) Actuators, Graduate Faculty of North Carolina State University, 2004.

[14] C. Liu, J. Choi, Strain-Dependent Resistance of PDMS and Carbon, IEEE Trans. Nanotechnol. 9 (2010) 590–595.

[15] Y.Y. Huang, E.M. Terentjev, Tailoring the electrical properties of carbon nanotube-polymer composites, Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 4062–4068. doi:10.1002/adfm.201000861.

[16] M. Kujawski, J.D. Pearse, E. Smela, Elastomers filled with exfoliated graphite as compliant electrodes, Carbon N. Y. 48 (2010) 2409–2417. doi:10.1016/j.carbon.2010.02.040.

[17] C. Jean-Mistral, Récupération d'énergie mécanique par polymères électroactifs pour

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

microsystèmes autonomes communicants, Université Joseph Fourier, 2009.

[18] F.B. Madsen, A.E. Daugaard, S. Hvilsted, A.L. Skov, The Current State of Silicone-Based Dieletric Elastomer Transducers, Macromol. Rapid Commun. 37 (2016) 378–413. doi:10.1002/marc.201500576.

[19] A.L. Smith, The Analytical Chemistry of Silicones, John Wiley & Sons, Inc, 1991.

[20] J.. Wesson, T.. Williams, Organosilane Polymers. I. Poly(dimethylsilylene), J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 17 (1979) 2833–2843.

[21] H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities, J. Org. Chem. 62 (1997) 7512–7515. doi:10.1021/jo971176v.

[22] E. Delebecq, F. Ganachaud, Looking over liquid silicone rubbers: (1) network topology vs chemical formulations., ACS Appl. Mater. Interfaces. 4 (2012) 3340–52. doi:10.1021/am300502r.

[23] E. Delebecq, S. Hamdani-Devarennes, J. Raeke, J.-M. Lopez Cuesta, F. Ganachaud, High residue contents indebted by platinum and silica synergistic action during the pyrolysis of silicone formulations., ACS Appl. Mater. Interfaces. 3 (2011) 869–80. doi:10.1021/am101216y.

[24] S.J. Clarson, K. Dodgson, J.A. Semlyen, Studies of cyclic and linear poly(dimethylsiloxanes): 19. Glass transition temperatures and crystallization behaviour, Polymer (Guildf). 26 (1985) 930–934. doi:10.1016/0032-3861(85)90140-5.

[25] D. Cai, A. Neyer, R. Kuckuk, H.M. Heise, Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet–visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials, J. Mol. Struct. 976 (2010) 274–281. doi:10.1016/j.molstruc.2010.03.054.

[26] H. Wilhelm, J.L. Heureux, Graphites naturels et synthétiques pulvérulents Production et principales utilisations industrielles, Actual. Chim. 295–296 (2006) 19–22.

[27] K.K. Sadasivuni, D. Ponnamma, S. Thomas, Y. Grohens, Evolution from graphite to graphene elastomer composites, Prog. Polym. Sci. 39 (2014) 749–780. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.08.003.

[28] M. El Achaby, Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques, Université Mohammed V-AGDAL, 2013.

[29] S. Iijima, Helical microtubes of graphitic carbon, Nature. 354 (1991) 56–58. doi:10.1038/354056a0.

[30] H.W. Kroto, The stability of the fullerenes Cn, with n=24,28,32,36,50,60 and 70, Nature. 329 (1987) 529–531. doi:10.1038/329529a0.

[31] H. Mbitsi, Synthèse de nanotubes de carbone pour l'obtention de vias d'interconnexions électriques et de drains thermiques, Université d'Orléans, 2010.

[32] T. Minea, Synthèse par procédés plasma, Tech. l'Ingénieur. 33 (2005).

[33] M. Meyyappan, L. Delzeit, A. Cassell, D. Hash, Carbon nanotube growth by PECVD: a

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

review, Plasma Sources Sci. Technol. 12 (2003) 205–216. doi:10.1088/0963-0252/12/2/312.

[34] S.B.B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A.M.M. Rao, Z. Mao, E.C.C. Dickey, F. Derbyshire, Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition, Chem. Phys. Lett. 315 (1999) 25–30. doi:10.1016/S0009-2614(99)01216-6.

[35] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1126–1130. doi:10.1063/1.1674108.

[36] J. Kastner, T. Pichler, H. Kuzmany, S. Curran, W. Blau, D.N. Weldon, M. Delamesiere, S. Draper, H. Zandbergen, Resonance Raman and Infrared-Spectroscopy of Carbon Nanotubes, Chem. Phys. Lett. 221 (1994) 53–58. doi:10.1016/0009-2614(94)87015-2.

[37] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, Solid State Commun. 143 (2007) 47–57. doi:10.1016/j.ssc.2007.03.052.

[38] T. Belin, F. Epron, Characterization methods of carbon nanotubes: a review, Mater. Sci. Eng. B. 119 (2005) 105–118. doi:10.1016/j.mseb.2005.02.046.

[39] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, Raman spectroscopy and imaging of graphene, Nano Res. 1 (2008) 273–291. doi:10.1007/s12274-008-8036-1.

[40] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M.A. Pimenta, General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 163106. doi:10.1063/1.2196057.

[41] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, N.L. Speziali, A. Jorio, M.A. Pimenta, Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy, Carbon N. Y. 46 (2008) 272–275. doi:10.1016/j.carbon.2007.11.015.

[42] M. Wissler, Graphite and carbon powders for electrochemical applications, J. Power Sources. 156 (2006) 142–150. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.064.

[43] B.E. Warren, X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices, Phys. Rev. 59 (1941) 693–698. doi:10.1103/PhysRev.59.693.

[44] A. Taylor, On the measurement of particle size by the X-ray method, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 31 (1941) 339–347. doi:10.1080/14786444108520763.

[45] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, Phys. Rev. 56 (1939) 978–982. doi:10.1103/PhysRev.56.978.

[46] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, J. Appl. Crystallogr. 11 (1978) 102–113. doi:10.1107/S0021889878012844.

[47] N.S. Saenko, The X-ray diffraction study of three-dimensional disordered network of nanographites: Experiment and theory, Phys. Procedia. 23 (2012) 102–105. doi:10.1016/j.phpro.2012.01.026.

[48] M.A. Raza, A. Westwood, A. Brown, N. Hondow, C. Stirling, Characterisation of graphite nanoplatelets and the physical properties of graphite nanoplatelet/silicone composites for

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

thermal interface applications, Carbon N. Y. 49 (2011) 4269–4279. doi:10.1016/j.carbon.2011.06.002.

[49] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, Science (80-.). 273 (1996) 483–487. doi:10.1126/science.273.5274.483.

[50] U. Holzwarth, N. Gibson, The Scherrer equation versus the "Debye-Scherrer equation," Nat. Nanotechnol. 6 (2011) 534–534. doi:10.1038/nnano.2011.145.

[51] P. a Webb, Volume and Density Determinations for Particle Technologists, 2001. http://www.micromeritics.com/Repository/Files/density_determinations.pdf.

[52] A. Beigbeder, M. Linares, M. Devalckenaere, P. Degée, M. Claes, D. Beljonne, R. Lazzaroni, P. Dubois, CH-π Interactions as the Driving Force for Silicone-Based Nanocomposites with Exceptional Properties, Adv. Mater. 20 (2008) 1003–1007. doi:10.1002/adma.200701497.

[53] J. Xu, K.M. Razeeb, S. Roy, Thermal Properties of Single Walled Carbon Nanotube-Silicone Nanocomposites, Wiley Intersci. (2008) 1845–1852. doi:10.1002/polb.

[54] L. Bokobza, J.-L. Bruneel, M. Couzi, Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites, C. 1 (2015) 77–94. doi:10.3390/c1010077.

[55] A. Combessis, C. Mazel, M. Maugin, L. Flandin, Optical density as a probe of carbon nanotubes dispersion in polymers, J. Appl. Polym. Sci. 130 (2013) 1778–1786. doi:10.1002/app.39333.

[56] J. Li, P.C. Ma, W.S. Chow, C.K. To, B.Z. Tang, J.-K. Kim, Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 3207–3215. doi:10.1002/adfm.200700065.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre III : Etude de la percolation

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Table du Chapitre III | Etude de la percolation

III.1 Introduction 147

III.2 La percolation électrique 147

III.2.1 Phénomène de percolation 147

III.2.2 Conceptualisation de la percolation 149

III.2.2.1 Le réseau, les sites, les liaisons et les clusters 149

III.2.2.2 Loi de proportionnalité des clusters 151

III.3 Moyens expérimentaux 153

III.3.1 Mesure de la conductivité en régime DC et AC 153

III.3.2 Evolution de la conductivité dans le domaine fréquentiel 154

III.4 Etude de la percolation des composites 155

III.4.1 Percolation des composite chargés en graphite 155

III.4.2 Percolation des composites chargés en GNP 157

III.4.3 Percolation des composites chargés en CNT 160

III.5 Conclusion 166

III.6 Références 168

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

III.1 Introduction

Après avoir décrit les éléments constitutifs de matériaux composites, mis en place une procédure d'élaboration et de caractérisation leur morphologie, nous devons nous assurer d'obtenir des propriétés électriques satisfaisantes et nécessaires à l'obtention d'un matériau conducteur. La réalisation de courbes de percolation, *i.e.* l'évolution de la conductivité en fonction du taux de charges, est alors indispensable pour la sélection d'un ou plusieurs taux de charges optimaux.

Ce chapitre présente ainsi l'étude de la percolation électrique sur les différents composites formulés pour ces travaux. Le phénomène physique ainsi que sa conceptualisation « mathématique » seront présentés en premier lieu. Des mesures en courant continu (DC) et en courant alternatif (AC) ont été réalisées. De façon à pouvoir exploiter ces dernières, une brève exposition de l'évolution de la conductivité dans le domaine fréquentiel des composites à matrice polymère sera donnée dans une deuxième partie. La troisième et dernière partie abordera l'étude du seuil de percolation en fonction de la nature des charges conductrices (graphite, GNP ou CNT) et la méthode de mélange (mix ou roll) utilisés.

III.2 La percolation électrique

III.2.1 Phénomène de percolation

Pour obtenir un composite conducteur, des charges conductrices sont dispersées dans une matrice polymère isolante. Avec l'augmentation de la fraction volumique des charges conductrices, les propriétés électriques du composite s'améliorent grâce à la création d'un réseau/chemin/passage permettant aux porteurs de charges de se déplacer dans le matériau. Ce phénomène s'appelle la percolation électrique. Dans un contexte plus vaste, la théorie ou le concept de percolation a fait l'objet de nombreuses études pour décrire la transition d'un système aléatoire d'un état à un autre, ou comme l'exprime plus poétiquement Zallen, " la richesse des interconnections présentes ". Le Tableau III.2.1 donne un aperçu de domaines d'application de la théorie de la percolation, dont les échelles de taille des objets concernés peuvent être très variées [1].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau III.2.1 – Domaines d'application de la théorie de la percolation.

Phenomenon or System	*Transition*
Flow of liquid in a porous medium	Local/extended wetting
Spread of disease in a population	Containment/epidemic
Communication or resistor networks	Disconnected/connected
Conductor–insulator composite materials	Insulator/metal
Composite superconductor-metal materials	Normal/superconducting
Discontinuous metal films	Insulator/metal
Stochastic star formation in spiral galaxies	Nonpropagation/propagation
Quarks in nuclear matter	Confinement/nonconfinement
Thin helium films on surfaces	Normal/superfluid
Metal-atom dispersions in insulators	Insulator/metal
Dilute magnets	Para/ferromagnetic
Polymer gelation, vulcanization	Liquid/gel
The glass transition	Liquid/glass
Mobility edge in amorphous semiconductors	Localized/extended states
Variable-range hopping in amorphous semiconductors	Resistor-network analog

L'évolution de la conductivité σ en fonction de la fraction volumique p de charges conductrices est illustrée en Figure III.2.1 [2]. Ce qui est nommé seuil de percolation est la fraction volumique de charges conductrices à partir de laquelle la conductivité marque une nette augmentation. Cette fraction volumique sera notée p_c. Autrement dit, juste en dessous de p_c il n'existe pas de chemin percolant, juste au-dessus il en existe un et il est particulièrement tortueux. Ce chemin est parfois appelé épine dorsale [3].

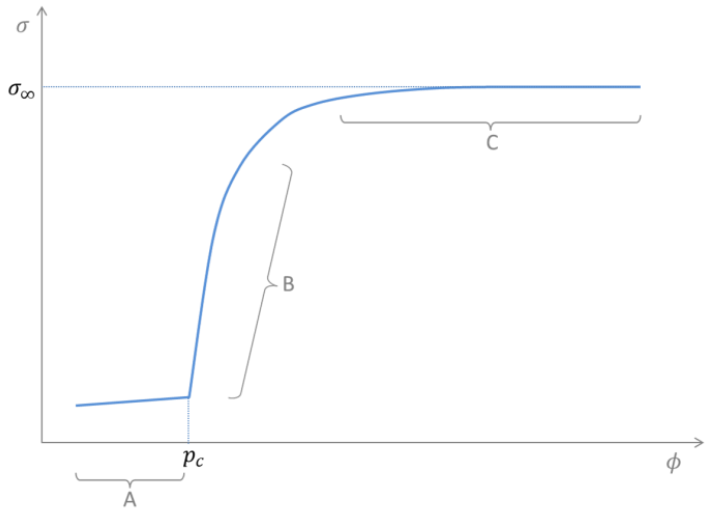


Figure III.2.1 – Evolution de la conductivité en fonction du taux de charges en particules conductrices.

Pour les faibles fractions volumiques telles que $p < p_c$, la conductivité n'augmente quasiment pas. Dans cette région, notée A sur la Figure III.2.1, la conductivité du composite est pilotée par les mécanismes de conduction de la matrice isolante.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

A partir du seuil de percolation, pour des fractions volumiques telles que $p > p_c$, la conductivité augmente rapidement en fonction du taux de charges. Cependant, il est à noter que la pente initiale au seuil de percolation est de zéro [1]. Cette région B est appelée zone de percolation : de nombreux « bras conducteurs » se construisent en parallèle dans le volume du matériau. Pour les composites dont la composition est comprise dans cette plage de taux de charges, la conductivité y est limitée par la difficulté des porteurs de charges de se déplacer d'un agrégat à un autre qui sont proches, mais pas forcément en contact.

La conductivité sature ensuite à un maximum σ_∞dans la région C ou « zone de saturation ». Les « bras conducteurs » sont devenus des chemins qui alimentent l'épine dorsale et communiquent entre les électrodes : les agrégats de charges sont alors en contact de façon à ce que la conductivité suive un comportement ohmique. Dans l'ensemble des chemins conducteurs qui constitue l'épine dorsale, le chemin le plus direct est appelé épine dorsale élastique [3].

Dans le cas des matériaux composites chargés par des particules, la percolation est un phénomène purement topologique. En effet, la conductivité va dépendre uniquement du nombre de charges et de leur organisation spatiale. De façon plus détaillée, les facteurs d'influence sont la taille et la géométrie des charges, leur quantité, leur dispersion (taille des agrégats et/ou des agglomérats) ainsi que leur distribution (répartition des objets dans l'ensemble du volume).

Une notion supplémentaire indispensable à prendre en compte est la dimensionnalité des assemblages de charges formés (agrégats, agglomérats voire amas dans notre cas). En effet, ils ne sont pas exclusivement pleins, massifs, mais ressemblent plus à une éponge : il existe des vides dans leur structure. La dimensionnalité rend compte de la complexité de cette dernière, et peut dépasser pour cette raison les notions de 1D, 2D ou 3D dont nous avons l'habitude. Les porosités sont d'autant plus importantes à considérer à partir du seuil de percolation où le premier chemin conducteur est formé : cet « agrégat infini » est donc très tortueux.

III.2.2 Conceptualisation de la percolation

III.2.2.1 Le réseau, les sites, les liaisons et les clusters

Pour pouvoir modéliser la percolation malgré son caractère complexe et aléatoire, il a d'abord fallu dans un premier temps simplifier ce phénomène. De nombreux auteurs se basent ainsi sur la notion de réseau, de sites et de liaisons.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

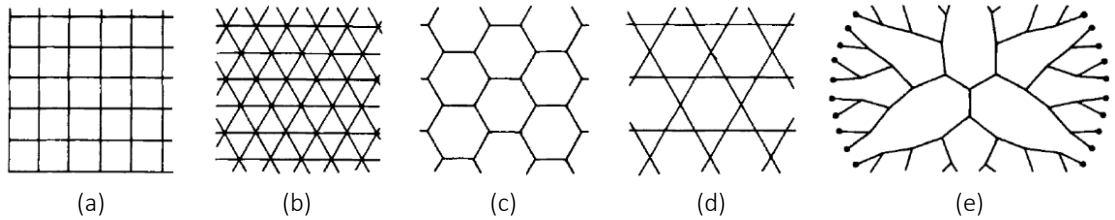


Figure III.2.2 – Exemples de réseaux bidimensionnels : réseau carré (a), réseau triangulaire (b), réseau en nid d'abeille (c), réseau Kagomé (d) et réseau de Bethe (e) [1].

La Figure III.2.2 présente plusieurs exemples de réseaux bidimensionnels [1]. Sans surprise, ce sont des formes géométriques simples répétées qui permettent de constituer dans un premier temps des réseaux (carrés, triangles et hexagones). D'autres réseaux un peu moins évidents ont également été développés, comme le réseau Kagomé et le réseau de Bethe dont la particularité est qu'il n'existe aucune boucle.

En s'appuyant sur un réseau comme d'un guide ou d'un circuit, deux types de percolation peuvent être imaginés : la percolation par site et la percolation par liaison (parfois nommée par arêtes). La différence entre ces deux types de percolation est illustrée en Figure III.2.3 [1]. Le réseau considéré est un réseau en nid d'abeille, constitué de tuyaux dans lesquels circule un fluide. Zallen place des vannes au niveau des jointures (à gauche sur la Figure III.2.3) pour expliquer la percolation par site et des vannes dans les tuyaux (à droite sur la Figure III.2.3) pour expliquer la percolation par liaison. Lorsque les vannes aux jointures sont ouvertes, elles correspondent à un site occupé dans le vocabulaire de la percolation. A l'inverse, les vannes fermées aux jointures sont des sites vides. Concernant les vannes placées le long des tuyaux, elles sont appelées liaisons (liantes) lorsqu'elles sont ouvertes et liaisons bloquantes lorsqu'elles sont fermées. Le cas où les vannes sont à la fois aux jointures et le long des tuyaux est évidemment possible. L'emplacement des vannes ouvertes dessine au final des réseaux (dans le sens de canalisations reliées entre elles, différent du réseau guide hexagonal) de plusieurs sites occupés ou plusieurs liaisons qui sont représentés en bas de la figure, respectivement un cluster de 9 sites et deux clusters de 13 et 2 liaisons liantes. D'un point de vue plus théorique, un ensemble de sites occupés/liaisons liantes connectés entre eux par leurs plus proches voisins est appelé un cluster [4].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

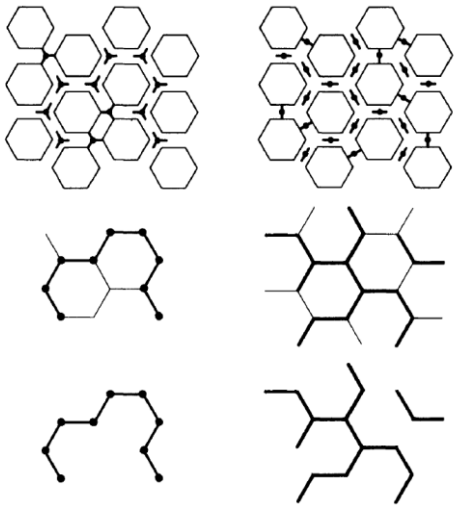


Figure III.2.3 – Illustration de la percolation par site (à gauche) et de la percolation par liaison (à droite) [1].

La Figure III.2.4 montre l'évolution de la formation de clusters dans un réseau carré en fonction du nombre de sites occupés [4]. Dans ce deuxième exemple, le seuil de percolation est obtenu pour une fraction de sites occupé de 0,6. En effet, c'est pour cette fraction qu'un cluster infini traversant de gauche à droite la grille du réseau est formé. Ces notions de cluster infini et de plus proche voisin sont clairement mises en avant par les traits reliant les points correspondants aux sites occupés.

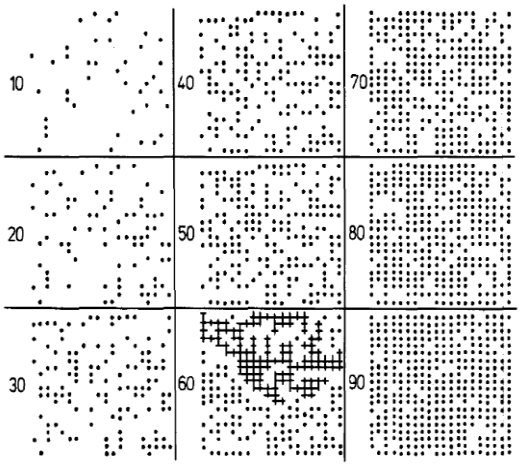


Figure III.2.4 – Exemple de percolation par site sur un réseau carré 20×20 [4].

III.2.2.2 Loi de proportionnalité des clusters

D'après Kirkpatrick, pour des fractions volumiques de charges proches du seuil de percolation, c'est-à-dire pour $p - p_c \to 0$ et $p > p_c$, il est possible d'exprimer la conductivité σ du composite par l'équation suivante [5] :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^t \qquad \text{III.2.1}$$

Où σ_0 est la conductivité des charges seules (en S/m) et t l'indice ou exposant critique (sans unité). Cette équation est parfois appelée loi de proportionnalité des clusters, et s'appuie sur la probabilité d'occupation d'un site et la taille moyenne des clusters juste avant le seuil de percolation [1,4]. Utilisée de façon très fréquente et pour n'importe quel type de charges, il est à noter que cette loi repose cependant sur l'hypothèse de charges sphériques distribuées et dispersées de façon homogène.

L'équation III.2.1 est indépendante du type de réseau considéré : l'indice critique t ne dépend pas de la géométrie du réseau contrairement à p_c, mais de la dimensionnalité d des clusters. Pour cette raison, cet indice est dépeint comme étant universel. Le Tableau III.2.2 donne des exemples de valeur de t [1,6]. Il est assez simple de se figurer des clusters de dimension $d = 2$ ou de $d = 3$, respectivement en 2D pour une représentation dans le plan, et en 3D pour une représentation usuelle dans l'espace. Pour $d \geq 6$, la projection semble moins évidente. Aussi il convient de considérer que plus d est élevé, plus le nombre de sites voisins les plus proches dans le cluster est élevé. Par conséquent, plus le nombre de voisins est élevé par site, plus l'environnement d'un site en particulier se rapproche de l'environnement moyen de l'ensemble des sites. En d'autres termes, avec une dimensionnalité d élevée, chaque site peut être considéré comme un site moyen [1].

Tableau III.2.2 – Valeurs de l'exposant critique t [1].

	$d = 2$	$d = 3$	$d \geq 6$
t	1,1 – 1,2	1,5 – 2	≥ 3

◆ ◆ ◆

Afin de prévoir la percolation dans les matériaux composites, de nombreux modèles ont été proposés en plus de la loi de Kirkpatrick. Dans sa revue, Lux propose de les classer en trois principales catégories : les modèles statistiques, détaillés dans cette étude, les modèles thermodynamiques et les modèles géométriques [7]. Un exemple de modèle géométrique, développé relativement récemment par Balberg est souvent cité dans la littérature pour l'analyse de la percolation de nanofils métalliques. L'auteur propose de considérer le volume exclu autour d'un bâtonnet pour décrire la percolation [8,9]. Ce modèle a également été utilisé pour décrire la percolation de composites à base de nanotubes de carbone, mais ne peut être appliqué dans notre cas car les charges sont trop enchevêtrées et ne correspondent ainsi plus à des bâtonnets.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

III.3 Moyens expérimentaux

Les mesures de conductivité volumique ont été réalisées à température ambiante sous courant continu (DC) et sous courant alternatif (AC).

III.3.1 Mesure de la conductivité en régime DC et AC

Les échantillons ont été préalablement découpés dans un film composite ($40 \times 40\ mm^2$) de façon à pouvoir déposer sur chacune des surfaces une électrode en or d'un diamètre de $30\ mm$ (ou $25\ mm$ dans quelques cas). La métallisation est réalisée par pulvérisation cathodique avec un courant de $30\ mA$ appliqué à la cible pendant $250\ s$. Les dépôts étant brillants, leur épaisseur est supérieure à $30\ nm$. Des contre-électrodes en laiton d'un diamètre égal ou légèrement inférieur à l'électrode d'or déposée ont été utilisées pour assurer les contacts et maintenir le film en sandwich de façon plane. La reproductibilité des mesures a été évaluée en testant trois échantillons minimum par formulation. La Figure III.3.1 présente un schéma de la direction de l'application de la tension et une photographie d'un échantillon.

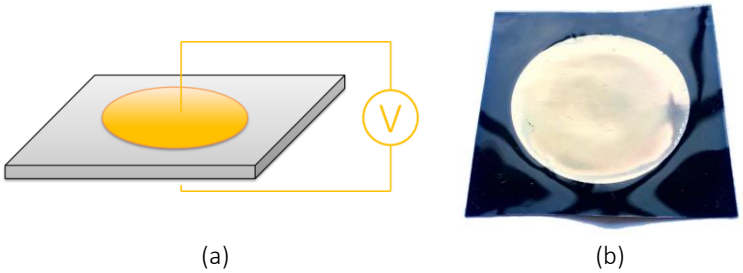


Figure III.3.1 – Schéma de la configuration des mesures de conductivité volumique (a) et photographie d'un échantillon métallisé (b).

Les mesures de conductivité en régime continu ont été réalisées à l'aide d'un SMU Keithley 237 pour *Source Measurement Unit*. Cet appareil est capable d'appliquer une tension à un échantillon et de mesurer le courant résultant, et vice versa. Il ne nécessite pas de branchements ou fils supplémentaires. Suivant le caractère conducteur ou isolant de l'échantillon testé, les mesures en DC ont pu se faire soit en imposant un courant, soit en imposant une tension. La plage de tension balayée est dans tous les cas comprise entre $0{,}1$ et $110\ V$. Nous avons considéré les trois ou quatre premiers points de mesures aux tensions les plus faibles pour calculer la conductivité de chacun de nos échantillons suivant la loi d'Ohm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Le symbole σ_{DC} sera ici utilisé pour mentionner les résultats des conductivités mesurées en régime DC.

Un spectromètre diélectrique Solartron équipé d'un module Modulab XM de Ametek a été utilisé pour réaliser les mesures de conductivité en fréquence, pour une tension sinusoïdale d'amplitude de $1\ V$. Le prochain paragraphe donne les équations requises à l'interprétation des résultats qui suivront.

III.3.2 Evolution de la conductivité dans le domaine fréquentiel

Dans les matériaux composites conducteurs la conductivité peut être mesurée en fonction de la fréquence. La conductivité peut donc s'écrire en fonction complexe :

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \qquad \text{III.3.1}$$

La partie imaginaire est définie comme suit :

$$\sigma''(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon_r' \qquad \text{III.3.2}$$

La partie réelle $\sigma'(\omega)$ de la conductivité en fonction de la pulsation s'écrit pour sa part :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0(1 + \omega\varepsilon_0\varepsilon_r'') \qquad \text{III.3.3}$$

Où la composante σ_0 représente la conductivité à fréquence nulle autrement dit la conductivité sous courant continu. La seconde composante représente la conductivité sous courant alternatif, qui dépend de la fréquence [10]. L'équation III.3.3 peut donc s'écrire :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + \sigma(\omega) \qquad \text{III.3.4}$$

Les études des matériaux désordonnés ont mis en avant l'existence d'une fréquence de coupure pour laquelle la conductivité suit deux comportements distincts :

- Pour $\omega < \omega_c$, la conductivité présente un plateau constant : elle est indépendante de la fréquence. Sur cette plage de fréquence, $\sigma'(\omega) = \sigma_0$.
- Pour $\omega > \omega_c$, la conductivité obéit à une loi de puissance croissante. Sur cette plage de fréquence :

$$\sigma'(\omega) = A\omega^s \qquad \text{III.3.5}$$

L'équation III.3.4 est appelée « réponse diélectrique universelle » (UDR pour *Universal Dielectric Response*) [11,12]. A est une constante qui dépend de la température et l'exposant s est tel que $0 \leq s \leq 1$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Le symbole σ_{AC} sera donc ici utilisé pour mentionner les résultats des mesures à basse fréquence en régime AC.

III.4 Etude de la percolation des composites

Pour plus de clarté, l'étude de la percolation des composites sera divisée par type de charge : graphite, GNP puis CNT. L'influence de la méthode de mélange sera analysée pour chaque type de charge.

III.4.1 Percolation des composite chargés en graphite

Les mesures en fréquence de la partie réelle σ' de la conductivité complexe σ^* des composites Sy184-G-mix et Sy184-G-roll en fonction de la fréquence sont reportées en Figure III.4.1. Elles suivent le comportement décrit par la réponse diélectrique universelle (UDR) mentionnée par l'équation III.3.4 du paragraphe précédent. Ce comportement nous permet de visualiser le seuil de percolation lorsque le matériau passe d'un comportement isolant à un comportement conducteur. En effet, pour des composites dont le taux de charge est inférieur au seuil de percolation, la conductivité σ' suit une loi puissance sur toute la plage de fréquences ($\sigma'(\omega) = A\omega^s$). Au-dessus du seuil de percolation, un plateau de conduction apparaît pour une plage de basses fréquences, puis au-dessus d'une fréquence de coupure, σ' suit de nouveau une loi puissance. Il est à noter que la matrice seule présente un court plateau de conductivité $\sigma_{AC} = 3{,}3 \times 10^{-13}\ S/m$ jusqu'à une fréquence de coupure de $1\ Hz$.

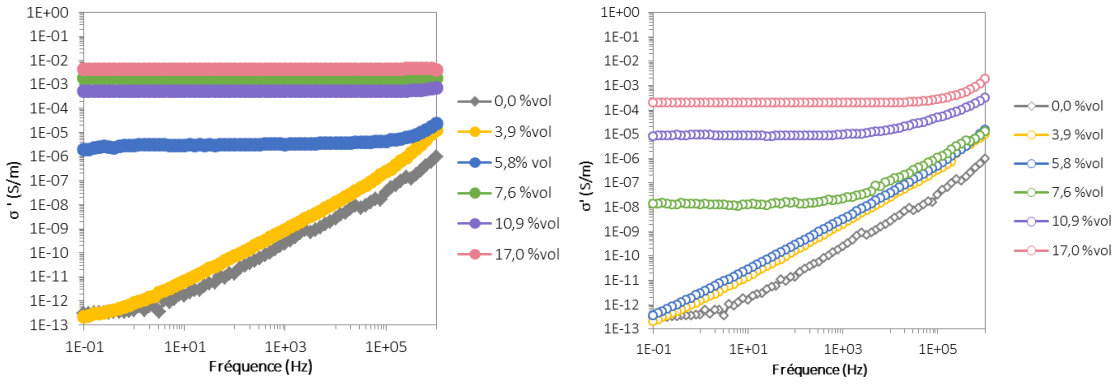


Figure III.4.1 – Courbes de la conductivité réelle σ' en fonction de la fréquence des composites Sy184-G-mix (a) et Sy184-G-roll (b).

La valeur de σ' à $0.1\ Hz$ est ici considérée égale à la conductivité dite « DC » (comme expliqué au paragraphe III.3.2). Les mesures de σ_{AC} et de σ_{DC} sont comparées en Figure III.4.2. Le seuil de percolation des formulations mix se situe à $3{,}9\ \%vol$. En ce qui concerne les formulations

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

roll, l'écart entre les mesures AC et DC indique que le seuil de percolation se situe entre 3,9 et 5,8 $\%vol$. Dans la zone de percolation, les mesures AC et DC sont significativement différentes. Des phénomènes de polarisation aux interfaces ou de résistances de contact sont potentiellement mis en jeu pour ces taux de charges, et peuvent expliquer cet écart de conductivité.

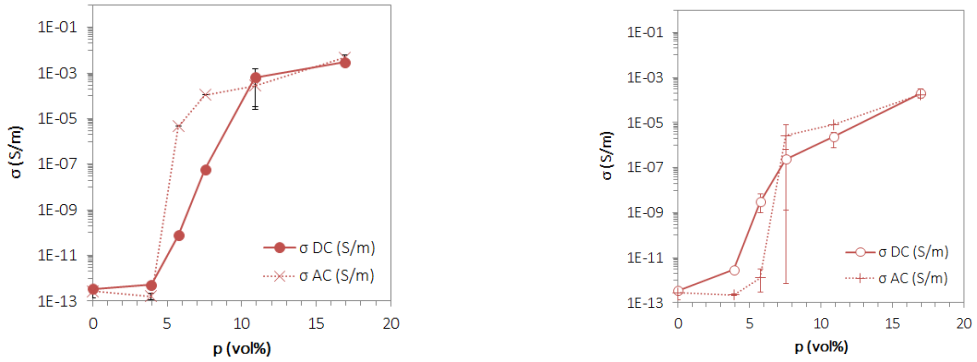


Figure III.4.2 – Courbes de percolation obtenues par mesures DC (● et ○) et par mesures AC (× et +) des composites Sy184-G-mix (a) et Sy184-G-roll (b).

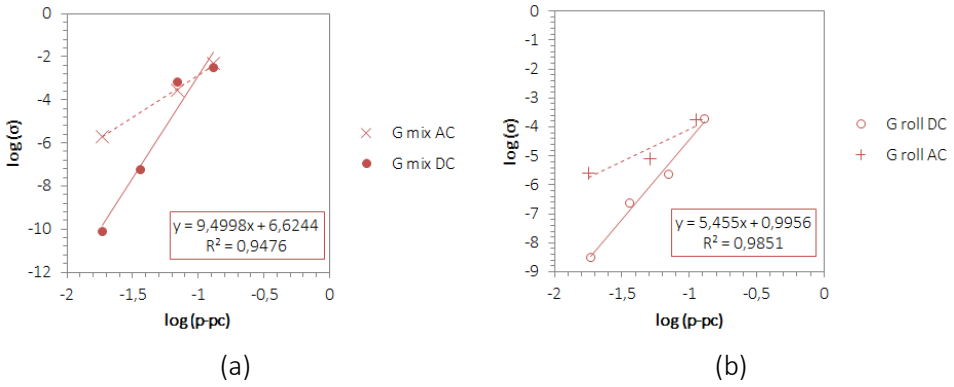


Figure III.4.3 – Comportements de la conductivité au-dessus du seuil de percolation. Points expérimentaux obtenus par mesures DC (● et ○) et par mesures AC (× et +) des composites Sy184-G-mix (a) et Sy184-G-roll (b).

Grâce aux courbes d'évolution de la conductivité σ_{DC} en fonction du taux de charges, les exposants critiques t sont déduits de la loi de proportionnalité des clusters ($\sigma = \sigma_0(p - p_c)^t$) pour des fractions volumiques telles que $p > p_c$ [6,13]. Les Figure III.4.3 (a) et (b) présentent la variation de $\log(\sigma)$ en fonction de $\log(p - p_c)$. Les exposants t obtenus diffèrent suivant les mesures AC et DC, à la fois pour les formulations mix et roll. En effet, l'allure de la zone de percolation (la pente du « s ») joue sur la valeur de cet indice. Les valeurs de t calculées à partir de σ_{AC} sont plus faibles que celles calculées à partir de σ_{DC} : 3,3 et 2,2 contre 9,5 et 5,5 pour les formulations mix et roll respectivement. Seul un exposant est à proprement parler exploitable (correspondant aux mesures effectuées en DC sur les formulations Sy184-G-roll),

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

le reste des courbes ne présentant pas un coefficient de corrélation satisfaisant ($R^2 \geq 0{,}98$), voire un nombre de points insuffisant.

Pour les particules de graphite, la méthode de mélange a une influence sur le seuil de percolation. La percolation a lieu pour un taux de charges plus élevé pour les mesures AC avec la méthode roll ($5{,}8\ \%vol$) plutôt qu'avec la méthode mix ($3{,}9\ \%vol$). Rappelons que les observations en microscopie électronique et microscopie optique donnent une meilleure dispersion des charges pour la méthode roll, qui sont en accord avec les mesures électriques. En effet, bien que les agrégats soient plus nombreux pour les formulations roll, ils sont également plus petits que ceux des formulations mix : la percolation est donc atteinte pour un taux de charges plus élevé.

◆ ◆ ◆

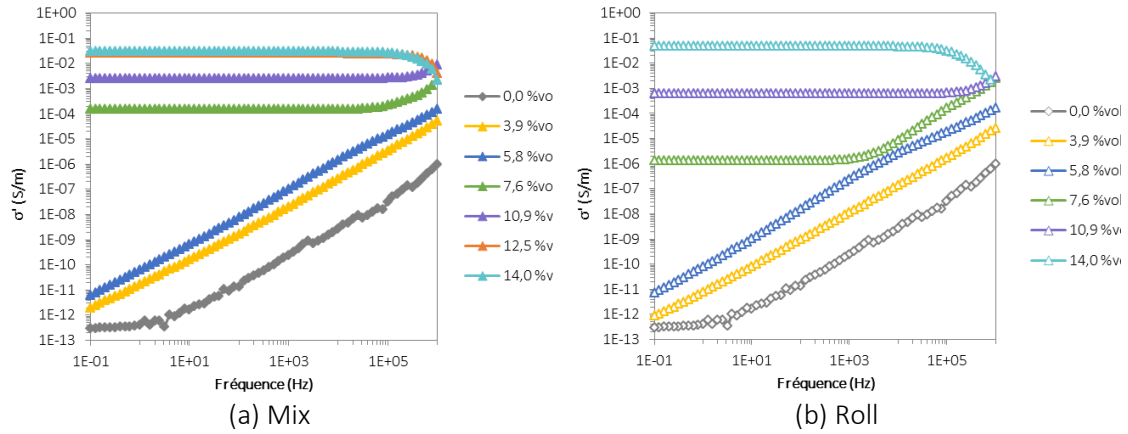
La formulation Sy184-G(50)-mix chargée à $17{,}0\ \%vol$ atteint une conductivité de $2{,}8 \times 10^{-3}\ S/m$. Sa formulation « jumelle » préparée avec la méthode roll présente une conductivité légèrement inférieure de $2{,}3 \times 10^{-4}\ S/m$. Pour mener à bien les comparaisons, elle sera tout de même sélectionnée pour la suite de nos travaux.

Nota bene pour la suite du manuscrit : les valeurs de conductivité (ou de grandeurs associées) qui figurent sur les graphiques des propriétés électriques sont une moyenne des différentes mesures réalisées pour une même formulation, au nombre de trois au minimum. Les barres d'erreurs indiquent quant à elles la valeur minimale et la valeur maximale effectivement mesurées sur l'ensemble des échantillons d'une même formulation. Ces barres d'erreurs ne sont donc pas calculées avec un écart type, peu pertinent sur un échantillonnage inférieur à 10.

III.4.2 Percolation des composites chargés en GNP

Les mesures de l'évolution de la partie réelle de la conductivité σ' dans le domaine fréquentiel des composites à base de nanofeuillets de graphite, les Sy184-180-mix et Sy184-180-roll, sont présentées sur la Figure III.4.4

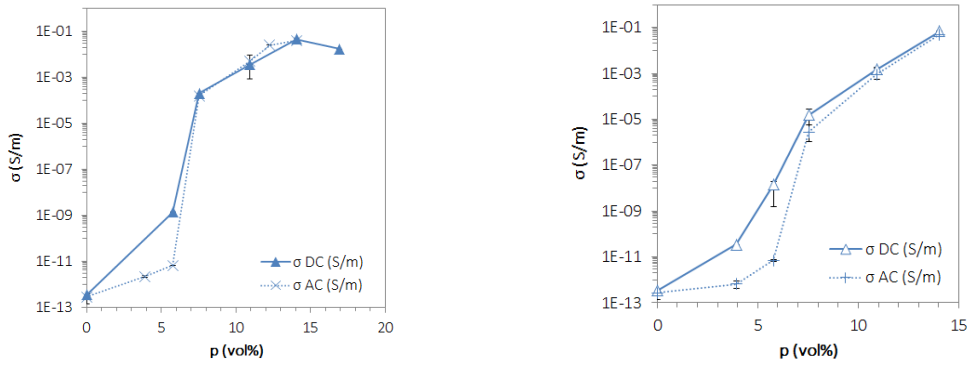
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés



(a) Mix (b) Roll

Figure III.4.4 – Courbes de la conductivité réelle σ' en fonction de la fréquence des composites Sy184-180-mix (a) et Sy184-180-roll (b).

Les courbes de percolation données en Figure III.4.5 sont déduites des mesures de conductivité AC et DC. Les courbes de σ_{AC} et σ_{DC} sont quasiment superposées pour les taux de charges supérieurs à 5,8 $\%vol$ pour les deux méthodes de dispersion. Le décalage des mesures de conductivité pour des faibles taux de GNP avant et au seuil de percolation peut également s'expliquer par la non linéarité des courbes courant-tension.

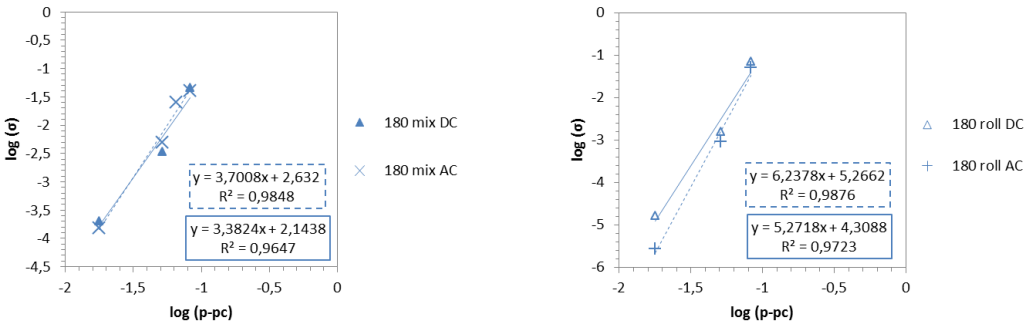


(a) Mix (b) Roll

Figure III.4.5 – Courbes de percolation obtenues par mesures DC (▲ et △) et par mesures AC (× et +) des composites Sy184-180-mix (a) et Sy184-180-roll (b).

Les exposants critiques t sont indiqués en Figure III.4.6. La loi de proportionnalité des clusters étant appliquée pour des taux de charges supérieurs au seuil de percolation, les droites obtenues sont proches à la fois pour les mesures AC et DC. L'exposant t peut être moyenné à 3,5 pour les mélanges Sy184-180-mix et moyenné à 5,8 pour les mélanges Sy184-180-roll.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés



(a) Mix (b) Roll

Figure III.4.6 – Comportements de la conductivité au-dessus du seuil de percolation. Points expérimentaux obtenus par mesures DC (▲ et △) et par mesures AC (× et +) des composites Sy184-180-mix (a) et Sy184-180-roll (b).

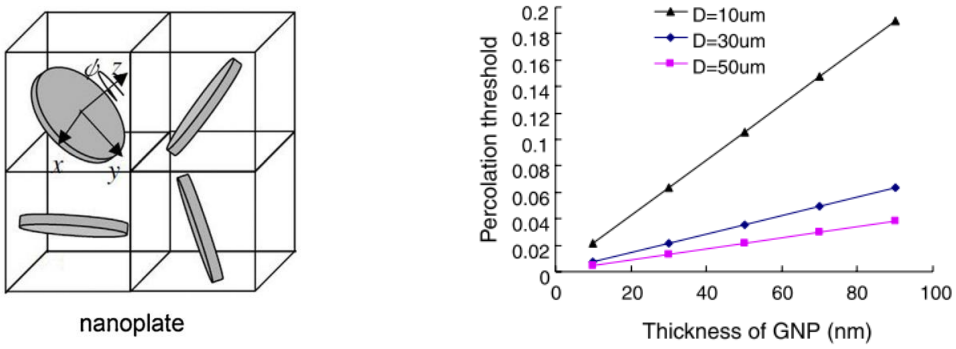
L'influence de la méthode de mélange sur le seuil de percolation ne semble pas avoir d'effet significatif pour les nanofeuillets de graphite. Rappelons que si la différence de morphologie est moins marquée sur les clichés de MEB, la microscopie optique met clairement en évidence la meilleure dispersion des GNP avec la méthode roll. Cette différence permet d'expliquer l'augmentation de l'exposant t pour les formulations roll par rapport aux formulations mix. Les valeurs de t, qui peuvent paraître élevées, sont toutefois comprises dans la plage rapportée dans la littérature allant de 1 à 10. En outre, plus la valeur de t est importante, plus la dimensionnalité des agrégats est importante : cela signifie que de la matrice est incluse dans les agrégats [1,14,15]. En d'autres termes, la taille de l'agrégat prend effectivement en compte la fraction volumique de matrice qui s'insère entre les nanofeuillets et si les agrégats résultant de la méthode roll sont plus petits, ils sont aussi moins denses.

Dans le réseau percolant, une jonction entre deux sites conducteurs peut être un contact physique effectif, et donc sans aucune résistance, ou alors un contact « incomplet » qui comporte une fine couche de matrice représentant une barrière de potentiel. Dans le cas d'un contact par effet tunnel au niveau de cette barrière de potentiel, le courant est relié à la distance moyenne inter-particules, notée D_{IP}, par une fonction de décroissance exponentielle. Ce courant tunnel a de plus un impact significatif sur le seuil de percolation. Li *et al* ont ainsi étudié la prédiction du seuil percolation de nanoparticules plaquettaires, modélisées par des disques et dispersées de façon aléatoire dans une matrice, comme indiqué en Figure III.4.7 (a) [16,17]. Leurs travaux lient le seuil de percolation noté p_{c_GNP} à la dimension des charges et à D_{IP}, pour une distribution homogène, suivant l'équation suivante :

$$p_{c_GNP} = \frac{27\pi D^2 e}{4(D + D_{IP})^3} \qquad \text{III.4.1}$$

Où D est le diamètre latéral et e l'épaisseur de la plaquette.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés



(a) (b)

Figure III.4.7 – Schéma de la distribution des disques (a) et influence de la dimension des GNP sur le seuil de percolation (b) [16].

Les auteurs ont étudié grâce à l'équation III.4.1 l'influence de la dimension des disques sur le seuil de percolation (Figure III.4.7 (b)). La valeur de D_{IP} préconisée par les auteurs est de $10\ nm$. Connaissant le diamètre latéral des GNP de notre étude ($8\ \mu m$) et le seuil de percolation ($p_{c_GNP} = 0{,}058$), nous pouvons ainsi estimer leur épaisseur moyenne, soit $22\ nm$. Cette valeur est cohérente avec celles présentées au Chapitre II qui sont estimées entre 24 à 28 nm.

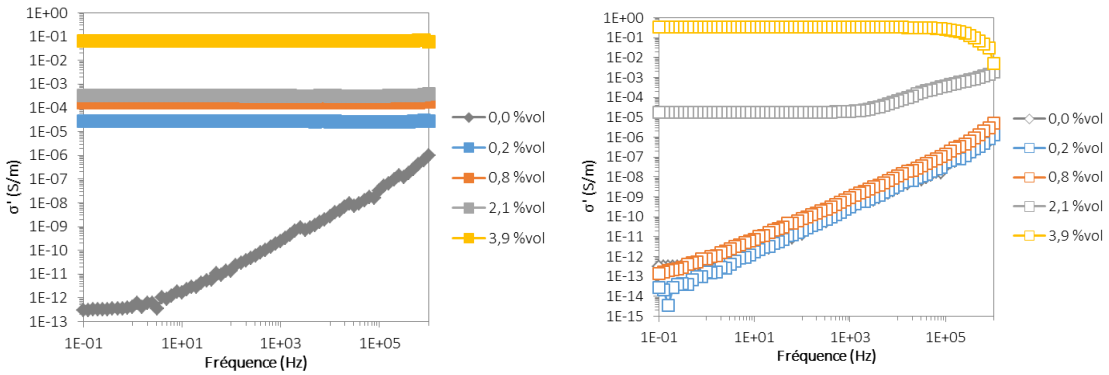
◆ ◆ ◆

A partir de 10,9 $\%vol$, les différentes formulations présentent une conductivité supérieure à $10^{-3}\ S/m$. Les formulations Sy184-180(30)-mix et Sy184-180(30)-roll sont donc sélectionnées comme électrodes potentielles.

III.4.3 Percolation des composites chargés en CNT

L'évolution de σ' en fonction de la fréquence pour les formulations Sy184-CNT-mix et Sy184-CNT-roll est présentée en Figure III.4.8. Comme attendu, la réponse diélectrique universelle décrit également le comportement de σ' quel que soit le taux de charges de CNT. Les taux de charges étudiés ne permettent pas de visualiser le seuil de percolation pour les formulations mix. En effet, les taux de charges testés ne permettent pas d'observer des comportements intermédiaires entre la matrice diélectrique seule et un composite conducteur, une conductivité de $2{,}2 \times 10^{-5}\ S/m$ étant atteinte pour un taux de CNT de 0,2 $\%vol$. Le seuil de percolation des formulations roll est quant à lui identifié à 0,8 $\%vol$ soit 1,8 $\%mass$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

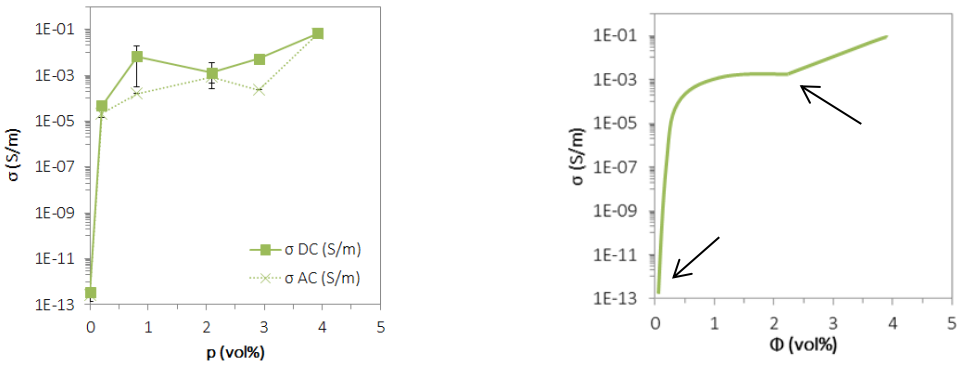


(a) Mix (b) Roll

Figure III.4.8 – Courbes de la conductivité réelle σ' en fonction de la fréquence des composites Sy184-CNT-mix (a) et Sy184-CNT-roll (b).

Comme précédemment pour les formulations les plus conductrices, l'appareil n'a plus la puissance suffisante pour maintenir la tension appliquée, une baisse de σ' est ainsi observée à haute fréquence pour la formulation roll chargée à 3,9 $\%vol$.

Il est à noter également que pour certaines formulations en dessous du seuil de percolation (toutes charges confondues), la conductivité à basse fréquence du composite est plus faible que la conductivité à basse fréquence de la matrice seule. Cette différente peut s'expliquer par le fait que lorsque les particules introduites sont peu nombreuses et très conductrices par rapport à la matrice, un phénomène d'augmentation de la barrière de potentiel à l'interface matrice/charge a lieu. L'augmentation de cette barrière de potentiel conduit ainsi à une baisse de la conductivité.



(a) Mix (b) Mix

Figure III.4.9 – Courbe de percolation obtenue par mesures DC (■) et AC (×) des composites Sy184-CNT-mix (a).
Schématisation de l'allure de la courbe de percolation correspondante (b).

Les mesures de σ_{AC} et de σ_{Dc} des composites chargés en CNT donnent les courbes de percolation présentées en Figure III.4.9 (a) et Figure III.4.11 (a), pour les formulations mix et roll respectivement. La zone de saturation de la conductivité volumique paraît très rapidement atteinte pour les formulations mix alors que la zone de percolation semble s'étendre au-delà des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

taux de charges testés pour les formulations roll. Les taux de charges dépassant $10\ phr$ ($3{,}9\ \%vol$) de CNT n'ont pas pu être étudiés du fait de la trop forte viscosité des mélanges.

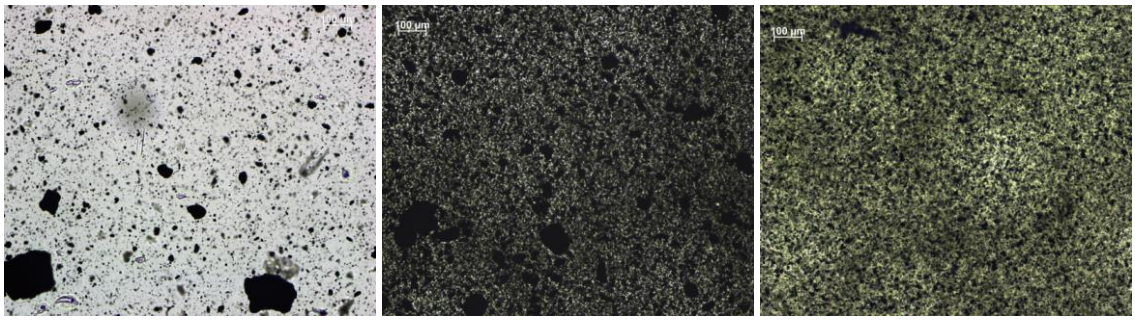
La courbe de percolation des formulations mix présente en réalité deux seuils de percolation, comme indiqué sur la Figure III.4.9 (b), qui peuvent s'expliquer en faisant un parallèle avec la « cinétique de la percolation dynamique ». En effet, Bauhofer & Kovacs montrent que lorsque la viscosité de la matrice est très faible lors du mélange, comme pour une matrice époxy ($< 1\ Pa.s$), et que la vitesse de mélange est lente ($50\ rpm$ pendant $5\ min$), le seuil de percolation obtenu est exceptionnellement bas, de l'ordre de $0{,}002\ \%mass$, soit $\sim 0{,}000\ 2\ \%vol$ [18,19]. Combessis *et al* ont également rapporté la percolation dynamique de CNT dans une matrice époxy [20]. Plus pertinent encore, Badard *et al* ont étudié le processus d'agrégation de CNT dans une huile silicone à température ambiante et sous agitation magnétique. Les auteurs rapportent un seuil de percolation de $0{,}02\ \%vol$ pour des mesures faites sur des mélanges sous agitation, et un seuil de percolation nettement plus faible, de $0{,}009\ \%vol$, lorsque l'agitation est arrêtée depuis 17 secondes [21]. Ainsi, dans certaines conditions, les nanotubes de carbone peuvent se réorganiser et former des agrégats et/ou agglomérats, la conductivité « macroscopique » n'est alors pas due au taux de charges à proprement parler mais à la dynamique de réorganisation. Dans notre cas, un premier seuil de percolation dû à l'enchevêtrement des nanotubes est donc bien observé pour une fraction volumique très faible de l'ordre de $0{,}002$ et la percolation dynamique peut s'expliquer par deux hypothèses :

- Les agrégats et les agglomérats de CNT sont déjà présents à la réception de la poudre. Ces derniers se rassemblent pour former des amas lors du mélange avec la matrice au mélangeur planétaire. En effet, si la partie Sy184 A a une viscosité légèrement plus élevée qu'une matrice époxy ($4{,}62\ Pa.s$), à faible taux de charges, le taux de cisaillement induit par le mélangeur planétaire à $2\ 700\ rpm$ n'est potentiellement pas suffisant pour casser les agrégats lors de la pré-dispersion. De plus, bien qu'elles soient très courtes, les étapes de stabilisation peuvent être propices à l'agglomération des CNT puisqu'elles sont effectuées à plus faible rotation. Enfin, la phase de mélange dans la matrice finale, qui peut s'apparenter à une dilution avec l'ajout de la partie B et dont la viscosité est légèrement plus faible, pourrait être la raison d'une réagrégation.
- La réorganisation des CNT en agrégats, ou agglomérats, voire amas à faible taux de charges se passe au moment de verser le mélange dans le réservoir du Dr Blade ou dans le réservoir pendant la formation du film : les taux de cisaillements sont très faibles et la viscosité du mélange peu différente de celle de la matrice seule.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Bauhofer & Kovacs montrent ensuite que le deuxième seuil de percolation des mélanges à basse vitesse se rapproche de celui obtenu à haute vitesse. Ce dernier est parfaitement décrit par la loi de proportionnalité des clusters, et se situe autour de 0,1 $\%mass$, soit environ 0,5 $\%vol$ selon les auteurs [19]. Cette valeur représente en réalité le seuil de percolation minimum atteignable quelle que soit la méthode de mélange des CNT et quelle que soit la matrice –en dehors d'une percolation dynamique bien entendu, c'est-à-dire pour des particules immobiles et distribuées de façon homogène. Dans notre cas, le deuxième seuil de percolation « statistique » semble plutôt se situer à 2,1 $\%vol$. Les deux points restants sur les courbes de percolation (à 2,8 et 3,9 $\%vol$) ne permettent donc pas d'évaluer correctement la valeur de t.

La Figure III.4.10 présente la morphologie des échantillons au seuil de percolation dynamique et statistique, suivant la méthode de mélange. La photographie de gauche correspond à un film élaboré par méthode mix, chargé à 0,2 $\%vol$ (0,5 phr) au seuil de percolation dynamique qui présente une conductivité volumique de $4{,}6 \times 10^{-5}\ S/m$, tandis que la photographie centrale correspond à un film chargé à 2,1 $\%vol$ (5 phr) au seuil de percolation statistique qui présente une conductivité volumique de $1{,}3 \times 10^{-3}\ S/m$. La photographie de droite correspond à un film élaboré par méthode roll, chargé à 0,8 $\%vol$ (2 phr) au seuil de percolation statistique qui présente une conductivité volumique de $1{,}0 \times 10^{-7}\ S/m$.

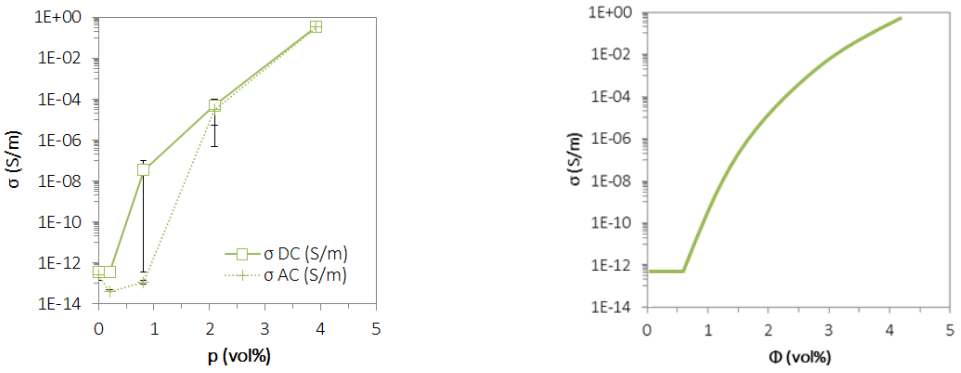


(a) Percolation dynamique en mix (b) Percolation statistique en mix (c) Percolation statistique en roll

Figure III.4.10 – Photographies MO en transmission à un grandissement × 10 des films échantillons Sy184-CNT(0,5)-mix (a), Sy184-CNT(5)-mix (b) et Sy184-CNT(2)-roll (c). Les épaisseurs des films sont de 79 μm, 109 μm et 98 μm respectivement. L'échelle de 100 μm est représentée par un trait blanc.

Les résultats obtenus pour les formulations roll peuvent s'apparenter aux mélanges réalisés à haute vitesse *i.e.* pour des taux de cisaillements élevés. En effet, le seuil de percolation des mesures AC donnent $p_c = 0{,}8\ \%vol$ alors que les mesures DC donnent $p_c = 0{,}2\ \%vol$, soit $p_c = 0{,}5\ \%mass$ et $p_c = 1{,}8\ \%mass$ respectivement (Figure III.4.11 (a)). Les conductivités mesurées pour les taux de charges supérieurs sont pour leur part superposées. L'allure générale de la courbe est schématisée en Figure III.4.11 (b).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés



(a) Roll (b) Roll

Figure III.4.11 – Courbe de percolation obtenue par mesures DC (□) et AC (+) des composites Sy184-CNT-roll (a). Schématisation de l'allure de la courbe de percolation correspondante (b).

L'unique courbe de percolation permettant d'évaluer l'exposant t est celle réalisée pour les formulations roll, et sous courant continu. La Figure III.4.12 indique ainsi $t = 8{,}0$. Comme mentionné précédemment, cette valeur élevée s'explique par la présence de matrice occluse dans les agrégats de CNT qu'il est aisé de se représenter grâce aux observations réalisées au MEB (Figure II.5.15 (b)) et au TEM (Figure II.5.16 (c et d)) de la morphologie des formulations Sy184-CNT-roll présentées au Chapitre II.

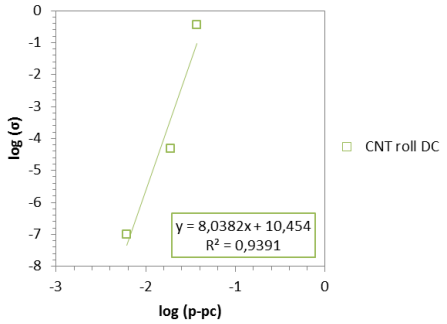


Figure III.4.12 – Comportements de la conductivité des formulations Sy184-CNT-roll au-dessus du seuil de percolation. Points expérimentaux obtenus par mesures DC.

Li *et al* ont également étudié la prédiction du seuil de percolation de nanotubes de carbone en prenant en compte leur enchevêtrement [17,22]. Deux cas limites sont possibles : soit tous les CNT sont parfaitement individualisés et distribués comme illustré dans le cas A de la Figure III.4.13 (a), soit tous les CNT sont présents sous la forme d'agrégats, comme illustré dans le cas B. La dispersion réelle se trouve entre les deux, avec à la fois des CNT agrégés et des CNT individuels comme illustré dans le cas C, et comme indiqué grâce à l'analyse au MEB et au TEM du Chapitre II.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

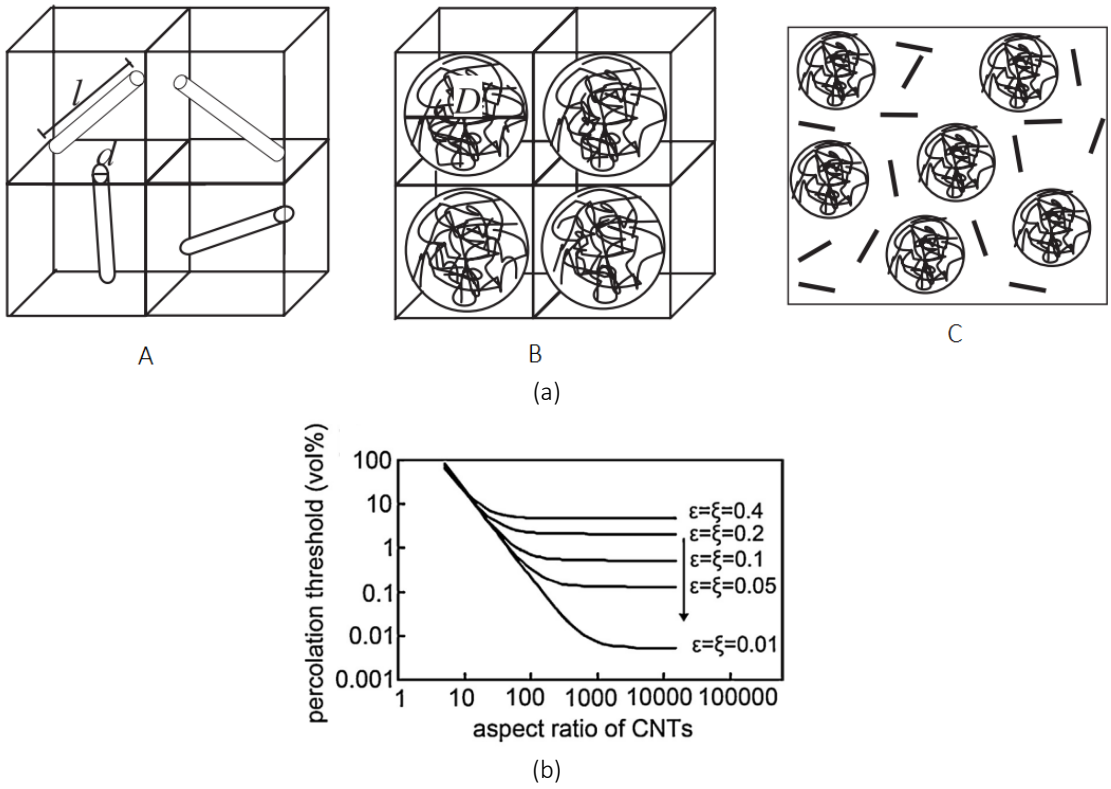


Figure III.4.13 – Schéma des différentes dispersions possibles avec des CNT (a) et influence de l'enchevêtrement des CNT sur le seuil de percolation (b).

Les auteurs introduisent ainsi deux grandeurs pour décrire l'état de dispersion des CNT :

- ε_{CNT} : c'est le volume (en fraction) de CNT dans un agrégat qui décrit la façon dont les CNT sont enchevêtrés dans cet agrégat tel que $p < \varepsilon_{CNT} < 1$. La valeur maximale de ε_{CNT} est 1, ce qui correspond à un état où les nanotubes sont tellement compactés qu'il est impossible pour la matrice de s'immiscer.
- ξ_{CNT} : c'est la fraction volumique de CNT agrégés dans l'échantillon telle que $0 < \xi_{CNT} < 1$. Elle décrit la façon dont les CNT sont répartis dans la matrice (individuels ou agrégés). Lorsque $\xi_{CNT} = 1$, tous les CNT sont sous forme d'agrégats, comme dans le cas B. Lorsque $\xi_{CNT} = 0$, tous les nanotubes de carbone sont désenchevêtrés, comme dans le cas A.

Ainsi, plus ε_{CNT} est élevée, plus les CNT sont enchevêtrés de façon serrée, et plus ξ_{CNT} est élevée, plus la proportion d'agrégats par rapport aux CNT individuels est élevée, autrement dit, moins il y a des CNT individualisés. Les cas limites supérieurs ne sont donc pas désirables, alors que le cas limite inférieur décrit une dispersion parfaite des CNT.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

La formule suivante permet de prédire le seuil de percolation p_{c_CNT} d'un composite réel chargé en CNT :

$$p_{c_CNT} = \frac{\xi_{CNT}\varepsilon_{CNT}\left(\frac{\pi D^3}{6}\right)}{(D + D_{IP})^3} + (1 - \xi_{CNT})\frac{27\pi D^2 L}{4(L + D_{IP})^3} \qquad \text{III.4.2}$$

Où D et L sont le diamètre et la longueur des CNT.

L'étude paramétrique de Li *et al* a permis de tracer p_{c_CNT} en fonction des dimensions des CNT, et de l'état de dispersion (Figure III.4.13 (b)). Pour simplifier la tâche, les auteurs ont choisi de poser $\varepsilon_{CNT} = \xi_{CNT}$. Il en résulte que lorsque le facteur de forme des CNT dépasse 200, les paramètres ε_{CNT} et ξ_{CNT} déterminent la valeur de p_c.

Le facteur de forme η est communément défini comme étant le rapport de la longueur L sur le diamètre D des CNT :

$$\eta = \frac{L}{D} \qquad \text{III.4.3}$$

Avec un facteur de forme compris entre 333 et 1 500 selon les données des fournisseurs, le seuil de percolation obtenu pour nos formulation roll peut ainsi être retrouvé en adaptant les paramètres ε_{CNT} et ξ_{CNT}. En considérant $D_{IP} = 10\ nm$ et $p_c = 0{,}008$ nous pouvons estimer les paramètres d'état de dispersion tels que $0{,}12 < \varepsilon_{CNT} = \xi_{CNT} < 0{,}23$. Ainsi, 12 à 23 % des CNT seraient contenus dans un agrégat, dans les composites roll.

◆ ◆ ◆

Plusieurs formulations chargées en CNT présentent une conductivité supérieure ou égale à $10^{-3}\ S/m$. De façon à pouvoir comparer les deux méthodes de mélanges, nous n'avons gardé que les formulations dont la percolation est statistique, à savoir les formulations chargées à 2,1 et $3,9\ \%vol$. Les formulations les plus chargées sont cependant trop visqueuses pour être mises en forme par enduction, ce qui limitera certainement leur utilisation pour l'application visée.

III.5 Conclusion

Bien qu'aucune des charges conductrices de l'étude ne puisse être considérée comme sphérique, la loi de proportionnalité des clusters semble décrire la percolation statistique des différentes formulations testées. Ce constat est en adéquation avec un grand nombre de publications. De façon générale, le seuil de percolation des formulations mix est inférieur ou égal à celui des formulations roll, avec une particularité pour les CNT : les formulations mix présentent en

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

réalité deux seuils de percolation, l'un dynamique et l'autre statistique. Ces résultats illustrent à quel point la percolation électrique est dépendante de la méthode de mise en forme et de la morphologie des composites. Les valeurs élevées des indices t s'expliquent par la présence de matrice occluse dans les agrégats de charges, qui augmente leur dimensionnalité. L'ensemble des résultats sont répertoriés dans le Tableau III.5.1.

Les travaux de Li *et al* sur la percolation des nanoparticules, comme les GNP et les CNT permettent également d'expliquer les seuils de percolation obtenus, en prenant en compte la dimension initiale des charges et même l'enchevêtrement des nanotubes. Ils sous-entendent cependant que de la conduction par effet tunnel a lieu lorsque les agrégats de charges sont distants de $10\ nm$. Le chapitre suivant portera donc sur l'identification des mécanismes de conduction des composites de l'étude.

Tableau III.5.1 – Récapitulatif des valeurs des seuils de percolation p_c et des indices t correspondant aux différentes charges, en fonction du régime de mesure (AC et DC) et de la méthode de mélange (mix et roll).

	Mix (AC)		Mix (DC)		Roll (AC)		Roll (DC)	
	p_c (%vol)	t	p_c (%vol)	t	p_c (%vol)	t	p_c (%vol)	t
G	3,9	-	3,9	9,5	5,8	-	3,9	5,5
GNP	5,8	3,7	5,8	3,4	5,8	6,2	5,8	5,3
CNT	$< 0{,}2$	-	$< 0{,}2$ 2,1	-	0,8	-	0,2	8,0

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

III.6 Références

[1] R. Zallen, The Percolation Model, in: Phys. Amorph. Solids, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1983: pp. 135–204. doi:10.1002/9783527617968.ch4.

[2] A.I. Medalia, Electrical Conduction in Carbon Black Composites, Rubber Chem. Technol. 59 (1986) 432–454. doi:10.5254/1.3538209.

[3] J. Fournier, Contribution à l'étude des matériaux composites conducteurs à matrice époxyde. Application à la non linéarité électrique., Universtié Claude Bernard Lyon 1, 1997.

[4] D. Stauffer, Scaling Theory of Percolation Clusters, Phys. Reports-Review Sect. Phys. Lett. 54 (1979) 1–74.

[5] S. Kirkpatrick, Percolation and Conduction, Rev. Mod. Phys. 45 (1973) 574–588.

[6] A. Lonjon, Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : elaboration et analyse des propriétés physiques, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2010. doi:10.1016/S0372-1248(62)80016-2.

[7] F. Lux, Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials, J. Mater. Sci. 28 (1993) 285–301. doi:10.1007/BF00357799.

[8] I. Balberg, C.H. Anderson, S. Alexander, N. Wagner, Excluded volume and its relation to the onset of percolation, Phys. Rev. B. 30 (1984) 3933–3943. doi:10.1103/PhysRevB.30.3933.

[9] I. Balberg, D. Azulay, D. Toker, O. Millo, Percolation and Tunneling in Composite Materials, Int. J. Mod. Phys. B. 18 (2004) 2091–2121. doi:10.1142/S0217979204025336.

[10] F. Kremer, A. Schonhals, Broadband Dielectric Spectroscopy, 2003. doi:10.1007/978-3-642-56120-7.

[11] A.K. Jonscher, The "Universal" Dielectric Response, Nature. 267 (1977) 673–679. doi:10.1109/57.50801.

[12] H.M. Millany, A.K. Jonscher, P. Place, Dielectric Properties of Stearic Acid Multilayers, Thin Solid Films. 68 (1980) 257–273.

[13] I. El Sawi, Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux, Univ. Toulouse III - Paul Sabatier. (2010).

[14] L. Karásek, B. Meissner, S. Asai, M. Sumita, Percolation Concept: Polymer-Filler Gel Formation, Electrical Conductivity and Dynamic Electrical Properties of Carbon-Black-Filled Rubbers., Polym. J. 28 (1996) 121–126. doi:10.1295/polymj.28.121.

[15] M.H. Ali, A. Abo-Hashem, Percolation concept and the electrical conductivity of carbon black-polymer composites 3: Crystallisable chloroprene rubber mixed with FEF carbon black, J. Mater. Process. Technol. 68 (1997) 168–171. doi:10.1016/S0924-0136(96)00023-4.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[16] J. Li, J.K. Kim, Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 2114–2120. doi:10.1016/j.compscitech.2006.11.010.

[17] M. Park, J. Park, U. Jeong, Design of conductive composite elastomers for stretchable electronics, Nano Today. 9 (2014) 244–260. doi:10.1016/j.nantod.2014.04.009.

[18] W. Bauhofer, J.Z. Kovacs, A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, Compos. Sci. Technol. 69 (2009) 1486–1498. doi:10.1016/j.compscitech.2008.06.018.

[19] J.Z. Kovacs, B.S. Velagala, K. Schulte, W. Bauhofer, Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 922–928. doi:10.1016/j.compscitech.2006.02.037.

[20] A. Combessis, L. Bayon, L. Flandin, Effect of filler auto-assembly on percolation transition in carbon nanotube/polymer composites, Appl. Phys. Lett. 102 (2013). doi:10.1063/1.4773994.

[21] M. Badard, A. Combessis, A. Allais, L. Flandin, CNT aggregation mechanisms probed by electrical and dielectric measurements, J. Mater. Chem. C. 3 (2015) 5769–5774. doi:10.1039/C5TC00692A.

[22] J. Li, P.C. Ma, W.S. Chow, C.K. To, B.Z. Tang, J.-K. Kim, Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 3207–3215. doi:10.1002/adfm.200700065.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre IV : Etude des mécanismes de conduction

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Table du Chapitre IV | Etude des mécanismes de conduction

IV.1 Introduction 177

IV.2 Généralités sur la polarisation et la conduction électrique 177

IV.2.1 Phénomènes de polarisation 177

IV.2.1.1 Origine physique et définition de la polarisation 177

IV.2.1.2 Types de polarisation 178

IV.2.1.2.1 Polarisation électronique 179

IV.2.1.2.2 Polarisation atomique 179

IV.2.1.2.3 Polarisation d'orientation 179

IV.2.1.2.4 Polarisation interfaciale 180

IV.2.2 Conduction électrique sous champ continu 180

IV.2.2.1 Origine des porteurs de charges 180

IV.2.2.2 Courants transitoires 181

IV.3 Mécanismes de conduction à l'interface entre l'électrode et le composite isolant en régime DC 182

IV.3.1 Effet thermoélectrique ou effet Schottky 183

IV.3.2 Effet tunnel ou Fowler-Nordheim 183

IV.4 Mécanismes de conduction dans le volume d'un isolant en régime DC 184

IV.4.1 Mécanisme de Poole-Frenkel 184

IV.4.2 Conduction par sauts 185

IV.4.3 Courant limité par charges d'espace (SCLC) 187

IV.4.4 Conduction ohmique 188

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.5 Mécanismes de conduction électrique dans les matériaux composites conducteurs en régime DC 189

IV.5.1 Modèles basés sur la conduction par sauts 189

IV.5.1.1 Conduction par sauts à distance variable (VRH) 189

IV.5.1.2 Conduction par sauts au plus proche voisin (NNH) 191

IV.5.2 Modèles basés sur la conduction par effet tunnel 191

IV.5.2.1 Effet tunnel limité (CELT) 192

IV.5.2.2 Effet tunnel induit par fluctuation thermique (FIT) 193

IV.5.3 Modèle macroscopique (RBN) 195

IV.5.4 Formulation générale en fonction de la température 196

IV.6 Identification des mécanismes de conduction dans les composites de l'étude 200

IV.6.1 En fonction de la percolation 200

IV.6.2 En fonction du champ électrique 201

IV.6.2.1 Mise en évidence de l'injection de charges 202

IV.6.2.2 Nature de l'injection 203

IV.6.2.3 Mise en évidence des composites conducteurs ohmiques 205

IV.6.2.4 Conduction dans le volume des composites non ohmiques 206

IV.6.2.4.1 Identification du mécanisme de Poole-Frenkel 206

IV.6.2.4.2 Identification de la conduction limitée par charges d'espace (SCLC) 207

IV.6.2.4.3 Identification de la conduction par sauts à distance variable (VRH) 208

IV.6.2.4.4 Identification du modèle macroscopique (RBN) 209

IV.6.2.4.5 Identification d'une conduction par effet tunnel limité (CELT) 210

IV.6.2.5 Classement des mécanismes sur la courbe de percolation 211

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.6.2.5.1 Formulations à base de graphite 211

IV.6.2.5.2 Formulations à base de GNP 212

IV.6.2.5.3 Formulations à base de CNT 213

IV.7 Conclusion 215

IV.8 Références 217

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons les mécanismes de conduction des différents composites réalisés, qu'ils soient isolants ou conducteurs. En effet, il paraît intéressant de connaître le comportement de nos matériaux en fonction du champ électrique appliqué (ou de la densité de courant appliquée).

Bien que la plupart des modèles s'inspirent des théories conçues pour des réseaux cristallins et considérés comme homogènes, que ce soit pour les métaux (matériaux conducteurs) ou les céramiques (pour les matériaux isolants), les mécanismes de transport de charges dans les milieux hétérogènes sont par essence différents. Des compléments et corrections ont cependant été apportés pour mieux décrire les milieux hétérogènes comme les composites à matrice polymère. La première partie de ce chapitre abordera les généralités sur la polarisation et la conduction électrique. La deuxième partie de ce chapitre sera dédiée aux mécanismes de conduction à l'interface entre l'électrode de mesure (un métal) et le matériau étudié. Suivra une présentation des différents mécanismes de conduction dans le volume d'un composite isolant, ainsi que dans le volume d'un composite conducteur. La dernière partie de ce chapitre sera naturellement consacrée à l'identification des différents mécanismes mis en jeu (injection de charges et conduction dans le volume) dans les composites de l'étude par vérification graphique des modèles présentés.

IV.2 Généralités sur la polarisation et la conduction électrique

IV.2.1 Phénomènes de polarisation

IV.2.1.1 Origine physique et définition de la polarisation

Lorsqu'un champ électrique externe est appliqué à un matériau diélectrique, il peut faire déplacer (ou s'orienter) sur des distances plus ou moins grandes les charges qui y sont contenues, comme les électrons, les atomes, les molécules, les macromolécules et les charges aux interfaces. Les déplacements ou l'orientation de ces différentes charges contribuent au courant mesuré et dépendent du champ électrique. La traduction mathématique de ces phénomènes physiques est donnée par les équations suivantes.

Le déplacement D (en C/m^2) induit par un champ électrique E (en V/m) appliqué sur des charges placées dans le vide entre électrodes (métalliques) s'écrit :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \qquad \text{IV.2.1}$$

Si un matériau diélectrique condensé remplace le vide dans l'espace inter-électrode, il faut alors prendre en compte l'aptitude de ce dernier à pouvoir se polariser sous l'action du champ. Le déplacement électrique induit devient alors :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \qquad \text{IV.2.2}$$

et $$\vec{P} = N_0 \alpha_g \vec{E} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1)\vec{E} \qquad \text{IV.2.3}$$

Avec $\varepsilon_0 = 8{,}854 \times 10^{-12}\ F/m$ la permittivité du vide, P la polarisation diélectrique (en C/m^2), N_0 la densité de dipôles intrinsèques (sans unité), α_g la polarisabilité globale (en F/m), χ la susceptibilité diélectrique (sans unité) et ε_r la permittivité relative du matériau appelée également « constante diélectrique » (sans unité).

IV.2.1.2 Types de polarisation

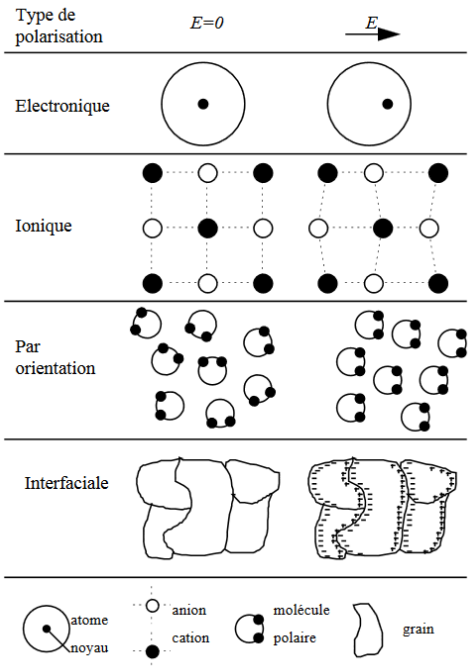


Figure IV.2.1 – Illustration des différents mécanismes de polarisation [1].

Dans un matériau diélectrique, les porteurs de charges de petites tailles et de petites masses peuvent être polarisées jusqu'à des fréquences élevées alors que les porteurs de charges de tailles et de masses importantes ne restent polarisées qu'aux basses fréquences. Suivant le type de charges mises en jeu dans le matériau étudié, des variations de la polarisation totale en

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

fonction du champ peuvent donc apparaître. Les principaux mécanismes de polarisation sont illustrés sur la Figure IV.2.1 [1]. Les déplacements des charges y sont volontairement amplifiés.

IV.2.1.2.1 Polarisation électronique

Les matériaux étant tous constitués d'atomes, cette polarisation est universellement présente. Un atome est constitué d'un noyau chargé positivement entouré d'un nuage électronique chargé négativement. Les électrons et le noyau forment donc en permanence un dipôle. En l'absence de champ électrique externe, le barycentre du nuage électronique coïncide avec le barycentre du noyau, le moment dipolaire est nul. En revanche, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué, le nuage électronique se déplace et entraine un déplacement de son barycentre. Un moment dipolaire apparait donc à la suite de ce léger décalage entre les barycentres positif et négatif. Le temps d'établissement de cette polarisation (ou temps de relaxation) quasiment instantané, est de l'ordre de $10^{-15}\ s$ [2].

IV.2.1.2.2 Polarisation atomique

La polarisation atomique résulte du déplacement des atomes liés par des liaisons ou des interactions. Dans certains cas, les électrons de valence ont accès à des orbitales partagées avec d'autres atomes. Ces liaisons sont présentes dans la plupart des diélectriques solides non-organiques avec une structure cristalline. Sous l'action d'un champ électrique externe, les ions de signes opposés impliqués dans une liaison s'écartent légèrement de leur position d'origine et forment des dipôles. Le rapport masse sur charge étant plus élevé que pour les électrons, ce type de polarisation s'établit en 10^{-13} s environ. La polarisation atomique, de même que la polarisation électronique, conduit à la formation de dipôles induits. Ces polarisations ne provoquent pas de perte d'énergie : elles sont réversibles [1].

IV.2.1.2.3 Polarisation d'orientation

Cette polarisation rend compte du déplacement des éléments qui possèdent un moment dipolaire permanent. En effet, dans la plupart des matériaux, des molécules ou des groupes fonctionnels peuvent présenter un moment dipolaire permanent. En l'absence de champ électrique, l'orientation de ces objets est aléatoire et conduit la plupart du temps à une charge résultante macroscopique nulle. A l'inverse, en présence d'un champ électrique, les molécules ont tendance à s'orienter dans le sens de ce champ et forment ainsi un moment dipolaire macroscopique non nul. Le temps d'établissement ou de relaxation varie sur une large gamme de temps (10^{-9} à $10^{-3}\ s$), selon la masse et la taille des dipôles permanents [1].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.2.1.2.4 Polarisation interfaciale

La polarisation interfaciale ou polarisation de charges d'espaces est également connue sous le nom d'effet Maxwell-Wagner-Sillars. Elle apparaît dans les matériaux hétérogènes qui présentent des interfaces entre deux milieux homogènes du matériau. En présence d'un champ électrique externe, les porteurs de charges libres migrent et se trouvent piégés (ou au moins limités dans leurs déplacements) par des surfaces discontinues qui séparent des régions homogènes. Les interfaces s'apparentent ainsi à des barrières de potentiel. Cette polarisation est la plus lente à s'établir. Selon le type de matériau, le courant de déplacement peut être observé pendant quelques millisecondes jusqu'à des centaines d'heures lorsqu'une tension constante est appliquée. Lorsque le champ est arrêté, l'agitation thermique reprend le dessus pour conduire de nouveau à une répartition aléatoire des charges, de façon non instantanée [1].

IV.2.2 Conduction électrique sous champ continu

IV.2.2.1 Origine des porteurs de charges

Aucun polymère, même un excellent isolant, n'est complètement dépourvu de charges électriques pouvant se déplacer sur de longues distances. Un matériau diélectrique comporte donc à la fois des dipôles polarisables et des porteurs de charges, dont la densité est faible et la mobilité réduite par rapport à un matériau semi-conducteur ou conducteur. Les porteurs de charges ont des origines différentes et peuvent être :

- des charges injectées dans le volume du diélectrique et provenant des électrodes de mesure (voir au paragraphe IV.3) ;
- des impuretés, qui sont des ions dans le cas des polymères ;
- des paires électron/trou créées par l'absorption d'un phonon (oscillation du réseau due à l'agitation thermique).

Lors de l'application d'un champ électrique extérieur continu, le courant induit est donc dû à la fois à la réorganisation des différents dipôles mais également au déplacement des porteurs de charges à travers le réseau.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.2.2.2 Courants transitoires

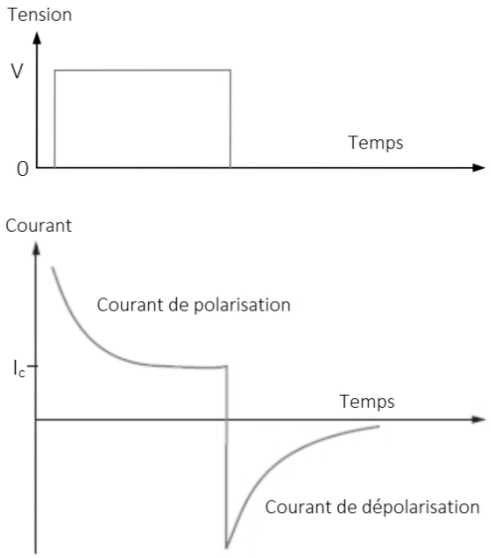


Figure IV.2.2 – Courants de polarisation et de dépolarisation lors de l'application d'un créneau de tension [3].

Lors de l'application d'un créneau de tension sur un matériau diélectrique, le courant qui le traverse évolue dans le temps et fait apparaître un régime transitoire, comme indiqué sur la Figure IV.2.2 [4]. Lorsque la tension continue est appliquée, le courant décroit. Il est appelé courant de polarisation et noté I_p (en A). En effet, il correspond aux différents phénomènes de polarisation des dipôles contenus dans le matériau et aux interfaces. Il peut s'écrire :

$$I_p = I_a + I_c \qquad \text{IV.2.4}$$

où I_a est le courant d'absorption (composante transitoire) et I_c le courant de conduction (composante continue). Le courant d'absorption correspond au courant induit par le déplacement (ici l'orientation) des dipôles qui atteignent progressivement leur position d'équilibre à la tension donnée. Le courant de conduction correspond quant à lui au déplacement des porteurs de charges électriques et donne une indication sur la résistivité du matériau.

Lorsque la tension est supprimée, l'agitation thermique permet aux dipôles de se réorganiser de façon aléatoire pour obtenir un matériau macroscopiquement non chargé. Les dipôles s'orientant de nouveau, un courant de dépolarisation I_d (ou de résorption I_r) est induit. Il décroît jusqu'à ce que les dipôles atteignent la nouvelle répartition jusqu'à zéro. Il s'exprime de la façon suivante :

$$I_p = I_r = -I_a \qquad \text{IV.2.5}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

La décroissance avec le temps des courants transitoires a été beaucoup étudiée et se décrit par la loi empirique de Curie-Von Schweidler suivante :

$$I(t) = At^{-n} \qquad \text{IV.2.6}$$

où $I(t)$ est le courant en fonction du temps, A est une constante liée à la température et n est un exposant compris entre 0 et 2 [3].

Les principales caractéristiques des courants transitoires sont détaillées par Das Gupta *et al* [5–7]. Ces études montrent que la dépendance des courants transitoires est proportionnelle au champ électrique appliqué et que les courants de polarisation et de dépolarisation sont symétriques, sauf dans le cas d'injection de charges qui sont ensuite piégées.

IV.3 Mécanismes de conduction à l'interface entre l'électrode et le composite isolant en régime DC

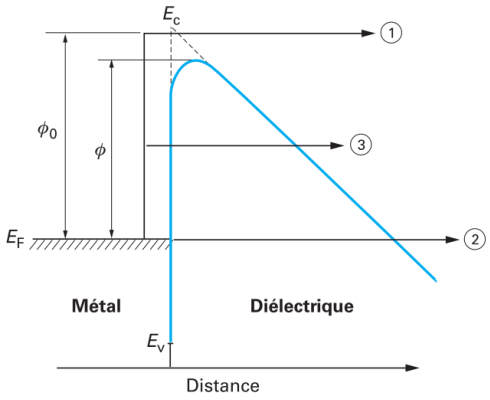


Figure IV.3.1 – Schéma de l'interface électrode/isolant
et des trois chemins d'injection de charges [3].

La Figure IV.3.1 représente une interface entre une électrode (en métal) et un matériau isolant. Dans le cas où le contact n'est pas ohmique, ce sont les mécanismes d'injection de charges qui pilotent la conduction. En l'absence de champ électrique, la hauteur de la barrière énergétique est représentée par ϕ_0. Cette hauteur dépend du niveau de Fermi de l'électrode, autrement dit du matériau qui la constitue. Lorsqu'une tension est appliquée aux bornes d'un isolant, les charges injectées bénéficient d'une énergie supplémentaire à leur énergie thermique. Les charges ont alors trois principaux moyens pour atteindre la bande de conduction, à savoir l'effet thermoélectrique ou effet Schottky (chemin numéro 1, qui passe au-dessus de la barrière), l'effet tunnel à énergie constante (chemin numéro 2) ou l'effet tunnel assisté thermiquement (chemin numéro 3) [3,8].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.3.1 Effet thermoélectrique ou effet Schottky

L'effet Schottky (ou effet thermoélectrique) traduit l'injection de charges dans le matériau diélectrique par saut au-dessus de la barrière de potentiel ϕ_0 (en J) qu'est l'interface au niveau de l'électrode (chemin numéro 1 de la Figure IV.3.1). Suite à l'application d'un champ électrique E (en V/m), cette barrière est alors abaissée à une valeur ϕ telle que $\phi < \phi_0$ et s'exprime par :

$$\phi = \phi_0 - \beta_s\sqrt{E} \qquad \text{IV.3.1}$$

avec β_s (en $Jm^{1/2}/V^{1/2}$) la constante de Schottky telle que :

$$\beta_s = \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}} \qquad \text{IV.3.2}$$

où $q = 1{,}602 \times 10^{-19}\ C$ est l'unité de charge électrique, ε_0 la permittivité du vide et ε_r la permittivité relative du diélectrique à haute fréquence (ou l'indice de réfraction optique du diélectrique), qui ne prend pas en compte les polarisations les plus lentes [9].

La densité de courant j (en A/m^2) en fonction du champ électrique E (en V/m) s'écrit :

$$j = AT^2 exp\left(-\frac{\phi_0 - \beta_s\sqrt{E}}{k_B T}\right) \qquad \text{IV.3.3}$$

où $A = 120\ A/K^2cm^2$ est la constante de Richardson-Schottky, T est la température (en K) et $k_B = 1{,}38 \times 10^{-23}\ J/K$ est la constante de Boltzmann [10].

La présence d'un tel mécanisme se vérifie en traçant $ln(j/T^2) = f(\sqrt{E})$ qui doit présenter une relation de linéarité. La pente de la droite vaut alors $\beta_s/k_B T$ et ne dépend que de la permittivité relative du diélectrique ε_r à haute fréquence, et à une température T donnée. L'extrapolation à champ nul sur le même graphique permet de retrouver la barrière de potentiel ϕ_0.

IV.3.2 Effet tunnel ou Fowler-Nordheim

Le mécanisme de Fowler-Nordheim, ou effet tunnel, traduit l'injection de charges dans le matériau diélectrique directement à travers la barrière de potentiel ϕ_0, présente à l'interface avec l'électrode (chemins numéro 2 et 3 de la Figure IV.3.1). Il est observé aux basses températures et/ou aux champs électriques élevés [11], et ne dépend quasiment pas de la température. La densité de courant j (en A/m^2) ne dépend alors que du champ électrique

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

appliqué E (en V/m) et de la hauteur de la barrière de potentiel ϕ_0 (en J). La densité de courant peut alors s'écrire :

$$j = AE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \quad \text{IV.3.4}$$

avec A et B deux constantes telles que :

$$A = \frac{q^3}{8\pi h \phi_0} \quad \text{IV.3.5}$$

$$B = \frac{8\pi\sqrt{2m}\phi_0^{\,3/2}}{3hq} \quad \text{IV.3.6}$$

Où $q = 1{,}602 \times 10^{-19}\ C$ est la charge d'un électron, $h = 6{,}626 \times 10^{-34}\ J/s$ est la constante de Planck et $m = 9{,}109 \times 10^{-31}\ kg$ est la masse de l'électron.

Lorsque $ln(j/E^2) = f(1/E)$ est tracé, une droite doit être obtenue pour vérifier la présence de l'effet tunnel. La pente de la droite donnera accès à la hauteur ϕ_0 de la barrière à l'interface.

IV.4 Mécanismes de conduction dans le volume d'un isolant en régime DC

Lorsque le contact entre l'électrode et le matériau isolant est ohmique ce sont les mécanismes dans le volume de l'isolant qui déterminent la conduction. Le contact peut être considéré comme ohmique pour une barrière de potentiel ϕ_0 inférieure ou égale à $0{,}60\ eV$ soit $9{,}61 \times 10^{-20}\ J$ [12].

IV.4.1 Mécanisme de Poole-Frenkel

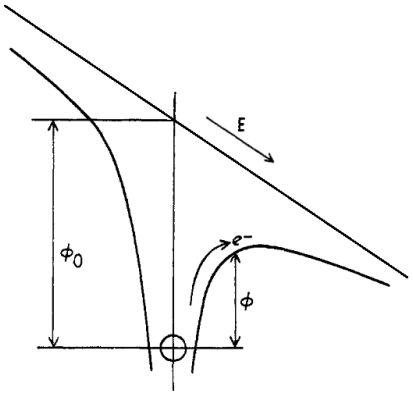


Figure IV.4.1 – Représentation schématique du parcours d'une charge suivant le mécanisme de Poole-Frenkel [8].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Une fois injectées dans le volume de l'isolant (autrement dit dans sa bande de conduction) sous champ électrique, les charges peuvent être piégées par des puits de potentiels considérés comme isolés. Le mécanisme de Poole-Frenkel décrit le déplacement de ces charges, qui est parfois appelé l'effet Schottky interne [9]. La Figure IV.4.1 représente un piège coulombien de profondeur ϕ_0 [3,8].

L'effet du champ électrique facilite le dépiégeage d'une charge en lui donnant l'énergie thermique suffisante pour franchir ensuite la barrière de potentiel ϕ, telle que :

$$\Delta\phi = \phi_0 - \phi = \beta_{PF}\sqrt{E} \qquad \text{IV.4.1}$$

Où β_{PF} est la constante de Poole-Frenkel qui s'écrit :

$$\beta_{PF} = \sqrt{\frac{q^3}{\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}} = 2\beta_s \qquad \text{IV.4.2}$$

La conductivité σ (en S/m) exprimée en fonction du champ électrique E (en V/m), à une température T donnée (en K) est décrite par l'équation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 exp\left(-\frac{\phi_0 - \beta_{PF}\sqrt{E}}{k_B T}\right) \qquad \text{IV.4.3}$$

où σ_0 est un facteur pré-exponentiel. Le mécanisme de Poole-Frenkel est donc identifiable en vérifiant la relation de linéarité de $\ln(\sigma) = f(\sqrt{E})$. Pour le distinguer, en fonction de la température T, d'une conduction par effet Schottky, il faut observer une perte de linéarité aux faibles champs [3].

IV.4.2 Conduction par sauts

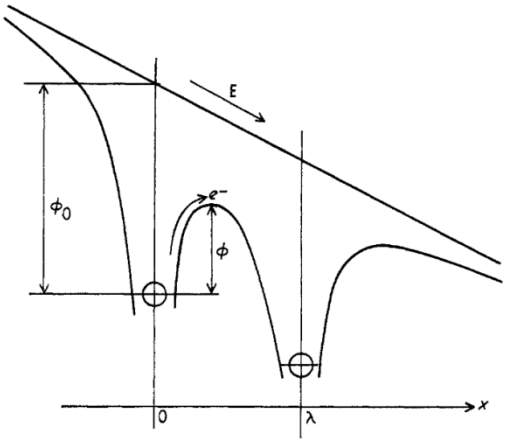


Figure IV.4.2 – Représentation schématique du parcours d'une charge selon le modèle de conduction par saut [8].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Le mécanisme de conduction Poole-Frenkel n'est valable que pour une faible quantité de charges piégées. Lorsque leur densité augmente, les barrières énergétiques ϕ (en J) sont modifiées. La nouvelle expression de la densité de courant j en fonction du champ électrique E prend alors en compte la distance moyenne entre deux pièges consécutifs, notée λ (en m), comme indiqué sur la Figure IV.4.2 [8]. Le mécanisme de conduction par sauts (ou *hopping* en anglais) considère ainsi le mouvement des charges confrontées à des puits de potentiel (piégées puis dépiégées) espacés de quelques angströms à quelques nanomètres. La densité de courant j (en A/m^2) en fonction du champ électrique E (en V/m) et à une température donnée T (en K) s'écrit :

$$j = 2j_0 exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{q\lambda E}{2k_B T}\right) \qquad \text{IV.4.4}$$

Avec j_0 un facteur pré-exponentiel, $k_B = 1{,}38 \times 10^{-23}\ J/K$ la constante de Boltzmann et $q = 1{,}602 \times 10^{-19}\ C$ la charge d'un électron.

Lorsque le champ appliqué est supérieur à $10^7\ V/m$ il est possible de poser $q\lambda E \gg 2k_B T$. L'équation IV.4.4 précédente peut ainsi s'approximer par :

$$j \propto j_0 exp\left(\frac{q\lambda E}{2k_B T}\right) \qquad \text{IV.4.5}$$

Pour identifier une conduction contrôlée par un mécanisme par sauts, il convient donc de tracer $j = \sinh(q\lambda E/2k_B T)$ pour des champs inférieurs à $10^7\ V/m$ et $ln(j) = f(q\lambda E/2k_B T)$ pour des champs électriques supérieurs à $10^7\ V/m$.

La valeur de λ peut être optimisée de façon à obtenir la meilleure régression linéaire. Avec cette valeur de λ, il est alors possible d'estimer la densité de pièges d comme suit [13] :

$$d = \frac{1}{\lambda^3} \qquad \text{IV.4.6}$$

◆ ◆ ◆

Si le mécanisme de conduction dans le volume de Poole-Frenkel est comparé à l'injection de charges par effet Schottky (même principe de dépiégeage des charges), le mécanisme de conduction par sauts est parfois comparé à un mécanisme de conduction par effet tunnel. Selon Chiu $et\ al$, dans la conduction par sauts, l'énergie des porteurs de charges est plus basse que la barrière de potentiel entre deux pièges. Dans un tel cas, les charges pourraient donc traverser la barrière par effet tunnel [9].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.4.3 Courant limité par charges d'espace (SCLC)

Avec l'application d'un champ électrique, il peut se former des charges d'espace au niveau des contacts avec les électrodes, lorsque les charges injectées sont plus nombreuses que les charges intrinsèques de l'isolant. Le régime de conduction limité par charge d'espace (*Space Charged Limited Current* en anglais) décrit l'évolution du courant dans un tel cas. La densité de courant dépend alors de la répartition énergétique des pièges (*i.e.* leur profondeur) ainsi que de leur densité [4,13]. La loi de Mott-Gurney permet ainsi d'exprimer la densité de courant j (en A/m^2) en fonction de la tension U (en V) appliquée :

$$j = \frac{9}{8}\varepsilon_0\varepsilon_r\theta\mu\frac{U^2}{e^3} \qquad \text{IV.4.7}$$

où θ est le rapport des porteurs libres sur les porteurs piégés, et le produit $\theta\mu$ représente la mobilité effective des charges. ε_0 et ε_r sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité relative du matériau, et e est l'épaisseur du matériau (en m). Pour identifier un mécanisme SCLC, il convient donc de tracer $j = f(U^2/e^3)$.

Il est également possible de tracer les courbes caractéristiques (en échelle logarithmique) et d'analyser la valeur de la pente des droites obtenues, comme illustré sur la Figure IV.4.3 [4].

- Lorsque la pente est égale à 1 ($p_e = 1$), il n'y a pas d'injection de charges à l'interface électrode/matériau. La conduction est assurée par les charges intrinsèques du matériau et la loi d'Ohm s'applique (zone A).
- Lorsque $p_e \geq 2$, des charges sont injectées de l'électrode au matériau, en plus des charges intrinsèques (zones B, C et D).
- La zone B, pour laquelle $p_e = 2$, correspond à un régime de conduction décrit par la loi Mott-Gurney de l'équation IV.4.7, pour laquelle tous les pièges ne sont pas remplis.
- La zone C correspond à la limite de remplissage des pièges (*trap-filled limit emision* ou TFL), pour laquelle la pente est supérieure à 2.
- La zone D pour laquelle $p_e = 2$ correspond à un régime de conduction décrit par la loi Mott-Gurney, pour laquelle tous les pièges sont remplis.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

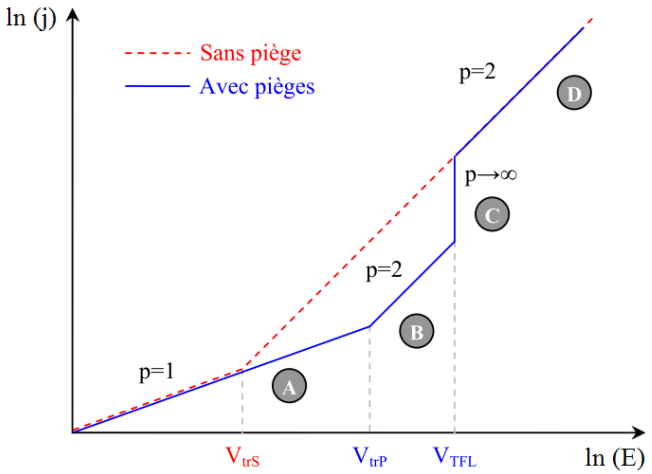


Figure IV.4.3 – Courbe caractéristique $ln(j) = f(ln(E))$ pour identifier les différents régimes de pentes [4].

IV.4.4 Conduction ohmique

Sous champ électrique faible, les matériaux diélectriques obéissent à la loi d'Ohm, qui relie de façon proportionnelle le courant qui traverse un échantillon à la tension qui lui est appliquée. L'évolution de la densité de courant j (en A/m^2) en fonction du champ électrique E (en V/m) est alors décrite par l'équation suivante :

$$j = \sigma E = \frac{1}{\rho} E \qquad \text{IV.4.8}$$

avec σ la conductivité DC (en S/m) et son inverse ρ la résistivité DC (en $\Omega.m$). Pour mettre en évidence le comportement ohmique d'un matériau, il convient simplement de tracer $j = f(E)$. La pente de la droite donne ainsi directement la conductivité DC. Elle est liée au déplacement des porteurs de charges intrinsèques présents dans le volume de l'isolant et peut s'exprimer par :

$$\sigma = n_0 q \mu = \frac{n_0 q v}{E} \qquad \text{IV.4.9}$$

où n_0 est la densité de charges intrinsèques (en m^{-3}), μ est leur mobilité (en $m^2/V.s$) et v leur vitesse (en m/s). En régime ohmique, la mobilité des charges est donc indépendante du champ électrique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.5 Mécanismes de conduction électrique dans les matériaux composites conducteurs en régime DC

Dans les matériaux composites conducteurs, le déplacement de charges libres contribue majoritairement à la conduction électrique. Ces charges libres proviennent, comme vu précédemment des électrodes et des défauts dans la matrice, et surtout des particules conductrices ajoutées. En dehors de la conduction ohmique, présentée ci-avant, qui peut être présente dans les matériaux composites conducteurs, les autres mécanismes de conduction sont différents d'un matériau isolant.

Usuellement, l'évolution de la résistivité ρ (en Ω/m) en fonction de la température T (en K) peut être décrite par l'équation de Matthiesen suivante :

$$\rho = \rho_0 + \rho_{ph}(T) \qquad \text{IV.5.1}$$

Le terme ρ_0 (en Ω/m), indépendant de la température, est dû à la diffusion des électrons. Le terme ρ_{ph} qui lui dépend de la température résulte de la diffusion des phonons (vibrations) [14].

Pour les semi-conducteurs cristallins, la conductivité est exprimée en fonction de la mobilité des électrons et des trous (respectivement μ_n et μ_p) ainsi que de leurs densités (n et p) :

$$\sigma = q[\mu_n n + \mu_t p] = q[\mu_n + \mu_p] A exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \qquad \text{IV.5.2}$$

avec q la charge de l'électron ou unité de charge électrique (en eV), A une constante, k_B la constante de Boltzman et E_g l'énergie du gap (en eV) qui sépare la bande de conduction de la bande de valence.

Pour les composites à matrice polymère, cette équation IV.5.2 ne peut être utilisée car le polymère n'est pas structuré de façon ordonnée comme un cristal : il est désordonné et hétérogène. Pour arriver à décrire les mécanismes de conduction mis en jeu dans de tels matériaux, les modèles s'appuient sur ceux de la conduction par sauts et/ou l'effet tunnel.

IV.5.1 Modèles basés sur la conduction par sauts

IV.5.1.1 Conduction par sauts à distance variable (VRH)

Le modèle de conduction par sauts à distance variable (en anglais VHR pour *Variable Range Hopping*) a été introduit par Mott *et al*. Il traduit le transport des charges par des sauts

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

thermiquement assistés entre des états électroniques proches de pièges [15]. Les états électroniques sont localisés autour du niveau de Fermi E_F. L'interaction entre porteurs de charges n'est ici pas prise en compte, et les états électroniques sont répartis de façon homogène et isotrope. Le modèle VRH peut s'appliquer pour des sauts le long d'une chaîne et par-dessus une interruption due à un défaut, ou pour des sauts entre chaînes [14,16].

- L'évolution de la conductivité DC σ_{DC} (en S/m), en fonction de la température T (en K), et pour de basses températures, est donnée par :

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\gamma} \quad \text{IV.5.3}$$

où σ_0 est une constante pré-exponentielle, γ est un exposant relatif à la dimensionnalité du système et T_0 est la température caractéristique de Mott (en K).

Lorsque la dimensionnalité du système d est de 3, les expressions suivantes s'appliquent :

$$\gamma = \frac{1}{1+d} = \frac{1}{4} \quad \text{IV.5.4}$$

$$T_0 = \frac{18}{k_B \xi^3 N(E_F)} \quad \text{IV.5.5}$$

où $N(E_F)$ est la densité d'états localisés au niveau de Fermi, considérée plane et ξ (en m) est la longueur moyenne de localisation des états électroniques.

Il convient de tracer $ln(\sigma_{DC}) = f\left(T^{-1/4}\right)$ pour prouver qu'un mécanisme de conduction VRH a lieu en fonction de la température. Cependant, il faut considérer que cette approximation n'est valide que pour des températures basses, parfois non accessibles de façon expérimentale [14].

- Dans le cas d'une conduction par sauts à distance variable VRH, la dépendance de la conductivité σ_{DC} en fonction du champ électrique E (en V/m) est de la forme :

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 exp(E^c) \quad \text{IV.5.6}$$

avec σ_0 une constante pré-exponentielle et $c = 1$ ou 2 [14]. Pour mettre en évidence une conduction par sauts en fonction du champ appliqué, il convient donc de tracer $ln(\sigma_{DC}) = ln(E)$ et de vérifier la valeur de la pente (1 ou 2) selon la valeur de l'exposant c.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.5.1.2 Conduction par sauts au plus proche voisin (NNH)

Lorsque la densité de porteurs de charges est élevée et que la densité de sites électroniques n'est pas plane, il n'est plus possible de négliger les interactions entre les charges. Le modèle d'Efros et Shklovskii décrit le mécanisme de déplacements des charges par sauts au site électronique vide voisin le plus proche (NNH de l'anglais *Nearest Neighbour Hopping*) [14,16]. Il reprend le modèle de Mott en prenant en compte les interactions coulombiennes qui entrainent la formation d'une bande interdite au niveau de Fermi (annulation de la densité d'états au niveau de Fermi).

- En fonction de la température T, la conductivité σ_{DC} est alors décrite par :

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/2} \qquad \text{IV.5.7}$$

où σ_0 est une constante pré-exponentielle et T_0 est la température caractéristique d'Efros et Shklovskii (en K), qui s'écrit :

$$T_0 = \frac{2{,}8q^2}{k_B \xi^3 \varepsilon_0 \varepsilon_r} \qquad \text{IV.5.8}$$

avec ξ la longueur de localisation du site le plus proche (en m), ε_0 la permittivité du vide et ε_r la constante diélectrique du milieu. La mise en évidence d'une conduction par sauts au plus proche voisin se fait en traçant $ln(\sigma_{DC}) = f\left(T^{-1/2}\right)$.

- L'évolution de la conductivité σ_{DC} en fonction du champ appliqué E n'est pas décrite pour le mécanisme de sauts au plus proche voisin.

IV.5.2 Modèles basés sur la conduction par effet tunnel

Pour appréhender l'effet tunnel, il faut considérer les régions de « presque » contact entre deux grains conducteurs. La Figure IV.5.1 illustre cette région dont le circuit équivalent peut être modélisé par une capacité en parallèle avec une résistance. En effet, les grains conducteurs sont séparés par une fine couche de matrice polymère isolante qui constitue une barrière de potentiel, également appelée gap. Sous l'action d'un champ électrique, sur le très grand nombre de charges qui seront bloquées par la barrière de potentiel, une petite fraction d'entre elles peuvent passer directement à travers –en considérant que leur fonction d'onde n'est pas confinée mais possède une petite extension à travers le gap [11].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

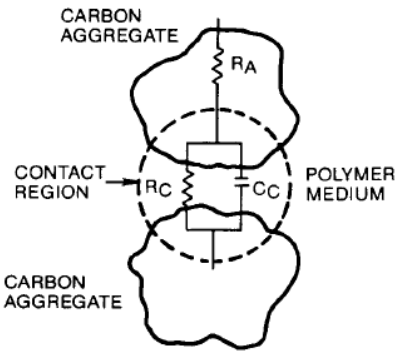


Figure IV.5.1 – Circuit équivalent dans la zone de contact entre deux grains conducteurs, ici deux agrégats de noir de carbone [11].

IV.5.2.1 Effet tunnel limité (CELT)

La conductivité dans un tel milieu granulaire a été étudiée par Sheng qui a introduit un premier modèle CELT de l'anglais *Charging Energy Limited Tunneling*. La conductivité du matériau y est limitée par la capacité formée par la matrice aux points de contact entre particules conductrices. Le modèle CELT fait l'hypothèse que l'énergie de charge du gap E_c est supérieure à l'énergie thermique $k_B T$.

- La conductivité σ_{DC} (en S/m) en fonction de la température T (en K) s'exprime selon :

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^a \qquad \text{IV.5.9}$$

  où σ_0 est une constante pré-exponentielle. L'exposant a dépend également de la température. A basse température, il vaut $a = 1/4$, aux températures intermédiaires $a = 1/2$ et $a > 1/2$ pour des températures plus élevées. L'exposant a dépend également de la taille des grains conducteurs [14]. Lorsque les grains sont petits, la plage de température pour laquelle $a = 1/4$ est étendue, ce qui tend à rejoindre une conduction VRH (équations IV.5.3 et IV.5.4). Dans le cas où $a = 1/2$ l'équation IV.5.9 ne se distingue pas d'une conduction NNH (équation IV.5.7).

- D'après le modèle d'une conduction par effet tunnel limité CELT, l'expression de la conductivité σ_{DC} en fonction du champ appliqué E fait intervenir plusieurs équations. Pour des champs électriques élevés, elle peut être décrite par :

$$\frac{1}{\sigma_{DC}} = \rho = \rho_0 exp\left(\frac{E_0}{E}\right) \qquad \text{IV.5.10}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Avec ρ la résistivité du composite (en Ω/m), ρ_0 et E_0 des constantes qui dépendent de la composition du milieu granulaire [17].

Pour identifier un mécanisme de conduction CELT en fonction du champ électrique E, il faut ainsi tracer $ln(1/\sigma_{DC}) = f(1/E)$.

IV.5.2.2 Effet tunnel induit par fluctuation thermique (FIT)

Lorsque la taille des grains est considérée suffisante pour éliminer l'effet de charge au niveau du gap, autrement dit que l'énergie thermique est plus élevée que l'énergie de charge, des fluctuations thermiques ont lieu le long du gap. Ces fluctuations thermiques induisent des fluctuations locales du champ électrique qui ont pour conséquence d'augmenter la conductivité [11,18]. Ce mécanisme de conduction est le deuxième modèle présenté par Sheng, et nommé *Fluctation Induced Tunneling* (FIT).

- Il décrit la dépendance de la conductivité σ_{DC} en fonction de la température T comme suit :

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 exp\left(-\frac{T_1}{T - T_0}\right) \quad \text{IV.5.11}$$

avec σ_0 une constante et T_1 et T_0 les températures (en K) qui définissent la plage de température telle que $T_0 < T < T_1$ pour laquelle le modèle est applicable.

T_1 et T_0 sont définies par les équations suivantes :

$$T_0 = \frac{2T_1}{\pi\chi d} \quad \text{IV.5.12}$$

$$T_1 = \frac{u{E_0}^2}{k_B} \quad \text{IV.5.13}$$

où les grandeurs u, χ, et E_0 le champ électrique local s'expriment par :

$$u = \frac{dA}{8\pi} \quad \text{IV.5.14}$$

$$\chi = \left(\frac{2mV_0}{\hbar^2}\right)^{1/2} \quad \text{IV.5.15}$$

$$E_0 = \frac{4V_0}{ed} \quad \text{IV.5.16}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Avec d la distance de la jonction ou longueur du gap (en m), A la surface de la capacité formée à la jonction (en m^2), m et e la masse et la charge d'un électron, $\hbar$ la constante de Planck divisée par 2π et V_0 le potentiel du gap ou hauteur de la barrière (en V).

T_1 permet donc de remonter à une mesure effective de la longueur du gap entre deux grains conducteurs. L'importance des fluctuations thermiques dépend des températures caractéristiques T_0 et T_1. Pour $T \ll T_0$ les variations sont tellement faibles qu'elles ont très peu d'effets, la conductivité est indépendante de la température. Pour $T \gg T_1$ la fonction exponentielle se rapproche de l'unité, la conductivité redevient ainsi indépendante de la température [11].

- L'équation IV.5.11 peut également s'écrire de façon à mettre en avant la dépendance de la conductivité σ_{DC} en fonction de la longueur du gap d :

$$\sigma_{DC} \propto exp(-2\chi_T d) \qquad \text{IV.5.17}$$

Avec les nouveaux termes χ_T et V_{0T} définis à partir des grandeurs précédentes :

$$\chi_T = \left(\frac{2mV_{0T}}{\hbar^2}\right)^{1/2} \qquad \text{IV.5.18}$$

$$V_{0T} = V_0\left(\frac{AE_0^2}{1 + 16\pi\chi k_B T}\right)^2 \qquad \text{IV.5.19}$$

Pour une dispersion et une distribution des charges homogènes, la conductivité peut alors être décrite par le comportement d'une seule jonction inter-particule [19,20], dont la distance d est liée à la fraction volumique des charges p tel que :

$$d \propto p^{-1/3} \qquad \text{IV.5.20}$$

Il devient donc possible, pour une température donnée, de décrire la conductivité en fonction de la fraction volumique des charges :

$$\sigma_{DC} \propto exp\left(-p^{-1/3}\right) \qquad \text{IV.5.21}$$

Il est donc possible d'exploiter les courbes de percolation, qui donnent l'évolution de la conductivité en fonction du taux de charges pour identifier un mécanisme de conduction FIT, en traçant $ln(\sigma_{DC}) = f\left(p^{-1/3}\right)$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

- Le modèle conduction par effet tunnel induit thermiquement FIT prévoit également que la densité de courant par effet tunnel j_H (en A/m^2) dépende du champ électrique E (en V/m) en fonction du champ local E_a (en V/m) tel que :

$$j_H = j_H^0 exp\left[-\frac{T_1\left(1-\frac{E_a}{E_0}\right)^2}{(T-T_0)}\right] \qquad \text{IV.5.22}$$

E_0 est la valeur du champ électrique à partir duquel la barrière de potentiel au niveau du gap disparaît (en V/m) et $j_H^0 = j_H$ lorsque $E_a = E_0$, à des températures proches de $0\ K$. Les températures T_0 et T_1 sont définies précédemment par les équations IV.5.12 et IV.5.13. Le champ local E_a est plus élevé que le champ appliqué E car il contourne les grains conducteurs [14,18].

IV.5.3 Modèle macroscopique (RBN)

Le modèle RBN de l'anglais *Random Barrier Network* a été introduit par Sinkkoken [21]. Il considère les inhomogénéités macroscopiques, les barrières de potentiel internes sont alors dues à des variations de concentrations de « défauts » du réseau. Si ce modèle se base sur des matériaux cristallins, il introduit cependant une répartition statistique des barrières qui peut être intéressante pour des matériaux composites.

- Sous le seuil de percolation, pour $p < p_c$, le modèle décrit la conductivité comme activée thermiquement, sans faire la distinction entre un transport des charges par sauts ou par effet tunnel [14] :

$$\sigma_{DC} \propto exp\left(-\frac{qU_0}{k_B T}\right) \qquad \text{IV.5.23}$$

où U_0 est la hauteur de la barrière de potentiel (en V) qui détermine l'énergie d'activation.

Au-dessus du seuil de percolation, pour $p \geq p_c$, la conductivité est constante pour des tensions inférieures ou égales à la barrière de potentiel. A mesure que le nombre de gaps (ou barrières) diminue, l'énergie d'activation diminue. L'énergie d'activation diminue également avec la diminution de la température, si bien qu'à très basse température, la conductivité ne dépend plus de la température.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

- L'évolution de la densité de courant j (en A/m^2) en fonction de la tension appliquée U (en V), sous le seuil de percolation ($p < p_c$), est donnée par l'équation suivante :

$$j = j_0 exp\left(-\frac{qU_0}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{qU}{2k_B T}\right) \quad \text{IV.5.24}$$

Avec $$j_0 = q\mu N_a E_0 \quad \text{IV.5.25}$$

Où $q = 1{,}602 \times 10^{-19}\ C$ est la charge de l'électron, μ est la mobilité des charges (en $m^2/V\,.\,s$), N_a est la densité de sites accepteurs, E_0 est le champ électrique maximal (en V/m) possible à travers la barrière (lié à la permittivité de la matrice) et U_0 est la hauteur de la barrière (en V).

Lorsqu'un chemin conducteur continu est créé *i.e.* au-dessus du seuil de percolation, pour $p \geq p_c$, la densité de courant présente un caractère ohmique si le potentiel à travers la barrière est plus faible que $k_B T/q$, soit à $298\ K$, $U = 0{,}26\ mV$.

IV.5.4 Formulation générale en fonction de la température

Glowacki [14] propose la formule générale suivante pour décrire l'évolution de la conductivité σ_{DC} en fonction de la température T :

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 exp\left(-\frac{C_1}{(T - C_0)}\right)^x \quad \text{IV.5.26}$$

De façon à retrouver les équations correspondantes aux différents modèles, il suffit d'adapter les termes C_0, C_1 et x :

- L'expression pour le modèle de sauts à distance variable VRH (équation IV.5.3) se retrouve en posant $C_0 = 0$ et $C_1 = T_0$. Il faut ensuite adapter l'exposant x en fonction de la dimensionnalité du système ($1/2\,;\,1/3\,;\,1/4$).
- Le modèle de sauts au plus proche voisin NNH (équation IV.5.7) est obtenu pour $C_0 = 0$, $C_1 = T_0$ et $x = 1/2$.
- L'équation du modèle CELT de conduction par effet tunnel limité (équation IV.5.9) se retrouve en posant $C_0 = 0$ et $x = a$, avec $1/4 < a < 1$.
- Le modèle de conduction par effet tunnel induit thermiquement FIT (équation IV.5.11) est obtenu avec $C_0 = T_0$, $C_1 = T_1$ et $x = 1$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

- L'expression de modèle macroscopique statistique RBN (équation IV.5.23) est retrouvée en posant $C_0 = 0$, $C_1 = qV_0/k_B$ et $x = 1$.

Grâce à l'équation IV.5.26, il est ainsi possible de remonter aux différentes valeurs de C_0, C_1 et x en traçant à partir de points expérimentaux $ln(\sigma) = f(T^x)$ et en ajustant la courbe obtenue. Cette expression met également en exergue le fait qu'il est compliqué d'affirmer de façon sûre quel mécanisme de conduction décrit le mieux le système étudié car les paramètres sont – suivant le point de vue– adaptables ou à adapter. De plus, la signification physique de ces différents paramètres varie grandement selon le modèle. En pratique, les mesures de conductivité en température doivent souvent être complétées avec des mesures en fonction du champ électrique et des mesures en fréquence pour pouvoir déterminer le mécanisme de conduction d'un composite conducteur.

◆ ◆ ◆

L'ensemble des mécanismes présentés précédemment, sur l'injection de charges à l'interface électrode/composites ainsi que le transport des charges dans le volume sont compilés dans le Tableau IV.5.1 ci-après. L'identification des mécanismes de conduction qui suit s'appuie sur les équations théoriques et les vérifications graphiques.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau IV.5.1 – Résumé des différents mécanismes de conduction dans les composites à matrice polymère.

Type composite	Dépendance	Type de mécanisme	Nom du modèle
Tous	Champ électrique E	Conduction Ohmique	Loi d'Ohm
Isolant	Champ électrique E	Injection de charges	Effet Schottky
			Effet Fowler-Nordheim
		Mécanismes dans le volume	Poole-Frenkel
			Conduction par sauts
			Courant limité par charge d'espace
Semi-conducteur	Température T	Mécanismes dans le volume	
Conducteur	Taux de charge p	Mécanisme dans le volume	FIT (Sheng)
	Température T	Mécanismes dans le volume	VRH (Mott)
			NNH
			CELT (Sheng)
			FIT (Sheng)
			RBN
			Formule générale
	Champ électrique E	Mécanismes dans le volume	VRH
			CELT (Sheng)
			FIT (Sheng)
			RBN

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

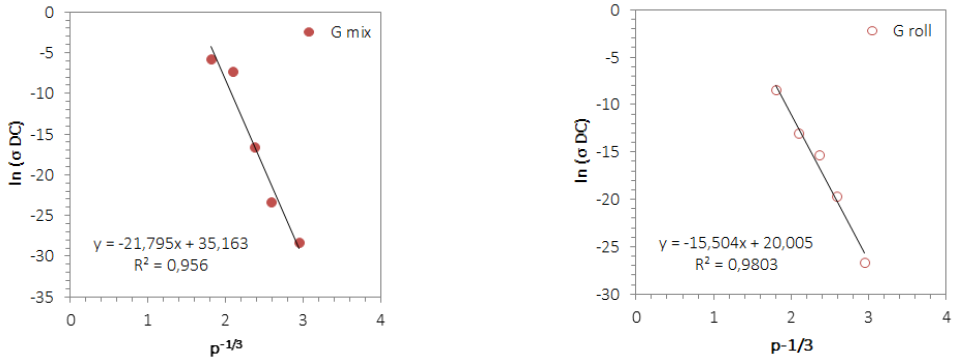
Explication du mécanisme	Equation	Vérification graphique
La mobilité des charges intrinsèques est indépendante du champ appliqué.	$j = \sigma_{DC}E = \frac{1}{\rho_{DC}}E$	$j = f(E)$ linéaire
Abaissement de la barrière de potentiel que représente l'interface électrode/isolant avec l'application du champ électrique E.	$j = AT^2 exp\left(-\frac{\phi_0 - \beta_s\sqrt{E}}{k_B T}\right)$	$ln\left(j/T^2\right) = f(\sqrt{E})$ linéaire
Les charges passent directement de l'électrode dans l'isolant par effet tunnel.	$j = AE^2 exp\left(-\frac{B}{E}\right)$	$ln\left(j/E^2\right) = f(1/E)$ linéaire
Les charges injectées sont piégées dans des puits de potentiel. La densité de pièges est faible et ils sont considérés comme isolés.	$\sigma = \sigma_0 exp\left(-\frac{\phi_0 - \beta_{PF}\sqrt{E}}{kT}\right)$	$ln(\sigma) = f(\sqrt{E})$ linéaire
La densité de pièges est plus élevée et on considère les interactions entre pièges.	$j = 2j_0 exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right) sinh\left(\frac{q\lambda E}{2k_B T}\right)$	$j = sinh\left(q\lambda E/2k_B T\right)$ linéaire
Décrit l'évolution de i lorsque les charges injectées de l'électrode (électrons, trous) sont plus importantes que les charges intrinsèques (ions). Elles s'accumulent au niveau des électrodes.	$ln(j) = ln(E)$	$p = 1$ Contacts ohmiques aux électrodes
		$p = 2$ Injection de charges
		$p > 2$ Limite de remplissage des pièges
	$j = \frac{9}{8}\varepsilon_0\varepsilon_r\theta\mu\frac{U^2}{e^3}$	$j = f(U^2/e^3)$ linéaire
Le nombre de charges (provenant de l'excitation thermique d'électrons qui possèdent une énergie supérieur au gap E_g) décroît exponentiellement avec la température.	$\sigma \propto \sigma_0 exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$	$ln(\sigma) = f(1/T)$ linéaire
Fluctuation Induced Tunneling : effet tunnel induit par fluctuations thermiques locales.	$\sigma \propto exp\left(-p^{-1/3}\right)$	$ln(\sigma) = f\left(p^{-1/3}\right)$
Variable Range Hopping : conduction par sauts à distance variable fortement assistée thermiquement. Transport des charges dans les 3 dimensions, mais l'interaction entre les porteurs est négligée.	$\sigma = \sigma_0 exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}$	$ln(\sigma) = f\left(T^{-1/4}\right)$ linéaire
Nearest Neighbour Hopping : conduction par sauts au site voisin le plus proche, assistée thermiquement dans une moindre mesure. Tient compte des interactions entre les porteurs de charges (densité élevée).	$\sigma = \sigma_0 exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}$	$ln(\sigma) = f\left(T^{-1/2}\right)$ linéaire
Charging Energy Limited Tunneling : effet tunnel limité par l'effet de charge/capacité au niveau des jonctions entre deux grains conducteurs.	$\sigma = \sigma_0 exp\left(-\frac{A}{T^a}\right)$	$ln(\sigma) = f(T^{-a})$ avec $a = 1/4$ T basse
		$a = 1/2$ T intermédiaire
		$a > 1/2$ T « normale »
Fluctuation Induced Tunneling : effet tunnel induit par fluctuations thermiques locales.	$\sigma = \sigma_0 exp\left(-\frac{T_1}{T - T_0}\right)$	$ln(\sigma) = f\left(-\frac{T_1}{T - T_0}\right)$ linéaire
Random Barrier Network : activation thermique de la conductivité dans un réseau inhomogène.	$\sigma \propto exp\left(-\frac{qU_0}{k_B T}\right)$	$ln(\sigma) = f(1/T)$ linéaire
Expression mathématique proposée par Glowacki *et al* qui n'a cependant pas de signification physique.	$\sigma = \sigma_0 exp\left(-\frac{C_1}{(T - C_0)}\right)^x$	-
Variable Range Hopping : conduction par sauts à distance variable. Transport des charges dans les 3 dimensions, mais l'interaction entre les porteurs est négligée.	$\sigma = \sigma_0 exp(E^c)$	$ln(\sigma) = ln(E)$ linéaire, $p_e = c = 1$ ou $p_e = c = 2$.
Charging Energy Limited Tunneling : effet tunnel limité par l'effet de charge/capacité au niveau des jonctions entre deux grains conducteurs.	$\frac{1}{\sigma} = \rho = \rho_0 exp\left(\frac{E_0}{E}\right)$	$ln(1/\sigma) = f(1/E)$ linéaire
Fluctuation Induced Tunneling : effet tunnel induit par fluctuations thermiques locales. Champ d'activation E_a.	$j_H = j_H^0 exp\left[-\frac{T_1\left(1 - \frac{E_a}{E_0}\right)^2}{(T - T_0)}\right]$	-
Random Barrier Network : activation thermique de la conductivité dans un réseau inhomogène.	$j = j_0 exp\left(-\frac{qU_0}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{qU}{2k_B T}\right)$	$j = sinh\left(qU/2k_B T\right)$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.6 Identification des mécanismes de conduction dans les composites de l'étude

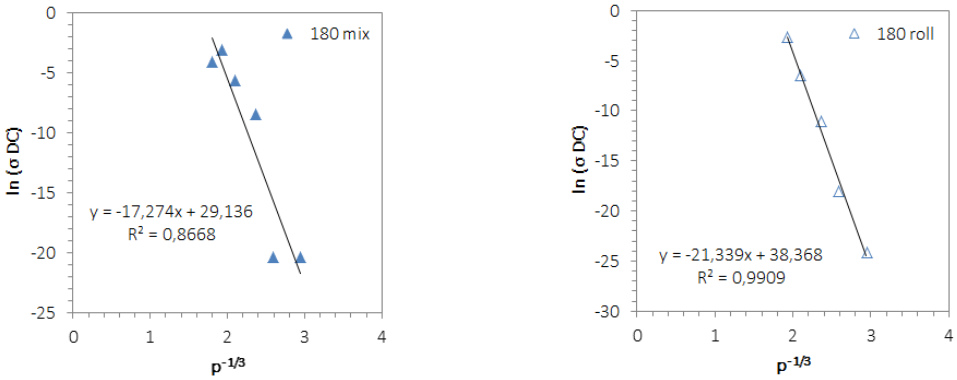
IV.6.1 En fonction de la percolation

L'équation IV.5.21 mentionnée précédemment, très souvent utilisée mais rarement expliquée, permet d'identifier une conduction par effet tunnel activé thermiquement lorsqu'une droite de pente négative est obtenue en traçant $ln(\sigma_{DC}) = f\left(p^{-1/3}\right)$, avec p la fraction volumique de particules conductrices ajoutée. Ce mécanisme ne se vérifie donc pas à l'aide de courbes courant-tension, mais grâce aux courbes de percolation, présentées au chapitre précédent. Les résultats sont obtenus pour $T = 298\ K$.



(a) G Mix (b) G Roll

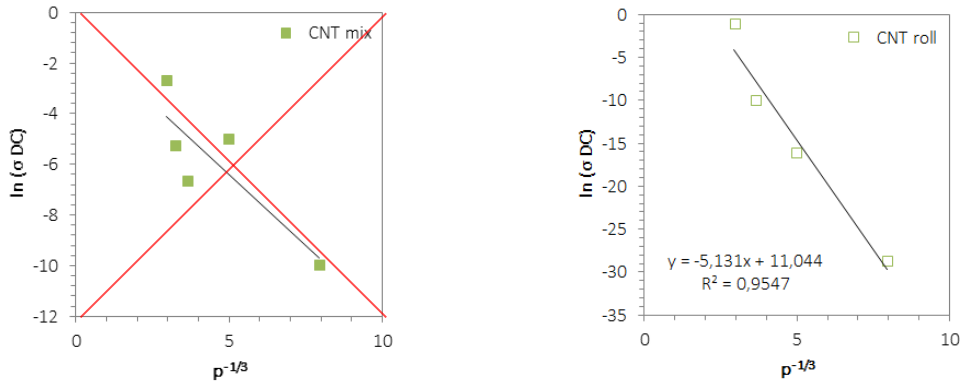
Figure IV.6.1 – Tracé de $ln(\sigma_{DC}) = f\left(p^{-1/3}\right)$ pour les formulations à base de graphite mélangées avec la méthode mix (a) et la méthode roll (b).



(a) GNP Mix (b) GNP Roll

Figure IV.6.2 – Tracé de $ln(\sigma_{DC}) = f\left(p^{-1/3}\right)$ pour les formulations à base de GNP 180 mélangées avec la méthode mix (a) et la méthode roll (b).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés



(a) CNT Mix (b) CNT Roll

Figure IV.6.3 – Tracé de $ln(\sigma_{DC}) = f(p^{-1/3})$ pour les formulations à base de CNT mélangées avec la méthode mix (a) et la méthode roll (b).

Si les points semblent s'aligner, en dehors des formulations Sy184-CNT-mix (Figure IV.6.3 (a)), nous n'observons véritablement que deux droites, pour les formulations Sy184-G-roll (Figure IV.6.1 (b)) et les formulations Sy184-180-roll (Figure IV.6.2 (b)). En effet, le critère que nous avons fixé pour le coefficient de corrélation est $R^2 \geq 0{,}98$.

De nombreux auteurs utilisent l'équation IV.5.21 pour identifier le mécanisme de conduction dans leurs composites [20]. Si certains donnent effectivement les coefficients de corrélation associés aux droites obtenues [22], d'autres ne rapportent qu'une tendance [23–25]. Bauhofer & Kovacs mettent de plus en évidence qu'il est impossible d'affirmer clairement que la conduction par effet tunnel FIT soit le mécanisme unique de conduction. En modifiant la valeur de l'exposant ($-1/4$ et $-1/2$ au lieu de $-1/3$) les auteurs montrent que l'allure de la courbe ne change pas.

Nous n'affirmons donc pas, à ce stade de l'étude, que la conduction dans nos composites soit exclusivement pilotée par l'effet tunnel induit thermiquement (FIT) entre les particules conductrices.

IV.6.2 En fonction du champ électrique

Cette partie s'appuie sur les courbes caractéristiques (mesures en volume) qui ont été réalisées pour chacun des échantillons. Les mesures ont été effectuées à la suite d'un recuit électrique durant au moins 40 min. Cette étape consiste à laisser l'échantillon sous tension (la tension maximale de la courbe courant-tension) pour que le courant résultant se stabilise.

Pour certaines formulations (Sy184-G(10)-mix, Sy184-G(10)-roll, Sy184-G(15)-roll, Sy184-CNT(0,5)-roll et Sy184-CNT(2)-roll), fortement isolantes, seuls un à deux points ont pu être mesurés, il n'est donc ici pas possible de tracer les droites correspondantes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.6.2.1 Mise en évidence de l'injection de charges

La première étape dans l'identification des mécanismes de conduction a été de tracer les logarithmes népériens de la densité de courant en fonction du champ électrique appliqué ($\ln(j) = \ln(E)$), pour toutes les courbes caractéristiques de toutes les formulations confondues. La Figure IV.6.4 présente l'ensemble de ces courbes. Pour alléger la lecture de la légende, le suffixe Sy184- a été supprimé de la nomenclature des échantillons : la matrice est bien du Sylgard 184 pour toutes les formulations testées. Ce qui est remarquable ici, est la valeur de la pente p_e des droites obtenues : il est alors possible de classer les droites par familles de pentes.

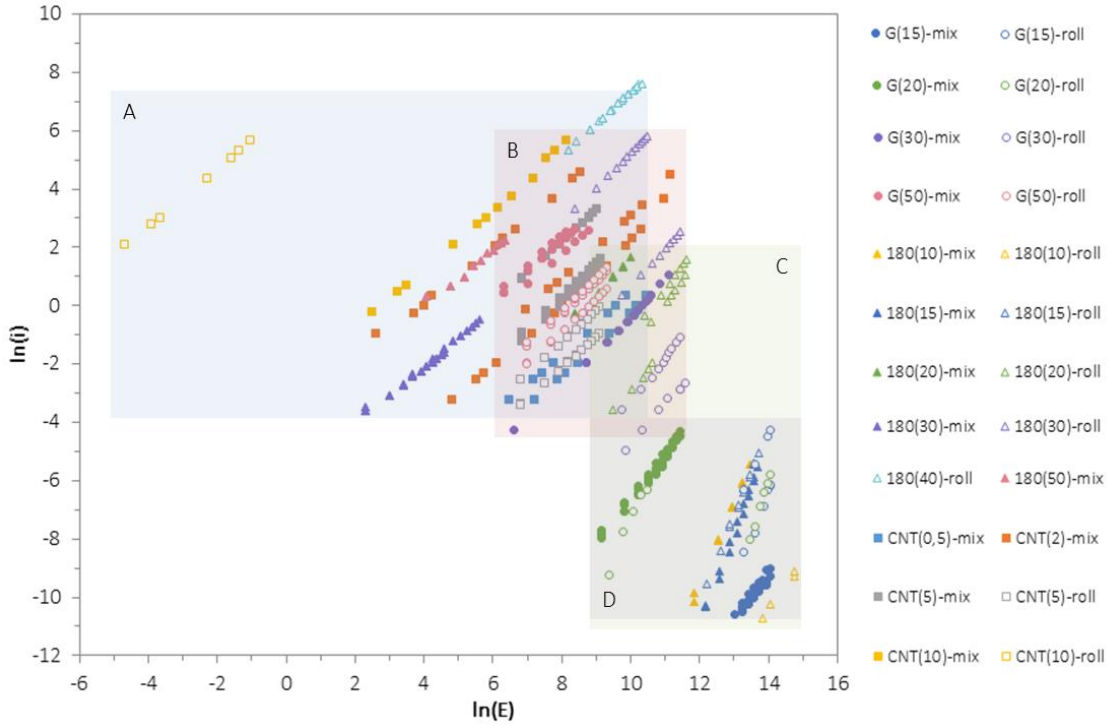


Figure IV.6.4 – Courbes caractéristiques $\ln(j) = \ln(E)$ pour toutes les formulations confondues.

Quatre familles de droites ont été déduites de la Figure IV.6.4 :

- les droites de pente $p_e = 1$ dont les formulations constituent le groupe A,
- les droites de pente $p_e = 1{,}2$ dont les formulations constituent le groupe B,
- les droites de pente $1{,}3 \leq p_e \leq 1{,}6$ dont les formulations constituent le groupe C,
- et les droites de pente $p_e \geq 3$ dont les formulations constituent le groupe D.

D'après la bibliographie [3,4], les échantillons qui donnent des droites telles que $p_e = 1$ présentent des contacts ohmiques avec les électrodes. Il n'y a donc pas d'injection de charges aux bornes de ces échantillons : la quantité de charges intrinsèque est suffisante. Ce résultat est cohérent car les formulations du groupe A présentent les plus forts taux de charges. Le groupe

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

A regroupe donc les formulations les plus conductrices. En revanche, lorsque $p_e \geq 2$ les contacts entre les électrodes et l'échantillon ne sont plus ohmiques : des charges sont donc injectées dans le matériau. Enfin, $p_e \to \infty$ indique que les pièges sont à la limite de remplissage.

Aucune formulation ne présente ici de pente strictement égale à 2. Dans notre cas, le critère choisi pour affirmer la présence d'injection de charges aux électrodes est une pente telle que $p_e \geq 3$. Nous supposons pour les pentes intermédiaires $1{,}2 \leq p_e \leq 1{,}6$ que l'injection de charges est possible. Ainsi, les formulations du groupe A possèdent suffisamment de charges intrinsèques pour que les contacts aux électrodes soient ohmiques. Ce qui est cohérent car elles correspondent aux taux de charges les plus élevés. A l'inverse, pour les formulations du groupe D, des charges sont injectées des électrodes, résultat correspondant aux formulations à faible taux de charges.

◆ ◆ ◆

Les courbes associées aux formulations Sy184-CNT(0,5)-roll et Sy184-CNT(2)-roll ne figurent pas ici, seul un point de mesure a pu être réalisé.

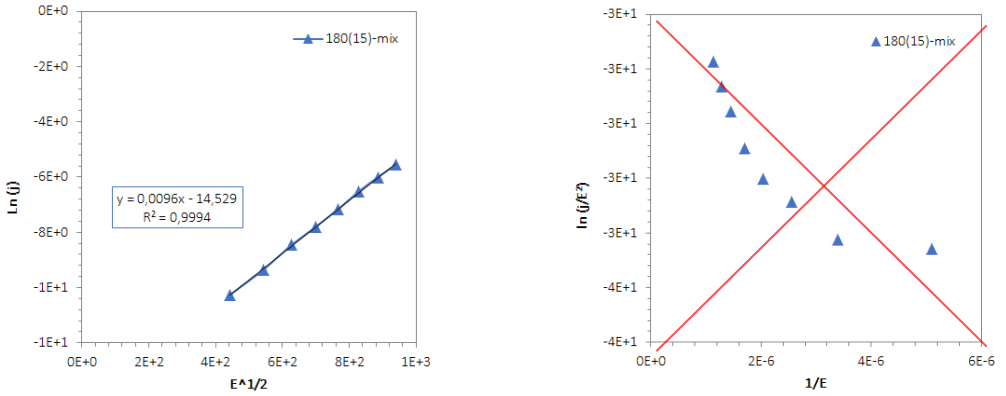
IV.6.2.2 Nature de l'injection

Comme mentionné précédemment au paragraphe IV.3, l'injection de charges peut se faire suivant le mécanisme de Schottky (équation IV.3.3), ou suivant le mécanisme de Fowler-Nordheim (équation IV.3.4).

Les groupes B, C et D sont concernés par l'injection de charges. Dans notre cas, aucune injection de charges depuis l'électrode vers le composite n'est pilotée par effet tunnel ou mécanisme Fowler-Nordheim. En effet, lorsqu'on trace $ln(j/E^2) = f(1/E)$ (toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante) aucune droite n'est observée, sur l'ensemble des formulations des groupes B, C et D, pour ce mécanisme. Une illustration est donnée sur la Figure IV.6.5 (b).

En revanche, lorsque $ln(j) = f\left(\sqrt{E}\right)$ est tracé pour identifier une injection par effet thermoélectrique ou effet Schottky, les courbes obtenues sont toutes des droites dont le coefficient de corrélation R^2 est strictement supérieur ou égal à 0,98. Un exemple de tracé est donné sur la Figure IV.6.5 (a). Affirmer que l'injection de charges s'effectue par effet Schottky demande cependant de vérifier les valeurs des constantes de Schottky β_S, la relation de linéarité étant une condition nécessaire mais non suffisante [13].

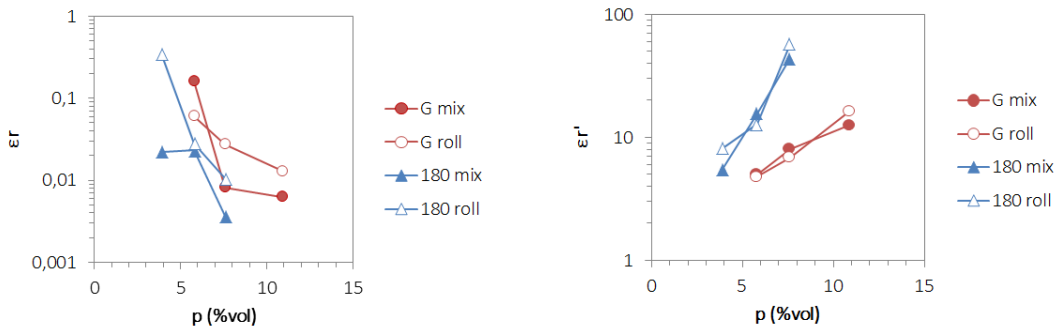
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés



(a) $ln(j) = ln(\sqrt{E})$ à $T = 298\ K$: ✓ (b) $ln(j/E^2) = ln(1/E)$ à $T = 298\ K$:✖

Figure IV.6.5 – Identification de la nature de l'injection de charges pour un échantillon de Sy184-180(15)-mix. (a) Effet Schottky, (b) effet Fowler-Nordheim.

A partir des droites obtenues en traçant $ln(j) = f(\sqrt{E})$, il est possible d'une part de relier les pentes p_e aux constantes de Schottky β_S ($p_e = \beta_S / k_B T$) et les ordonnées à l'origine b aux barrières de potentiel ϕ_0 ($b = ln(AT^2) - \phi_0/k_B T$). La constante de Schottky permet également de calculer la permittivité relative ε_r du composite (équation IV.3.2). D'autre part, les mesures dans le domaine fréquentiel donnent accès à l'évolution de la partie réelle de la permittivité relative ε_r' en fonction de la fréquence. L'ensemble des échantillons ayant été testé à la fois en DC et en AC, nous sommes ainsi en mesure de comparer les permittivités relatives calculées via le modèle de Schottky et les permittivités relatives à haute fréquences mesurées en AC. La Figure IV.6.6 compare les permittivités relatives calculées et mesurées, tandis que la Figure IV.6.7 compare les constantes de Schottky correspondantes.



(a) Calculs (b) Mesures

Figure IV.6.6 – Comparaison de la permittivité relative ε_r calculée à partir des tracés de $ln(j) = f(\sqrt{E})$ (a) et de la partie réelle de la permittivité relative à haute fréquence ε_r' (b) en fonction du taux de charges pour les formulations chargées en graphite et GNP.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

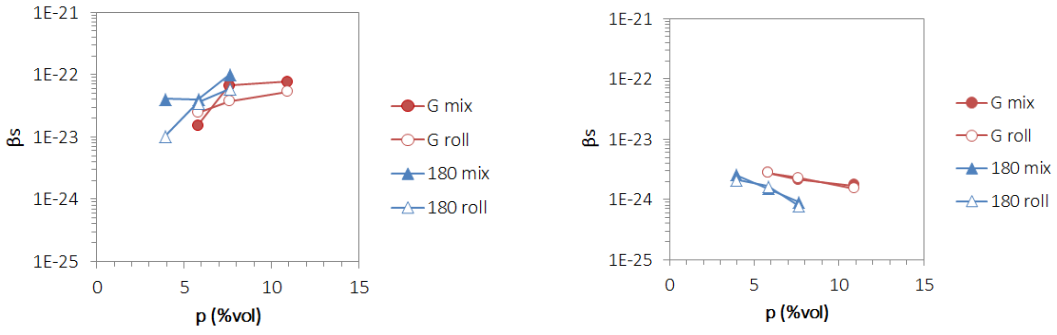


Figure IV.6.7 – Comparaison des constantes de Schottky β_S calculées à partir des tracés de $ln(j) = f(\sqrt{E})$ (a) et calculées à partir des mesures AC (b) en fonction du taux de charges pour les formulations chargées en graphite et GNP.

L'éloignement significatif des valeurs de ε_r et de β_S permet de conclure que l'injection de charges n'est pas exclusivement pilotée par le mécanisme thermoélectrique ou effet Schottky.

L'injection de charges, dans le cas de nos composites, est vraisemblablement la résultante d'une composante par effet tunnel et d'une composante par effet thermoélectrique. Des tests à différentes températures devraient permettre de compléter l'analyse.

◆ ◆ ◆

Il faut noter que le phénomène d'injection de charges n'a pas pu être mis en évidence pour les formulations peu chargées en CNT de la méthode roll, il est cependant potentiellement présent.

IV.6.2.3 Mise en évidence des composites conducteurs ohmiques

La deuxième étape la plus simple pour départager les types de mécanismes de conduction est d'analyser l'allure des courbes courant-tension $j = f(E)$. Ainsi, nous considérons que la loi d'Ohm décrit le comportement des formulations qui présentent une droite avec un coefficient de corrélation strictement supérieur ou égal à 0,98, comme les exemples donnés en Figure IV.6.8.

Les formulations qui présentent un comportement ohmique sont regroupées dans le Tableau IV.6.1. Ce sont les formulations les plus chargées en particules conductrices testées. En dehors de ces formulations, aucun échantillon ne présente un comportement linéaire sur la plage de tension testée : certaines formulations dont la conductivité à faible champ électrique est de l'ordre de $10^{-3}\,S/m$ ne suivent pas la loi d'Ohm (Sy184-180(30)-roll, Sy184-CNT(5)-mix/roll, et Sy184-CNT(2)-mix).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

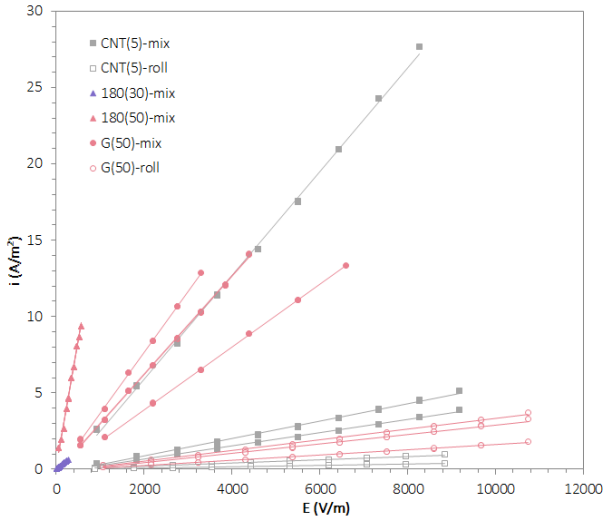


Figure IV.6.8 – Exemples de droites courant-tension $j = f(E)$ à $T = 298\ K$.

Tableau IV.6.1 – Résumé des formulations suivant la loi d'Ohm.

Charge	Mélange	Taux de charges $(\%vol)$	Conductivité (S/m)	Formulation	Groupe
Graphite	mix	17,0	$3{,}0 \times 10^{-3}$	Sy184-G(50)-mix	A
	roll	17,0	$2{,}0 \times 10^{-4}$	Sy184-G(50)-roll	A
GNP	mix	10,9	$3{,}4 \times 10^{-3}$	Sy184-180(30)-mix	A
		14,0	$5{,}2 \times 10^{-2}$	Sy184-180(40)-roll	A
		17,0	$1{,}7 \times 10^{-2}$	Sy184-180(50)-mix	A
CNT	mix	3,9	$6{,}5 \times 10^{-2}$	Sy184-CNT(10)-mix	A
	roll	3,9	$3{,}5 \times 10^{-1}$	Sy184-CNT(10)-roll	A

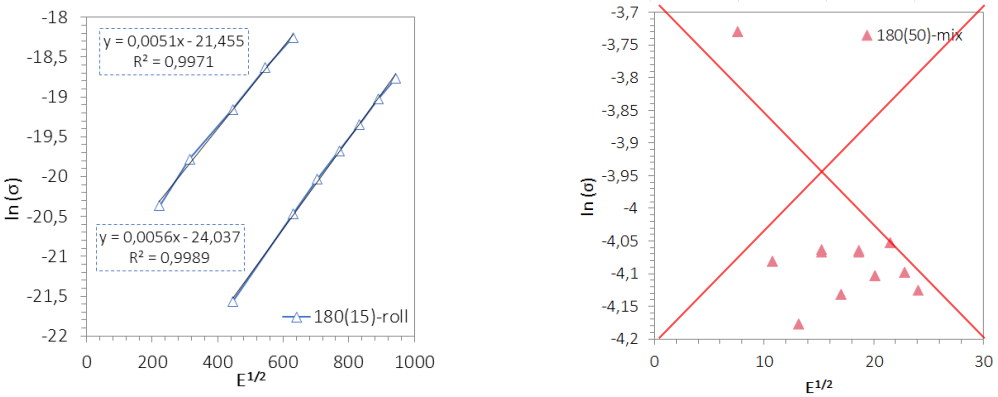
IV.6.2.4 Conduction dans le volume des composites non ohmiques

L'identification des mécanismes de conduction dans le volume des composites non ohmiques a été réalisée en traçant les courbes associées à chaque modèle et en comparant les valeurs des coefficients de corrélation R^2.

IV.6.2.4.1 Identification du mécanisme de Poole-Frenkel

Pour identifier un mécanisme de Poole-Frenkel, il convient de tracer $ln(\sigma_{DC}) = f(\sqrt{E})$, comme illustré sur la Figure IV.6.9. Ce mécanisme n'a été identifié que pour les formulations les moins chargées en graphite et en GNP du groupe D, présentées dans le Tableau IV.6.2. Ces résultats sont cohérents avec la théorie qui suppose une densité de porteurs de charges faible et des pièges considérés comme isolés.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés



(a) Modèle : ✓ (b) Modèle : ✗

Figure IV.6.9 – Exemples des tracés de $ln(\sigma) = f(\sqrt{E})$ pour deux échantillons de Sy184-180(15)-roll (a) et un échantillon de Sy184-180(50)-mix (b).

Tableau IV.6.2 – Résumé des formulations non ohmiques suivant le mécanisme de Poole-Frenkel.

Charge	Mélange	Taux de charges $(\%vol)$	Conductivité (S/m)	Formulation	Groupe
Graphite	mix	5,8	$7{,}8 \times 10^{-11}$	Sy184-G(15)-mix	C
	roll	5,8	$3{,}1 \times 10^{-9}$	Sy184-G(15)-roll	D
		7,6	$2{,}4 \times 10^{-7}$	Sy184-G(20)-roll	D
GNP	mix	3,9	$1{,}4 \times 10^{-9}$	Sy184-180(10)-mix	D
		5,8	$1{,}4 \times 10^{-9}$	Sy184-180(15)-mix	D
	roll	3,9	$3{,}5 \times 10^{-11}$	Sy184-180(10)-roll	C
		5,8	$1{,}4 \times 10^{-8}$	Sy184-180(15)-roll	D

◆ ◆ ◆

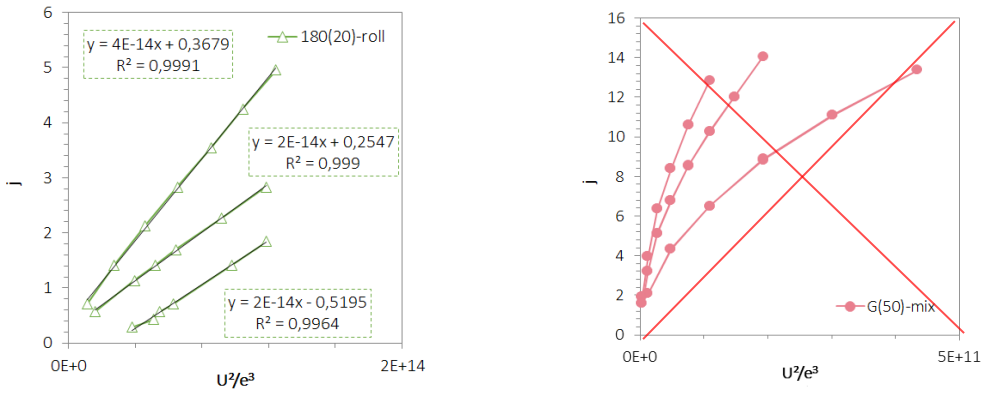
Notons qu'il est compliqué de différencier un mécanisme de conduction dans le volume de Poole-Frenkel d'un mécanisme d'injection de charges par effet Schottky par l'étude unique de l'évolution de la conductivité en fonction du champ électrique. Il serait en effet intéressant de réaliser des tests avec des électrodes de mesures de nature différentes, de façon à identifier si la conductivité n'est pas affectée par le changement d'électrodes.

IV.6.2.4.2 Identification de la conduction limitée par charges d'espace (SCLC)

L'existence d'un courant limité par charge d'espace est mise en évidence en traçant $j = f(U^2/e^3)$. La Figure IV.6.10 (a) montre la relation de linéarité pour les trois échantillons de Sy184-180(20)-roll qui conduit à l'identification d'une conduction limitée par charge d'espace. A l'inverse, la Figure IV.6.10 (b) ne présente aucune droite, ce qui permet d'affirmer qu'un tel mécanisme de conduction n'a pas lieu pour les trois échantillons de Sy184-G(50)-mix. Le Tableau IV.6.3 présente les formulations concernées par une conduction limitée par charge

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

d'espace, des groupes C et D. Ce mécanisme n'a pas été mis en évidence pour les formulations chargées en CNT.



(a) Modèle : ✓ (b) Modèle :✖

Figure IV.6.10 – Exemples des tracés de $j = f(U^2/e^3)$ pour trois échantillons de Sy184-180(20)-roll (a) et de Sy184-G(50)-mix (b).

Tableau IV.6.3 – Résumé des formulations qui suivent le mécanisme de limitation du courant par charge d'espace (SCLC).

Charge	Mélange	Taux de charges $(\%vol)$	Conductivité (S/m)	Formulation	Groupe
Graphite	mix	7,6	$6{,}2 \times 10^{-8}$	Sy184-G(20)-mix	C
	roll	10,9	$2{,}4 \times 10^{-6}$	Sy184-G(30)-roll	C
GNP	mix	7,6	$2{,}0 \times 10^{-4}$	Sy184-180(20)-mix	B
	roll	7,6	$1{,}6 \times 10^{-5}$	Sy184-180(20)-roll	C

IV.6.2.4.3 Identification de la conduction par sauts à distance variable (VRH)

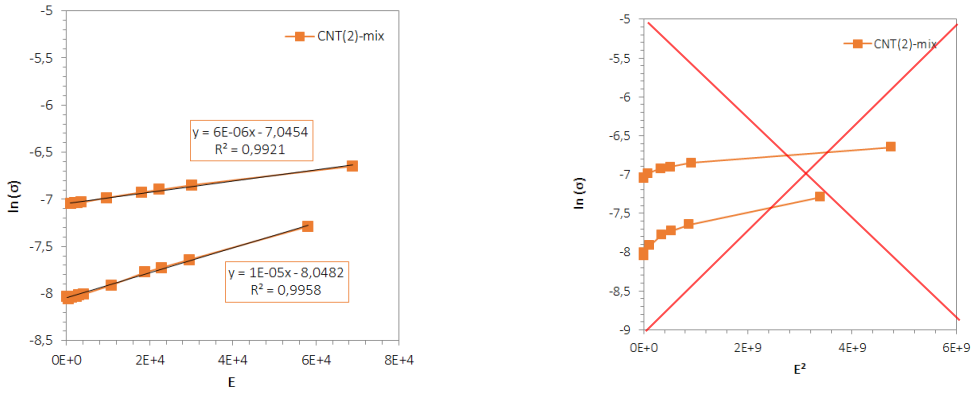
Pour identifier un mécanisme de conduction par sauts à distance variable (VRH), il convient de tracer $ln(\sigma_{DC}) = f(E^c)$, pour $c = 1$ et $c = 2$, comme suggéré par l'équation IV.5.6. Le mécanisme de conduction VRH a été identifié pour les formulations chargées avec du graphite et des CNT uniquement, comme le rapporte le Tableau IV.6.4.

Tableau IV.6.4 – Résumé des formulations qui suivent le mécanisme VRH

Charge	Mélange	Taux de charges $(\%vol)$	Conductivité (S/m)	Formulation	Groupe
Graphite	mix	10,9	$6{,}5 \times 10^{-4}$	Sy184-G(30)-mix	B
	roll	17,0	$2{,}0 \times 10^{-4}$	Sy184-G(50)-roll	A
CNT	mix	0,2	$4{,}8 \times 10^{-5}$	Sy184-CNT(0,5)-mix	A
		0,8	$6{,}7 \times 10^{-3}$	Sy184-CNT(2)-mix	A
	roll	2,1	$4{,}7 \times 10^{-5}$	Sy184-CNT(5)-roll	A

La valeur de l'exposant c est de 1, comme illustré sur la Figure IV.6.11, et ce pour toutes les formulations concernées par ce mécanisme de conduction.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés



(a) $ln(\sigma) = f(E)$: ✓ (b) $ln(\sigma) = f(E^2)$: ✗

Figure IV.6.11 – Tracé de $ln(\sigma) = f(E)$ (a) et tracé de $ln(\sigma) = f(E^2)$ (b) pour deux échantillons de Sy184-CNT(2)-mix.

IV.6.2.4.4 Identification du modèle macroscopique (RBN)

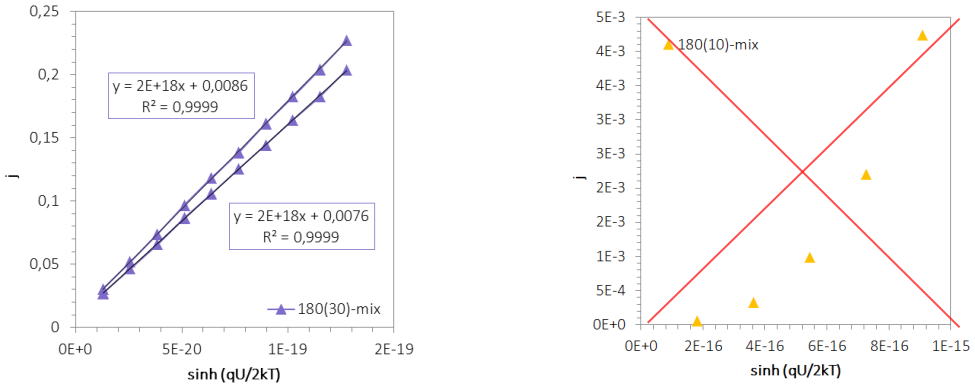
Pour savoir si le modèle macroscopique statistique *Random Barrier Network* (RBN) décrit la conduction d'un composite, il faut tracer $j = \sinh(qU/2k_BT)$, selon l'équation IV.5.24. Bien que cette équation soit définie pour des taux de charges inférieurs au seuil de percolation ($p < p_c$), le modèle RBN n'est pas valide pour nos composites les moins conducteurs, et décrit même majoritairement les formulations du groupe A, comme indiqué par le Tableau IV.6.5.

Tableau IV.6.5 – Résumé des formulations décrites par le modèle macroscopique RBN.

Charge	Mélange	Taux de charges ($\%vol$)	Conductivité (S/m)	Formulation	Groupe
Graphite	mix	10,9	$6,5 \times 10^{-4}$	Sy184-G(30)-mix	B
		17,0	$3,0 \times 10^{-3}$	Sy184-G(50)-mix	A
	roll	17,0	$2,0 \times 10^{-4}$	Sy184-G(30)-roll	C
GNP	mix	10,9	$3,4 \times 10^{-3}$	Sy184-180(30)-mix	A
		17,0	$1,7 \times 10^{-2}$	Sy184-180(50)-mix	A
	roll	10,9	$1,5 \times 10^{-3}$	Sy184-180(30)-roll	B
		14,0	$6,9 \times 10^{-2}$	Sy184-180(40)-roll	A
CNT	mix	0,2	$4,8 \times 10^{-5}$	Sy184-CNT(0,5)-mix	A
		0,8	$6,7 \times 10^{-3}$	Sy184-CNT(2)-mix	A
		2,1	$4,7 \times 10^{-5}$	Sy184-CNT(5)-mix	A
		3,9	$6,9 \times 10^{-2}$	Sy184-CNT(10)-mix	A
	roll	2,1	$4,7 \times 10^{-5}$	Sy184-CNT(5)-roll	A
		3,9	$3,5 \times 10^{-1}$	Sy184-CNT(10)-roll	A

La Figure IV.6.12 donne des exemples des tracés obtenus.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés



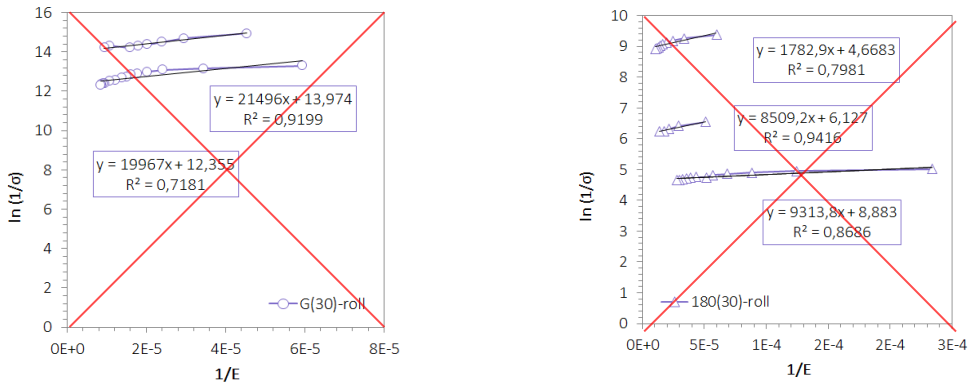
(a) Modèle : ✓ (b) Modèle :✖

Figure IV.6.12 – Exemples des tracés de $j = \sinh(qU/2k_BT)$ pour deux échantillons de Sy184180(30)mix (a) et un échantillon de Sy184180(15)mix (b).

IV.6.2.4.5 Identification d'une conduction par effet tunnel limité (CELT)

De façon à identifier une conduction limitée par effet tunnel CELT décrite par Sheng, il convient de tracer $ln(1/\sigma_{DC}) = ln(1/E)$, comme indiqué par l'équation IV.5.10.

Nous ne mettons pas en évidence de conduction limitée par effet tunnel limité. En effet, les coefficients de corrélations ne nous permettent pas d'affirmer une relation de linéarité entre $ln(1/\sigma_{DC})$ et $ln(1/E)$, comme le montrent les exemples de la Figure IV.6.13, les coefficients R^2 ne dépassent pas 0,98, et ce, pour toutes les formulations.



(a) Modèle : ✖ (b) Modèle :✖

Figure IV.6.13 – Exemples des tracés de $ln(1/\sigma) = ln(1/E)$ pour deux échantillons de Sy184G(30)roll (a) et trois échantillons de Sy184180(30)roll (b).

◆ ◆ ◆

Que ce soit pour les échantillons non conducteurs ou conducteurs, aucun mécanisme de conduction par effet tunnel n'a été identifié en étudiant l'évolution de la conductivité en fonction du champ électrique appliqué. L'effet tunnel, pourtant souvent suggéré dans la littérature avec le modèle induit par fluctuation thermique FIT de Sheng ne décrit pas de façon

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

unilatérale la conduction dans nos composites. C'est en effet des mécanismes de conduction par sauts qui ont été mis en évidence, que ce soit le mécanisme de Poole-Frenkel ou le mécanisme de sauts à distance variable VRH.

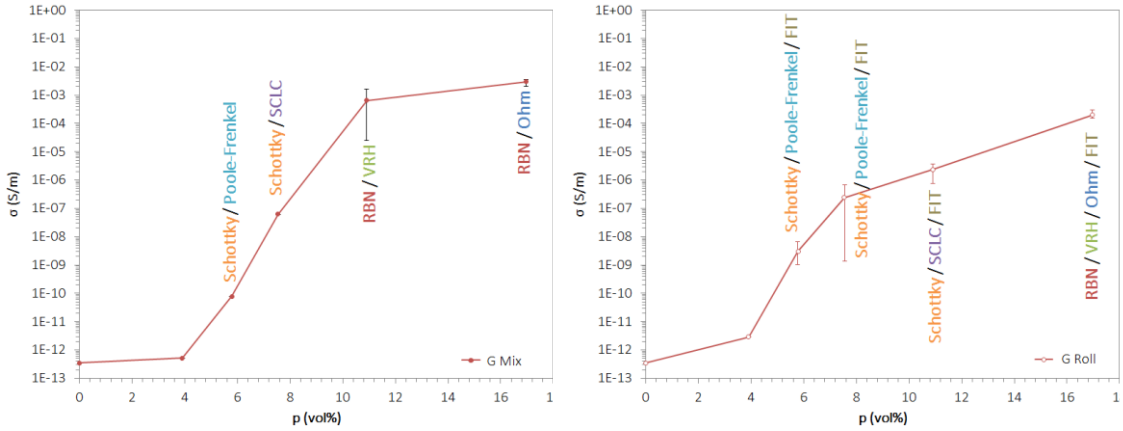
Nous préférons ainsi parler simplement de conductivité activée thermiquement, lorsque la conduction n'est pas ohmique.

IV.6.2.5 Classement des mécanismes sur la courbe de percolation

De façon à pouvoir interpréter les résultats dans leur ensemble, nous avons choisi d'associer les mécanismes de conduction identifiés aux courbes de percolation des différentes formulations. Une couleur a été associée à chaque mécanisme.

IV.6.2.5.1 Formulations à base de graphite

La Figure IV.6.14 présente les courbes de percolation des formulations à base de graphite avec les mécanismes de conductions identifiés.



(a) G mix (b) G roll

Figure IV.6.14 – Mécanismes de conduction des formulations chargées en graphite mélangées par la méthode mix (a) et par la méthode roll (b).

Les composites chargés en graphite à 17,0 $\%vol$, qui sont les plus conducteurs avec $\sigma_{DC} = 2{,}0 \times 10^{-3}\ S/m$ pour la méthode mix et $\sigma_{DC} = 3{,}0 \times 10^{-4}\ S/m$ pour la méthode roll, suivent la loi d'Ohm. Le modèle de conduction par sauts à distance variable (VRH) s'applique pour la formulation Sy184-G(30)-mix dont la conductivité est de $6{,}5 \times 10^{-4}\ S/m$, et également pour la formulation Sy184-G(50)-roll dont la conductivité est de $3{,}0 \times 10^{-4}\ S/m$. Pour cette dernière formulation, plusieurs mécanismes sont valables d'après notre méthode de comparaison des coefficients de corrélation. Il y a également compétition dans le cas d'une conduction ohmique et d'une conduction par sauts à distance variable (VRH) avec le modèle

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

macroscopique RBN, qui décrit le transport de charges dans un milieu hétérogène conducteur. De plus, comme vu précédemment, l'effet tunnel limité (FIT) est également valable pour les formulations Sy184-G-roll, qui n'est pas compatible avec une conduction par sauts, mais compatible avec le modèle RBN.

Pour les composites non conducteurs, (dans le cas de nos formulations chargées en graphite $\sigma_{DC} < 10^{-5}\ S/m$) ou lorsque le modèle RBN n'est plus valable, le phénomène d'injection de charges apparaît. L'injection de charges aux électrodes par effet thermoélectrique ou effet Schottky a lieu car le matériau ne comporte pas suffisamment de charges intrinsèques (pour un taux de charges $p \leq 7{,}6\ \%vol$ pour les formulations mix et un taux de charges $p \leq 10{,}9\ \%vol$ pour les formulations roll).

Le mécanisme de transport des charges dans le volume des formulations concernées par l'injection de charges diffère selon la conductivité. En effet, des charges d'espaces sont présentes pour les composites dont la conductivité est telle que $10^{-5} > \sigma_{DC} > 10^{-7}\ S/m$, et induisent ainsi une limitation du courant (modèle SCLC). Pour les composites les moins conducteurs, la conduction dans le volume se fait par le mécanisme de Poole-Frenkel.

Dans l'ensemble, la méthode de mélange ne semble pas avoir d'influence sur l'existence ou non de tel ou tel mécanisme après abstraction faîte de l'effet tunnel induit par fluctuation thermique.

IV.6.2.5.2 Formulations à base de GNP

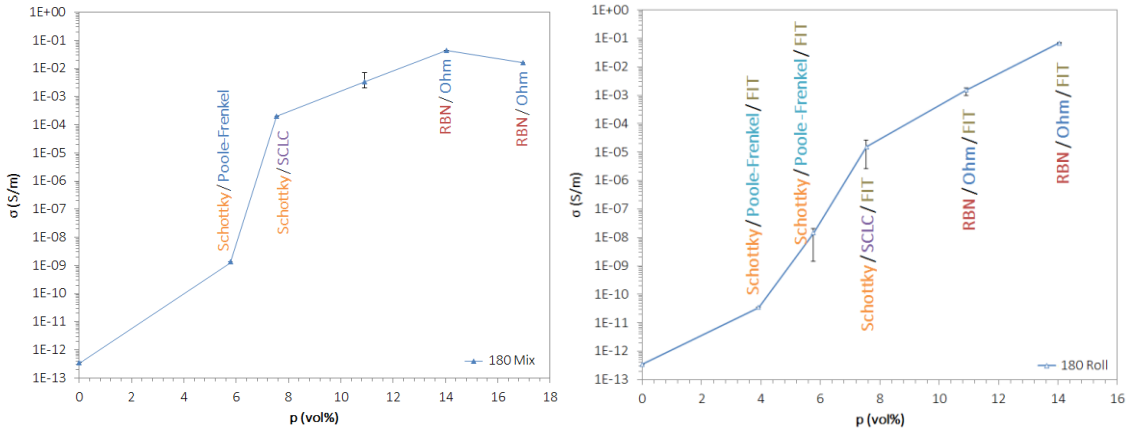
L'analyse des mécanismes de conduction dans les composites chargés en GNP est similaire à l'analyse précédente concernant les composites chargés en graphite : l'ordre d'apparition des mécanismes de conduction est conservé, et les plages de conductivité ne varient que légèrement par rapport aux composites à base de graphite (Figure IV.6.15).

Les formulations les plus conductrices (chargées à 17,0 et 10,9 $\%vol$) présentent une relation de linéarité caractéristique d'un comportement ohmique. Le modèle macroscopique RBN s'applique également pour ces formulations.

Comme pour les formulations chargées avec du graphite, l'injection de charges par effet Schottky apparaît lorsque le modèle RBN ne s'applique plus, pour un taux de charges $p \leq 7{,}6\ \%vol$, et pour les deux méthodes de mélange. La conduction dans le volume du matériau est alors assurée par le mécanisme de Poole-Frenkel pour les formulations les moins

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

conductrices ($\sigma_{DC} \leq 1{,}4 \times 10^{-8}\ S/m$) et par charges d'espaces (SCLC) pour les autres ($1{,}6 \times 10^{-5} \leq \sigma_{DC} \leq 2{,}0 \times 10^{-4}\ S/m$).

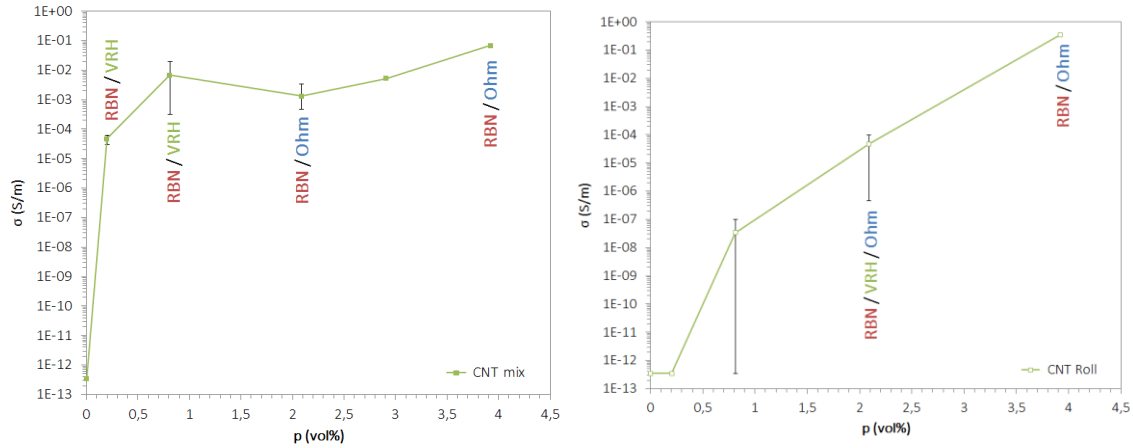


(a) GNP mix (b) GNP roll

Figure IV.6.15 – Mécanismes de conduction des formulations chargées en GNP mélangées par la méthode mix (a) et par la méthode roll (b).

Nous ne mettons pas en évidence de mécanisme de sauts à distance variable (VRH), bien que la plage de conductivité balayée soit la même que pour les formulations chargées en graphite. Les composites conducteurs sont directement ohmiques. Cela peut s'expliquer par le fait que le recouvrement des fonctions d'ondes requis pour une conduction ohmique [11] soit facilité par la taille nanométrique des charges et leur facteur de forme élevé.

IV.6.2.5.3 Formulations à base de CNT



(a) CNT mix (b) CNT roll

Figure IV.6.16 – Mécanismes de conduction des formulations chargées en CNT mélangées par la méthode mix (a) et par la méthode roll (b).

Comme pour les composites à base de graphite et de GNP, les formulations les plus conductrices (chargées à $p = 17{,}0\ \%vol$) suivent la loi d'Ohm. Pour les formulations dont la conductivité est telle que $4{,}8 \times 10^{-5} \leq \sigma_{DC} \leq 6{,}7 \times 10^{-2}\ S/m$, les mécanismes de conduction

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

par sauts à distance variable (VRH) et par la loi d'Ohm sont en compétition. Dans les deux cas, le modèle macroscopique RBN décrit également la conductivité en fonction du champ appliqué.

Nous n'avons pas pu effectuer suffisamment de mesures sur les composites chargés en CNT les plus isolants, pour pouvoir mettre en évidence un phénomène d'injection de charges et la nature du transport des charges dans le volume de ces composites. Cela n'exclut cependant pas leur existence.

◆ ◆ ◆

Peu d'études analysent les différents mécanismes de conduction en fonction du champ électrique appliqué en régime DC d'un composite à matrice polymère pour l'ensemble des taux de charges permettant d'observer la percolation complète. La plupart des études qui s'intéressent à l'identification des mécanismes de conduction le font en fonction de la température [26], pour quelques taux de charges seulement *i.e.* soit pour des matériaux isolants, soit pour des matériaux conducteurs, ou encore en régime AC [4,13,23,27]. L'étude de Huang & Terentjev, qui porte sur l'influence de la méthode de dispersion sur les mécanismes de conduction de composites PDMS-MWNT [28], nous permet cependant de positionner nos résultats. En effet, les auteurs ont également eu recours à l'analyse de courbes courant-tension, comme illustré sur la Figure IV.6.17. Les composites de l'étude de Huang & Terentjev sont classés en trois groupes suivant leur conductivité (groupe A' : $\sigma_{DC} > 10^{-4}\ S/m$, groupe B' : $10^{-7} \leq \sigma_{DC} \leq 10^{-5}\ S/m$, groupe C' : $\sigma_{DC} > 10^{-7}\ S/m$), et qui correspondent à des comportements distincts en fonction du champ électrique appliqué.

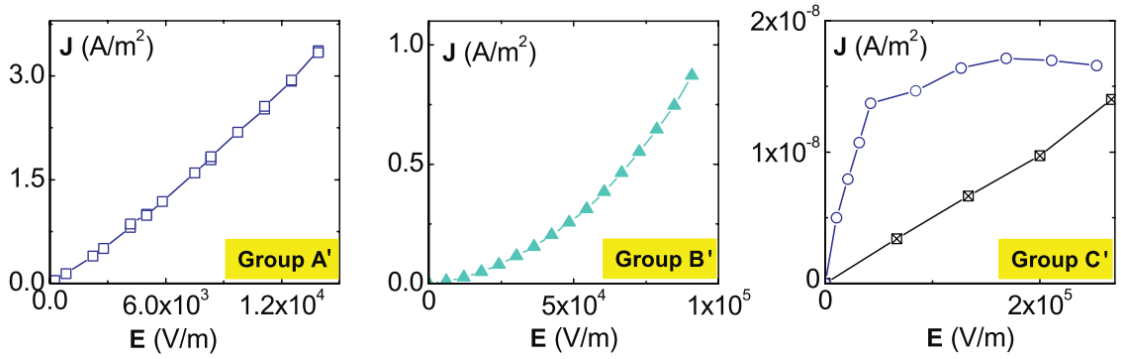


Figure IV.6.17 – Courbes courant-tension caractéristiques observées pour des composites PDMS-MWNT classés en trois groupes (A', B' et C') selon leur conductivité [28]. La courbe à marqueurs carrés noirs du graphe de droite est associée à la matrice PDMS seule.

Comme pour nos composites, le groupe A' présente une relation de linéarité qui traduit un comportement ohmique, dont la conductivité est en accord avec nos formulations. Les composites semi-conducteurs du groupe B' et C' présentent à l'inverse une non linéarité,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

comme pour nos composites des groupes B, C et D. Cette non linéarité s'explique par une activation thermique. Les conductivités des composites rapportées par les auteurs sont également du même ordre de grandeur, avec $\sigma_{DC} \leq 10^{-5}\ S/m$. Nous n'observons cependant pas de changement drastique dans la courbe de courant-tension de nos échantillons comparable au groupe C', qui suggèrerait un changement de mécanisme de conduction en fonction du champ électrique, pour une même formulation.

La non linéarité en fonction puissance du groupe B' a également été observée par d'autres auteurs sur des composites PDMS-MWNT par Liu *et al* [29] et des composites PANI-SWNT par Ramamurthy *et al* [30]. Liu *et al* proposent une fonction puissance pour décrire l'évolution de la résistance R en fonction de la puissance $P = UI$ et considèrent que la non linéarité est due à un effet tunnel entre les nanotubes de carbone qui se croisent, et que la nature de la matrice influence la linéarité des courbes courant-tension [29]. Cependant, les auteurs ne présentent pas de graphiques permettant d'identifier le mécanisme de conduction. La conductivité des composites $\sigma \sim 2 \times 10^{-1}\ S/m$ est en outre bien plus élevée que celles relevées dans notre étude. Ramamurthy *et al* utilisent la méthode des logarithmes $ln(j) = ln(E)$ pour mettre en évidence un phénomène d'injection de charges pour les champs électriques élevés ($E \sim 6{,}7 \times 10^{4}\ V/m$), sur des échantillons de conductivités élevées avec $\sigma \sim 1{,}5 \times 10^{3}\ S/m$. Les auteurs concluent que le mécanisme de transport des charges dans le volume est paramétré par des charges d'espace (SCLC) pour des champs élevés, alors que pour des faibles champs, la loi d'Ohm s'applique [30]. Dans notre cas, nous n'avons pas pu appliquer à nos échantillons les plus conducteurs de champ électrique si élevé (compliance de l'appareil de mesure), l'observation d'un comportement ohmique est donc ici cohérent avec le comportement de nos échantillons du groupe A.

IV.7 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les différents modèles de mécanismes de conduction dans les matériaux composites à matrice polymère isolants et conducteurs, dont le Tableau IV.5.1 donne un résumé. Les équations en fonction de la température, du taux de charges, du champ électrique ou de la tension sont précieuses pour déterminer, à l'aide de graphiques, quel mécanisme pilote le transport des charges aux interfaces avec les électrodes ainsi que dans le volume de l'échantillon.

Nous avons pu, en comparant les coefficients de corrélation R^2 des courbes tracées pour chaque modèle, identifier le mécanisme de conduction le plus probable pour chacune de nos formulations. Ni la nature de la charge, ni la méthode de mélange ne semblent avoir d'impact

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

significatif sur le mécanisme de conduction pour une conductivité donnée. La Figure IV.7.1 présente ainsi, pour toutes les formulations confondues, les mécanismes de conduction selon la conductivité σ_{DC} (seule grandeur pertinente pour une telle comparaison).

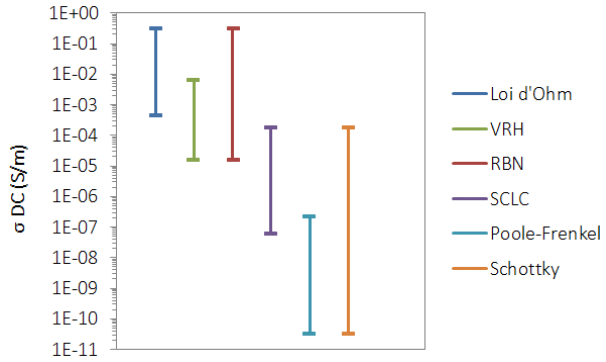


Figure IV.7.1 – Mécanismes de conduction en fonction de la conductivité pour toutes les formulations confondues.

Il se dégage une nette tendance en fonction de la conductivité de l'échantillon, bien que les plages de conductivités des différents mécanismes se recoupent. Ainsi, il est possible de classer dans un premier temps les formulations suivant deux groupes en fonction de l'injection ou non de charges aux électrodes. Les échantillons les moins conducteurs présentent de l'injection de charges par effet Schottky (plage orange $\sigma_{DC} \leq 2{,}0 \times 10^{-4}\ S/m$) tandis que les formulations les plus conductrices (plage rouge $\sigma_{DC} \geq 1{,}6 \times 10^{-5}\ S/m$) présentent des contacts ohmiques aux interfaces avec les électrodes. Les formulations qui ne présentent pas d'injection de charges sont décrites par le modèle macroscopique RBN (*Random Barrier Network*). Les formulations les plus conductrices décrites par le modèle RBN suivent également la loi d'Ohm (plage bleue $\sigma_{DC} \geq 4{,}7 \times 10^{-4}\ S/m$), tandis que les formulations moins conductrices présentent une conduction par sauts à distance variable ou *Variable Range Hopping* (plage verte $1{,}6 \times 10^{-5} \leq \sigma_{DC} \leq 6{,}7 \times 10^{-3}\ S/m$). Deux mécanismes distincts de transport des charges dans le volume ont également été identifiés pour les formulations qui présentent de l'injection de charges. Les formulations les plus conductrices voient leur conductivité limitée par des charges d'espaces suivant le modèle SCLC pour *Space Charge Limited Current* (plage violette $6{,}2 \times 10^{-8} \leq \sigma_{DC} \leq 2{,}0 \times 10^{-4}\ S/m$). Enfin, le mécanisme de piégeage des charges de Poole-Frenkel pilote la conductivité des formulations les moins conductrices (plage turquoise $\sigma_{DC} \geq 2{,}4 \times 10^{-7}\ S/m$).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

IV.8 Références

[1] S. Orlowska, Conception et prédiction des caractéristiques électriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale, Ecole Centrale de Lyon, 2003.

[2] C. Liang, Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline/Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz), Université du Littoral Côte d'Opale, 2010.

[3] Y. Ségui, Diélectriques - Courant de conduction, Tech. L'ingénieur. 33 (2000) 0–12.

[4] S. Diaham, Etude du Comportement sous Haute Température de Matériaux Polyimides en Vue de la Passivation de Composants de Puissance à Semi-Conducteur Grand Gap, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2007.

[5] D.K. Das Gupta, K. Joyner, On the Nature of Absorption Currents in Polyethylene Terephthalate (PET), J. Phys. D Appl. Phys. 9 (1976) 829–840.

[6] D.K. Das-Gupta, K. Doughty, R.S. Brockley, Charging and discharging currents in polyvinylidene fluoride, J. Phys. D. Appl. Phys. 13 (1980) 2101–2114. doi:10.1088/0022-3727/13/11/020.

[7] D.K. Das Gupta, K. Joyner, A study of absorption currents in polypropylene, J. Phys. D. Appl. Phys. 9 (1976) 2041–2048. doi:10.1088/0022-3727/9/14/013.

[8] D.K. Das-Gupta, M.K. Barbarez, On electronic conduction in polyethylene films, J. Phys. D. Appl. Phys. 6 (1973) 867–871.

[9] F.C. Chiu, A review on conduction mechanisms in dielectric films, Adv. Mater. Sci. Eng. 2014 (2014). doi:10.1155/2014/578168.

[10] S.-T. Chang, J.Y. Lee, Electrical conduction mechanism in high-dielectric-constant (Ba0.5,Sr0.5)TiO3 thin films, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 655–657. doi:10.1063/1.1436527.

[11] A.I. Medalia, Electrical Conduction in Carbon Black Composites, Rubber Chem. Technol. 59 (1986) 432–454. doi:10.5254/1.3538209.

[12] J.-P. Moliton, T. Trigaud, Vers l'optoélectronique organique bas coût, J3eA. 4 (2005) 24.

[13] D.H. Nguyen, Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique, Université Josephn Fourier Grenoble 1, 2005.

[14] I. Głowacki, J. Jung, J. Ulański, a. Rybak, Conductivity Measurements, 2012. doi:10.1016/B978-0-444-53349-4.00058-3.

[15] V. Ambegaokar, B.I. Halperin, J.S. Langer, Hopping Conductivity in Disordered Systems, Phys. Rev. B. 4 (1971) 2612–2620. doi:10.1103/PhysRevB.4.2612.

[16] A. Lonjon, Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : elaboration et analyse des propriétés physiques, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2010. doi:10.1016/S0372-1248(62)80016-2.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[17] B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts, Y. Arie, Structural and electrical properties of granular metal films, Adv. Phys. 24 (1975) 407–461. doi:10.1080/00018737500101431.

[18] P. Sheng, Theory for the Dielectric Funtion of Granular Composite Media, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 60–63. doi:10.1103/PhysRevLett.45.60.

[19] T.A. Ezquerra, M. Kulescza, F.J. Baltà-Calleja, Electrical transport in polyethylene-graphite composite materials, Synth. Met. 41–43 (1991) 915–920.

[20] M.T. Connor, S. Roy, T.A. Ezquerra, F.J. Baltá Calleja, Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites, Phys. Rev. B. 57 (1998) 2286–2294. doi:10.1103/PhysRevB.57.2286.

[21] J. Sinkkonen, DC Conductivity of a Random Barrier Network, 621 (1980) 621–627.

[22] A. Chiolerio, M. Castellino, P. Jagdale, M. Giocelli, S. Bianco, A. Tagliaferro, Electrical Properties of CNT-Based Polymeric Matrix NanoComposites, INTEC Open Access Publisher, 2004.

[23] S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, C. Lacabanne, DC and AC Conductivity of Carbon Nanotubes−Polyepoxy Composites, Macromolecules. 36 (2003) 5187–5194. doi:10.1021/ma021263b.

[24] I. El Sawi, Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux, Univ. Toulouse III - Paul Sabatier. (2010).

[25] L. Karásek, B. Meissner, S. Asai, M. Sumita, Percolation Concept: Polymer-Filler Gel Formation, Electrical Conductivity and Dynamic Electrical Properties of Carbon-Black-Filled Rubbers., Polym. J. 28 (1996) 121–126. doi:10.1295/polymj.28.121.

[26] M. Jouni, J. Faure-Vincent, P. Fedorko, D. Djurado, G. Boiteux, V. Massardier, Charge carrier transport and low electrical percolation threshold in multiwalled carbon nanotube polymer nanocomposites, Carbon N. Y. 76 (2014) 10–18. doi:10.1016/j.carbon.2014.04.031.

[27] J. Fournier, Contribution à l'étude des matériaux composites conducteurs à matrice époxyde. Application à la non linéarité électrique., Universtié Claude Bernard Lyon 1, 1997.

[28] Y.Y. Huang, E.M. Terentjev, Tailoring the electrical properties of carbon nanotube-polymer composites, Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 4062–4068. doi:10.1002/adfm.201000861.

[29] C.H. Liu, S.S. Fan, Nonlinear electrical conducting behavior of carbon nanotube networks in silicone elastomer, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 41905. doi:10.1063/1.2432283.

[30] P.C. Ramamurthy, A.M. Malshe, W.R. Harrell, R. V. Gregory, K. McGuire, A.M. Rao, Polyaniline/single-walled carbon nanotube composite electronic devices, Solid. State. Electron. 48 (2004) 2019–2024. doi:10.1016/j.sse.2004.05.051.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre V : Propriétés initiales et couplées des composites

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Table du Chapitre V | Propriétés initiales et couplées des composites

V.1 Introduction 223

V.2 Objectifs à atteindre 223

V.3 Propriétés initiales et non couplées 224

V.3.1 Caractérisation des propriétés électriques initiales 224

V.3.1.1 Mesures dans le volume 225

V.3.1.1.1 Montage expérimental 225

V.3.1.1.2 Résultats expérimentaux 227

V.3.1.2 Mesures de résistance surfacique 228

V.3.1.2.1 Montage expérimental 228

V.3.1.2.2 Résultats expérimentaux 229

V.3.2 Caractérisation des propriétés mécaniques 231

V.3.2.1 Méthode expérimentale 231

V.3.2.1.1 Montage expérimental 231

V.3.2.1.2 Calcul du module 232

V.3.2.2 Propriétés mécaniques de la matrice 233

V.3.2.2.1 Comportement mécanique type d'un silicone chargé 233

V.3.2.2.2 Comportement en traction du Sylgard 184 235

V.3.2.3 Propriétés mécaniques des composites 236

V.3.2.3.1 Composites à base de graphite 236

V.3.2.3.2 Composites à base de GNP 238

V.3.2.3.3 Composites à base de CNT 239

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

V.3.3 Discussion 241

V.4 Propriétés couplées 243

V.4.1 Mesures en surface 243

V.4.2 Mesures dans le volume 244

V.4.2.1 Conductivité dans l'épaisseur 245

V.4.2.1.1 Montage expérimental 245

V.4.2.1.2 Calcul de la conductivité dans l'épaisseur $\sigma \perp$ 246

V.4.2.1.3 Résultats expérimentaux 247

V.4.2.2 Conductivité dans le plan 249

V.4.2.2.1 Montage expérimental 249

V.4.2.2.2 Calcul de la conductivité dans le plan $\sigma //$ 250

V.4.2.2.3 Résultats expérimentaux 251

V.4.3 Discussion 253

V.5 Conclusion 255

V.6 Références 256

V.7 Annexes 258

V.7.1 Déformation à la rupture 258

V.7.2 Modules élastiques ou modules d'Young 259

V.7.3 Modules d'Young en fonction de l'orientation 260

V.7.4 Contrainte à la rupture en fonction de l'orientation 261

V.7.5 Contrainte à **50** % de déformation 262

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

V.1 Introduction

Ce cinquième et dernier chapitre est entièrement consacré aux caractérisations des propriétés électriques, mécaniques et propriétés couplées électro-mécaniques des composites de l'étude. Ces caractérisations, réalisées sur un panel de formulations, doivent permettre d'identifier une potentielle électrode déformable.

Le cahier des charges, fixé par le partenaire industriel, que doit respecter la future électrode déformable sera rappelé dans un premier temps. La partie expérimentale est ensuite divisée en deux volets. Le premier concerne les propriétés électriques dites initiales des composites (qui reprendra des résultats exposés au préalable aux Chapitres III et IV) et les propriétés mécaniques en traction de ces composites. Le second volet expérimental aborde les propriétés couplées des formulations retenues. Les techniques de mesures seront systématiquement détaillées et les résultats expérimentaux feront l'objet de discussions.

V.2 Objectifs à atteindre

Le cahier des charges déterminé par le partenaire industriel SBM Offshore du consortium ANR SEASEA prévoit une série de cibles à atteindre pour obtenir un matériau opérationnel en tant qu'électrode déformable pour un prototype de récupérateur houlomoteur du type du système S3 (p.17) [1]. Pour rappel, le principe de fonctionnement d'un tel système est basé sur la conversion directe en électricité de la déformation mécanique induite par les vagues sur une membrane en polymère électroactif (EAP). Les cibles portent dans un premier temps sur les propriétés électriques initiales *i.e.* sans contrainte mécanique d'une part, et les propriétés mécaniques d'autre part.

Les objectifs à atteindre pour les propriétés électriques et mécaniques étudiées séparément sont les suivants :

- une conductivité volumique DC $\sigma_{DC} \geq 10^{-3}\ S/m$;
- une densité de courant supportée $j \geq 60\ A/m^2$ pour un film d'épaisseur $e = 100\ \mu m$;
- une résistance surfacique $R_s \leq 5 \times 10^2\ \Omega/sq$;
- une déformation à la rupture $\varepsilon_{rupture} \geq 100\ \%$;
- un module d'Young $Y \sim 2\ MPa$.

Les propriétés couplées électro-mécaniques doivent dans un deuxième temps être caractérisées pour les formulations les plus prometteuses. L'objectif étant de conserver les propriétés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

électriques initiales constantes, ou au moins sans baisse significative, de 0 à 100 % de déformation. Les propriétés couplées en cyclage n'ont pas été étudiées au cours de ce travail.

La possibilité d'auto-réparation, évoquée au premier chapitre, du système tri-couches électrode/couche active/électrode et du système bi-couche électrode/couche active est également un point essentiel à vérifier. Ces caractérisations ont été réalisées par le partenaire académique G2Elab (laboratoire de Génie Electrique de Grenoble).

◆ ◆ ◆

NB : Le cahier des charges prévoit également un objectif d'épaisseur de film de 10 μm. Cependant, les composites silicones sont très sensibles à l'électrostaticité qui rend parfois impossible la manipulation de films très fins (enroulement successifs, collages qui conduisent à des déchirures lorsque l'on essaye de mettre à plat le film). Suite à de trop nombreuses complications, et parce que le procédé d'enduction permet de mettre en forme des films fins (e~30 μm) nous nous sommes limités à des films d'une épaisseur de 80 à 100 μm pour faciliter les manipulations.

V.3 Propriétés initiales et non couplées

V.3.1 Caractérisation des propriétés électriques initiales

Pour pouvoir mener une étude comparative sur les propriétés des composites, nous avons réduit le nombre de formulations étudiées. Les taux de charges conservés permettent d'évaluer à la fois les performances de composites peu conducteurs et de composites conducteurs. Les formulations choisies sont présentées dans le Tableau V.3.1. Pour chaque taux de charges (au choix parmi 2,1, 3,9, 10,9 ou 17,0 %vol) correspondent deux formulations « jumelles », l'une élaborée par la méthode mix (mélangeur planétaire), et l'autre élaborée par la méthode roll (mélangeur tri-cylindre). Suivant la nature de la charge et le taux de charges, un nouveau code couleur est adopté (composites à base de graphite en rouge, composites à base de GNP en bleu et composites à base de CNT en vert), et également détaillé dans le Tableau V.3.1.

Tableau V.3.1 – Matrice des formulations choisies pour l'étude comparative.

p (phr)	p (%vol)	Mix			Roll		
5	2,1			CNT			CNT
10	3,9	G	GNP	CNT	G	GNP	CNT
30	10,9	G	GNP		G	GNP	
50	17,0	G			G		

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Nous aborderons ici les propriétés électriques en régime continu (ou DC), de façon à être cohérent avec l'application visée. Pour ne pas alourdir l'écriture, le suffixe DC ne sera pas systématiquement utilisé.

V.3.1.1 Mesures dans le volume

V.3.1.1.1 Montage expérimental

Rappelons que les échantillons ($40 \times 40\ mm^2$) sont métallisés de part et d'autre avec un dépôt d'or de 30 mm de diamètre pour optimiser les contacts avec les contre-électrodes de mesure. Les paramètres de la métallisation sont détaillés dans le Chapitre III. L'aspect brillant du dépôt indique que l'épaisseur d'or déposée est supérieure à 30 nm. L'appareil utilisé pour réaliser les mesures est un SMU (*Source Measure Unit*) Keithley 237. Le système de mesure est complété par un montage comprenant un capteur de force, comme illustré sur la Figure V.3.1.



(a) (b)

Figure V.3.1 – Système de mesure de conductivité volumique, SMU Keithley 237 (a) et capteur de force (b).

Les contacts électriques du montage sont schématisés sur la Figure V.3.2. Le contact fixe sous l'échantillon est couplé au capteur de force tandis que le contact mobile du dessus permet d'appliquer une force via une vis et un ressort. La force appliquée, de 3 N, a été paramétrée de façon à maintenir le film échantillon entre les contre-électrodes sans le comprimer.

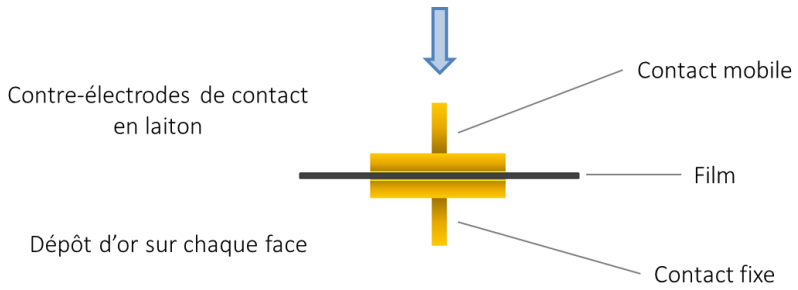


Figure V.3.2 – Schéma des contacts électriques.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Comme mentionné précédemment, pour chaque formulation trois échantillons sont caractérisés, afin d'évaluer la reproductibilité des mesures. Un recuit électrique d'au moins $40\ min$ est également respecté pour chaque échantillon.

L'unité de source mesure (SMU) Keithley 237 utilisée peut délivrer un courant de $100\ fA$ à $100\ mA$, et une tension de $100\ \mu V$ à $1\ 100\ V$. Pour un courant appliqué maximal de $100\ mA$, l'appareil peut mesurer une tension maximale de $110\ V$. Pour une tension maximale de $1\ 100\ V$, l'appareil peut mesurer un courant maximal de $10\ mA$.

◆ ◆ ◆

L'épaisseur des films est un élément essentiel pour convertir la résistance mesurée, via la pente des courbes courant-tension aux faibles champs électriques, en résistivité volumique. Nous avons utilisé une sonde à courant de Foucault Elcometer 456, connue notamment pour mesurer des revêtements comme les peintures sur les supports métalliques. Cette sonde peut effectuer des mesures de 0 à $1\ 500\ \mu m$, grâce à un étalonnage. Le protocole de mesures des films échantillons décollés de leur support téfloné est le suivant :

- Avant chaque série de mesures, la sonde doit être calibrée à l'aide de films étalons d'épaisseur connue, et qui doit être proche de l'épaisseur de l'objet à mesurer. La calibration est complète lorsque le zéro et la mesure de l'étalon sont corrects.
- Les films sont placés entre deux feuilles de papier d'impression, dont les épaisseurs ont été mesurées au préalable, avec la sonde Elcometer 456. Les feuilles d'impression ont l'avantage d'avoir une épaisseur très reproductible sur une grande surface. Elles sont également antistatiques, le risque de formation de plis sur les films est ainsi réduit.
- La sonde à courant de Foucault nécessite de poser l'objet à mesurer sur un support métallique. Nous avons utilisé une plaque métallique polie miroir pour nos mesures.
- Plusieurs points de mesures sont réalisés sur la totalité de la surface utilisable du film (20 à 30 suivant la taille de l'échantillon). L'épaisseur finale est une moyenne de ces différents points.

Nous considérons la mesure précise à $2\ \mu m$. La validité de notre méthode a été vérifiée à l'aide d'un palmer, qui ne nécessite pas de calibration, mais qui est bien moins pratique en termes de manipulation des films.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

V.3.1.1.2 Résultats expérimentaux

Les valeurs de conductivité de cette partie correspondent aux points des différentes courbes de percolation présentées au Chapitre III. Comme expliqué précédemment, la conductivité a été calculée grâce à la pente (loi d'Ohm) des premiers points des courbes courant-tension réalisées en régime de tension continu.

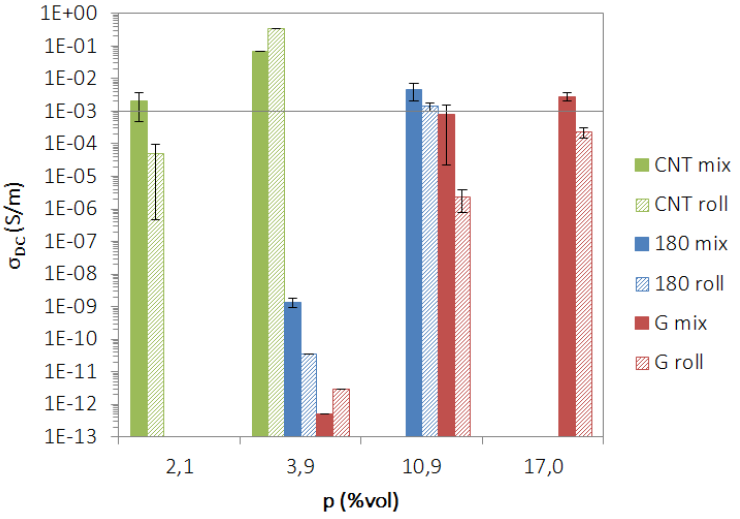


Figure V.3.3 – Comparaison des conductivités volumiques σ_{DC}.

Tableau V.3.2 – Tableau de valeurs des conductivités volumiques σ_{DC} (en S/m) des formulations retenues.

	G		GNP		CNT	
p ($\%vol$)	Mix	Roll	Mix	Roll	Mix	Roll
2,1					$\mathbf{2,1 \times 10^{-3}}$	$4{,}9 \times 10^{-5}$
3,9	$5{,}2 \times 10^{-13}$	$2{,}9 \times 10^{-12}$	$1{,}9 \times 10^{-9}$	$3{,}5 \times 10^{-11}$	$\mathbf{6,9 \times 10^{-2}}$	$\mathbf{3,5 \times 10^{-1}}$
10,9	$8{,}2 \times 10^{-4}$	$2{,}3 \times 10^{-6}$	$\mathbf{4,7 \times 10^{-3}}$	$\mathbf{1,4 \times 10^{-3}}$		
17,0	$\mathbf{2,8 \times 10^{-3}}$	$2{,}3 \times 10^{-4}$				

Sans surprise, les formulations dont le taux de charge ne dépasse pas le seuil de percolation n'atteignent pas la conductivité volumique attendue et présentent des conductivités très faibles, qui relèvent de matériaux isolants. C'est donc le cas pour les formulations à base de graphite et de GNP chargées à 3,9 $\%vol$. Les formulations conductrices qui atteignent et dépassent $10^{-3}\ S/m$ sont les suivantes : Sy184-G(50)-mix pour les formulations à base de graphite, Sy184-180(30)-mix/roll pour les formulations à base de GNP, Sy184-CNT(5)-mix et Sy184-CNT(10)-mix/roll pour les formulations à base de CNT. Notons que la formulation Sy184-G(50)-roll présente une conductivité $\sigma_{DC} = 2{,}3 \times 10^{-4}\ S/m$ proche de la cible.

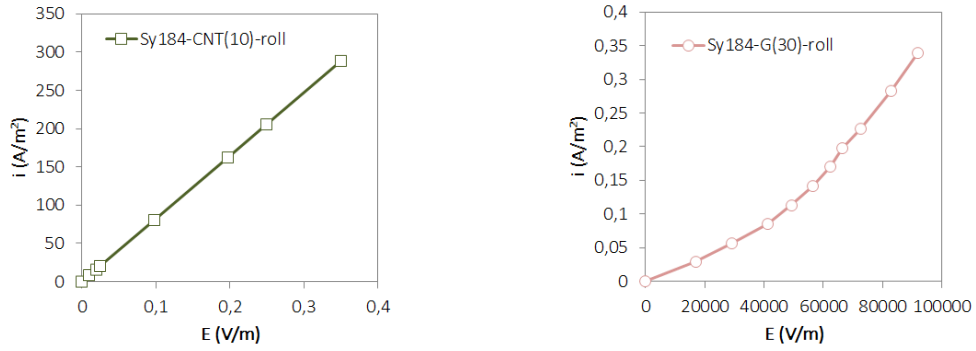
A l'exception des formulations Sy184-CNT(10) et Sy184-G(10), les formulations roll présentent une conductivité inférieure à celle de la formulation mix correspondante.

◆ ◆ ◆

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Un autre point du cahier des charges concerne la densité de courant minimale que doit pouvoir supporter l'électrode sans s'endommager. Ce paramètre peut également être évalué grâce aux courbes caractéristiques en courant-tension, sous réserve que l'appareil de mesure puisse délivrer une tension suffisante (ou un courant suffisant) pour explorer le comportement d'un échantillon à fort champs électriques (ou fortes densités de courant). Suivant l'ordre de grandeur de la conductivité de l'échantillon, il n'a pas toujours été possible de mesurer des densités de courant qui atteignent ou dépassent 60 A/m^2 pour un échantillon de 100 μm d'épaisseur. Les valeurs de densité de courant discutées plus loin correspondent donc à la valeur de densité de courant maximale mesurée, qui peut être bien moins élevée que la densité de courant maximale effectivement supportée par l'échantillon.

Rappelons que deux types de courbes courant-tension ont été observés, linéaire et non linéaire, comme exposé au Chapitre IV. Le premier suit la loi d'Ohm, pour laquelle il existe une relation de linéarité entre le champ électrique et la densité de courant (Figure V.3.4 (a)). Autrement dit, la conductivité d'un tel matériau est indépendante du champ (ou de la densité de courant). Le second comportement non linéaire, qui est thermiquement activé, entraine une augmentation de la conductivité en fonction du champ (ou de la densité de courant), comme illustré sur la Figure V.3.4 (b).



(a) (b)

Figure V.3.4 – Courbes courant-tension caractéristiques d'un comportement linéaire (a) et non linéaire (b).

V.3.1.2 Mesures de résistance surfacique

V.3.1.2.1 Montage expérimental

Les mesures de résistance surfacique ont été réalisées à l'aide du même appareil (SMU Keithley 237) que les mesures en volume. La tension est appliquée à la surface de l'échantillon à l'aide d'une électrode centrale et d'une contre-électrode concentrique (ou anneau de garde), comme illustré sur la Figure V.3.5 (a). Pour réduire l'impédance de contact entre l'échantillon

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

et les contre-électrodes de mesures, une métallisation à l'or par pulvérisation est déposée dans les dimensions correspondantes. La surface ainsi soumise au champ électrique est un anneau, bien visible sur la photographie en Figure V.3.5 (b), là où il n'y a pas de métallisation.

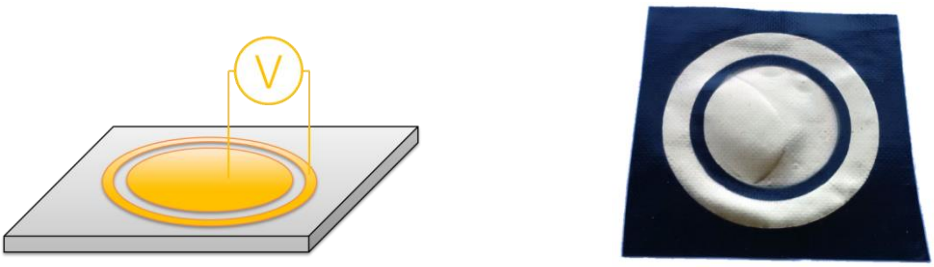


Figure V.3.5 – Schéma de la configuration des mesures de résistance surfacique (a) et photographie d'un échantillon métallisé (b).

De la même façon que pour la mesure de conductivité volumique, des courbes courant-tension ont été réalisées pour calculer la résistance surfacique. Les mesures aux plus faibles tensions permettent d'appliquer la loi d'Ohm et de convertir la résistance R (en Ω), calculée grâce à la pente des courbes courant-tension, en résistance surfacique R_S (en Ω/sq) avec l'équation suivante :

$$R_S = \frac{P}{g} R \qquad \text{V.3.1}$$

Où $P = \pi D_0$ est le périmètre moyen de l'anneau, $D_0 = 28\,mm$ est le diamètre moyen de l'anneau et $g = 4\,mm$ est la largeur de l'anneau, comme illustré sur la Figure V.3.6.

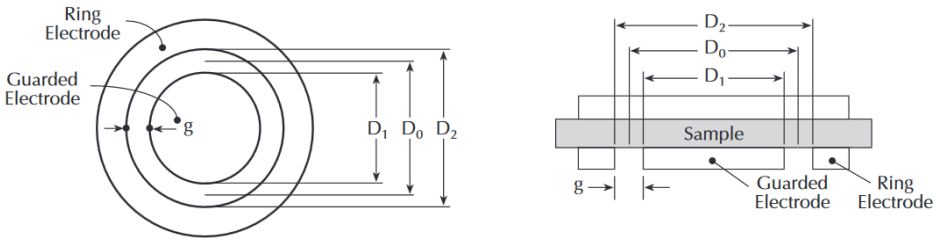


Figure V.3.6 – Schémas et dimensions des électrodes pour les mesures de résistance surfacique [2].

V.3.1.2.2 Résultats expérimentaux

Les valeurs de résistance surfacique, présentées sur la Figure V.3.7, sont cohérentes avec les valeurs de conductivités volumiques lorsque l'on compare les formulations entre elles. Ceci semble indiquer que les propriétés de surface sont représentatives des propriétés du volume. Les formulations qui respectent le cahier des charges ($R_s \leq 10^5\ \Omega/sq$) sont les suivantes : Sy184-G(30)-mix et Sy184-G(50)-mix/roll pour les formulations à base de graphite,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Sy184-180(30)-mix/roll pour les formulations à base de GNP, et Sy184-CNT(5)-mix, Sy184-CNT(10)-mix/roll pour les formulations à base de CNT.

De même que pour la conductivité volumique, les propriétés de surface sont inférieures pour les formulations roll que pour les formulations mix « jumelles », à l'exception des Sy184-CNT(10).

Une seule formulation respecte le cahier des charges (Sy184-CNT(10)-roll). Cependant, d'autres formulations sont proches de la cible fixée, et repérées en gras dans le Tableau V.3.3.

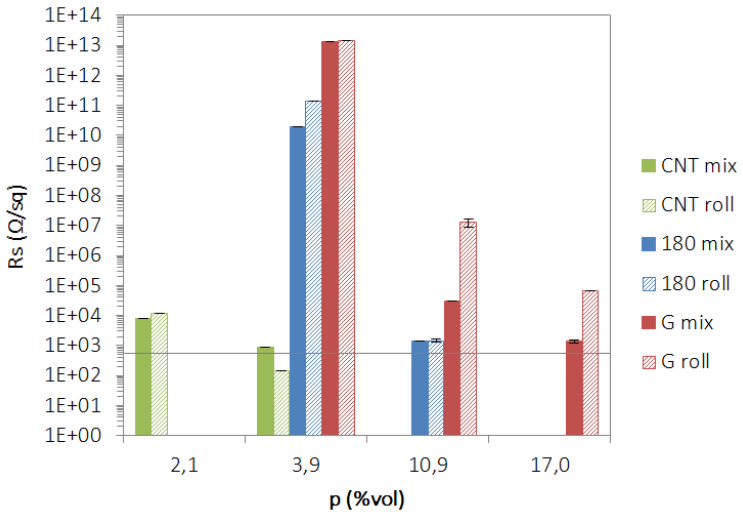


Figure V.3.7 – Comparaison des résistances surfacique R_S des formulations retenues.

Tableau V.3.3 – Tableau de valeurs des résistances surfaciques R_s (en Ω/sq) des formulations retenues.

	G		GNP		CNT	
p $(\%vol)$	Mix	Roll	Mix	Roll	Mix	Roll
2,1					$8{,}1 \times 10^{3}$	$1{,}2 \times 10^{4}$
3,9	$1{,}3 \times 10^{13}$	$1{,}5 \times 10^{13}$	$1{,}9 \times 10^{10}$	$1{,}4 \times 10^{11}$	$\mathbf{8{,}9 \times 10^{2}}$	$\mathbf{1{,}4 \times 10^{2}}$
10,9	$3{,}1 \times 10^{4}$	$1{,}6 \times 10^{7}$	$\mathbf{1{,}5 \times 10^{3}}$	$\mathbf{1{,}6 \times 10^{3}}$		
17,0	$\mathbf{1{,}4 \times 10^{3}}$	$6{,}6 \times 10^{4}$				

◆ ◆ ◆

La taille nécessaire pour les mesures de résistance surfacique n'a pas permis de tripler toutes les mesures, faute de matière. Il est donc difficile d'estimer la dispersion des valeurs obtenues pour ces mesures.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

V.3.2 Caractérisation des propriétés mécaniques

V.3.2.1 Méthode expérimentale

V.3.2.1.1 Montage expérimental

Pour évaluer les propriétés mécaniques de la matrice seule et des composites, des tests de traction simple jusqu'à la rupture ont été réalisés sur un appareil de traction MTS 2/M équipé d'un capteur de force de 10 N, à une vitesse d'étirement de 10 mm/min. Les éprouvettes, de forme rectangulaire comme indiqué sur la Figure V.3.8 (a), ont été découpées dans les films échantillons à l'aide d'une paire de ciseaux de précision dédiée. Trois éprouvettes longitudinales et trois éprouvettes transversales (L et T sur la Figure V.3.8 (b)), pour un total de 6 éprouvettes, ont été testées pour chacune des formulations mises en forme par enduction. Les éprouvettes issues des formulations mises en forme par pressage n'ont pas fait l'objet d'une différenciation d'orientation.

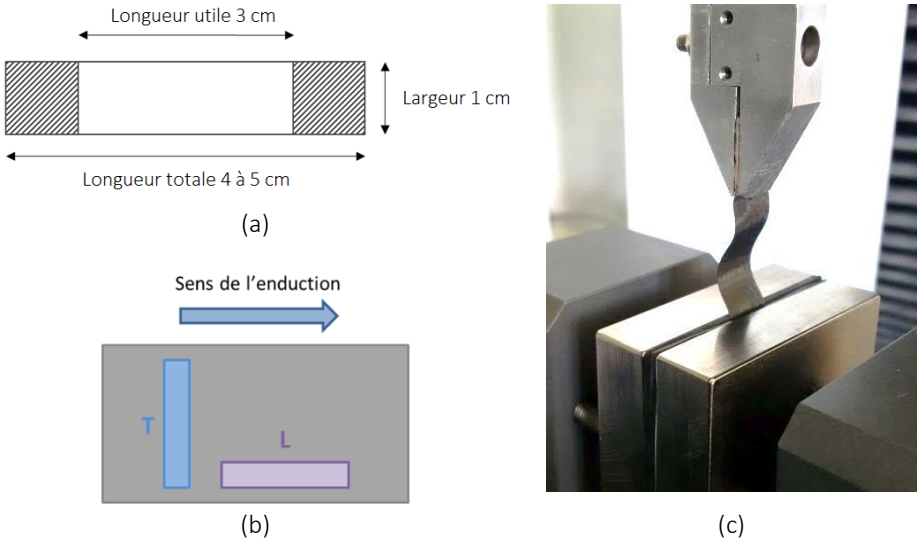


Figure V.3.8 – Dimensions d'une éprouvette de traction rectangulaire (a). Schéma d'orientation des éprouvettes (b). Photographie d'un échantillon et de sa déformation résiduelle suite à un test de traction (c).

Le capteur de force 10 N nécessite que le mors mobile (en haut) soit léger, ce qui explique l'asymétrie des mors, illustrée sur la photographie de la Figure V.3.8 (c). Pour éviter le glissement des éprouvettes entre les mors, des petits patins en papier de verre ont été ajoutés aux surfaces internes des mors, et les extrémités des éprouvettes (placées dans les mors) recouvertes de ruban adhésif pour augmenter l'épaisseur.

Dans cette configuration, le déplacement de la traverse est directement égal à l'allongement de l'éprouvette.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

◆ ◆ ◆

Les normes comme l'ISO R527 ou l'ASTM D 638 recommandent, dans le cas de films fins élastomères, l'utilisation d'éprouvettes en forme d'haltère avec un système de suivi de la déformation dans la zone centrale (extensomètre ou corrélation d'images numériques). Nous avons donc réalisé, avec l'aide du laboratoire partenaire LaMCoS, des mesures de traction uniaxiale sur des éprouvettes de Sy184 de type H3, dont la forme et les dimensions sont données sur la Figure V.3.9 et le Tableau V.3.4.

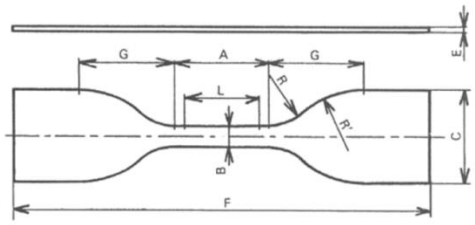


Figure V.3.9 – Schéma d'une éprouvette de traction de type H (ISO R527).

Tableau V.3.4 – Tableau des dimensions d'une éprouvette de type H3 en millimètres.

L	A	B	E	F	C	G	R	R'
10	$17 \pm 0{,}5$	$4 \pm 0{,}1$	1,5 à 3	50 ± 2	$8{,}5 \pm 1$	$8{,}5 \pm 0{,}1$	$7{,}5 \pm 0{,}3$	$10 \pm 0{,}3$

La comparaison entre les courbes de traction d'une éprouvette H3 recouverte d'un mouchetis d'encre noire, d'une éprouvette rectangulaire également recouverte d'un mouchetis et d'une éprouvette rectangulaire simple (pour laquelle l'élongation est égale au déplacement de la traverse) a été réalisée.

Il en ressort que les courbes de tractions sont très proches les unes des autres, surtout aux faibles déformations. Nous avons donc choisi de réaliser l'ensemble des caractérisations mécaniques sur des éprouvettes rectangulaires, en utilisant le déplacement de la traverse, plutôt qu'avec des éprouvettes en forme d'haltère et corrélation d'images numériques, pour lesquels les tests sont plus contraignants à mettre en place.

V.3.2.1.2 Calcul du module

Pour un matériau élastomère, comme le silicone, la loi de Hooke n'est pas applicable. Aussi, la loi d'élasticité caoutchoutique est préférable pour calculer un module élastique, synonyme ici du module d'Young Y (exprimé en MPa) pour ces travaux. Pour de petites déformations (ici moins de 5 %) et à l'état caoutchoutique, *i.e.* pour une température $T = Tg + 50\ °C$ nettement supérieure à la température de transition vitreuse Tg, le module élastique est défini par :

$$Y = 3\frac{\rho_v RT}{M_c} \qquad \text{V.3.2}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Avec ρ_v la masse volumique de l'élastomère (en g/cm^3), M_c la masse moyenne entre nœuds de réticulation (en g/mol), $R = 8{,}31\ J/K.mol$ la constante des gaz parfaits et $T \gg T_g$ (en K) la température.

Or, la contrainte τ (en MPa) aux faibles déformations est définie comme suit :

$$\tau = \frac{\rho_v RT(\lambda - \lambda^{-2})}{M_c} \qquad \text{V.3.3}$$

Avec λ le coefficient d'extension tel que :

$$\lambda = \frac{L_\varepsilon}{L_0} \qquad \text{V.3.4}$$

L_0 et L_ε sont respectivement la longueur initiale et la longueur sous étirement de l'éprouvette.

D'où l'expression du module d'Young Y en fonction de la contrainte τ et du coefficient d'extension λ :

$$Y = 3\frac{\tau}{(\lambda - \lambda^{-2})} \qquad \text{V.3.5}$$

Pour calculer le module d'Young et comparer aux petites déformations l'allure des courbes de traction, il convient donc de tracer $\tau = f(\lambda - \lambda^{-2})$. Mais pour analyser le comportement à la rupture des matériaux, les courbes de la contrainte en fonction de la déformation vraie $\tau = f(\varepsilon)$ seront également présentées.

V.3.2.2 Propriétés mécaniques de la matrice

V.3.2.2.1 Comportement mécanique type d'un silicone chargé

Le comportement mécanique en traction des élastomères silicones les plus courants a été récemment décrit par Stricher *et al*. La Figure V.3.10 (a), tirée de son étude présente l'allure typique d'une courbe contrainte-déformation obtenue pour un test de traction uniaxiale sur ces matériaux, renforcés par des charges et notamment de la silice. Généralement, la courbe de traction se compose de trois zones, délimitées par des inflexions ou changements de pente : la première pour laquelle le module (ou l'augmentation de la contrainte en fonction de la déformation) diminue, la deuxième pour laquelle le module reste constant et enfin la troisième pour laquelle le module augmente jusqu'à la rupture [3]. Les mécanismes sous-jacents sont présentés ci-après.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

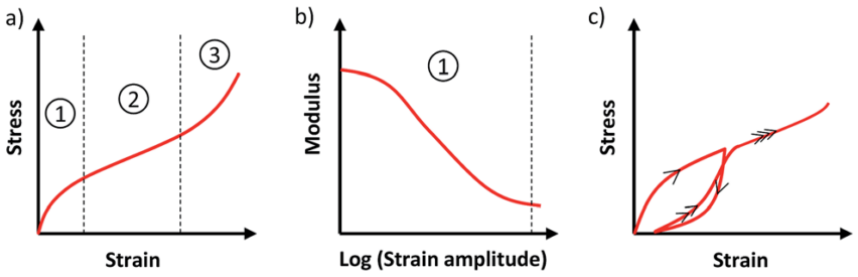


Figure V.3.10 – Courbe contrainte-déformation typique d'un silicone renforcé (a). Evolution du module associée à la partie 1, caractéristique de l'effet Payne (b). Représentation de l'effet Mullins (c) [3].

- Petites déformations : module et effet Payne

La cohésion d'un silicone renforcé est due d'une part à des interactions chimiques (nœuds de réticulation), et d'autre part à des interactions physiques (enchevêtrement des chaînes de la matrice, interactions charge-matrice). Le degré de renforcement d'une charge est déterminé par la structure de la charge (agrégats, agglomérats), sa surface spécifique et son activité chimique de surface. En effet, plus la surface spécifique d'une charge est grande, plus la charge est renforçante. De plus, l'activité chimique de surface d'une charge (énergie de surface, modifications chimiques) détermine la force des interactions charge-charge et des interactions charge-matrice. Le module élastique peut être défini comme le couplage viscoélastique de la matrice avec la structure (plus ou moins complexe) de la charge [4]. De ce fait, la valeur du module est directement liée à l'enchevêtrement des chaînes, à la densité de réticulation et à la nature de la charge renforçante, le tout à une température donnée.

La diminution du module en traction pour de faibles déformations, illustrée sur la Figure V.3.10 (b), est communément appelée effet Payne. Ce phénomène est relatif à l'altération du réseau physique des charges renforçantes [5,6]. Les interactions charge-charge, mais également les interactions charge-matrice-charge peuvent être à l'origine de ce réseau. Son altération peut être due à la désagglomération des charges, à la rupture d'un réseau percolant de charges, à des mécanismes mis en jeu à l'interface charge-matrice ou encore à des mécanismes de libération de matrice occluse [4]. L'effet Payne est considéré comme étant réversible.

- Grandes déformations et effet Mullins

Pour de grandes déformations, le réseau physique de charges est totalement rompu et les chaînes de polymère s'étirent entre les nœuds de réticulation et les différents points d'ancrages (charge-matrice, ou encore matrice-matrice liée). Les régions appauvries en charges sont les principales zones à être déformées, ce qui augmente la contrainte localement. Une réorganisation des charges sous l'effet de la traction est également possible.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

L'effet Mullins est une combinaison d'extension et de rupture de chaînes, ainsi que de destruction d'interactions charge-matrice-charge, qui conduit à une déformation rémanente [7,8], comme illustré sur la Figure V.3.10 (c).

- Rupture

La rupture du matériau est consécutive aux différents endommagements subis, à savoir [4,9] : la destruction du réseau de charges ; la rupture de chaînes à leur limite d'extensibilité ; la décohésion entre la matrice et les charges (dans le cadre d'une faible cohésion charge-matrice) [10] ; la création de cavités dans la matrice au voisinage des charges (dans le cadre d'une forte cohésion charge-matrice) [11] et enfin, l'amorce et la propagation de fissures.

V.3.2.2.2 Comportement en traction du Sylgard 184

Les propriétés mécaniques du Sylgard 184 ont été étudiées par Jonhtson *et al* [12]. L'étude présente notamment l'influence de la température de réticulation sur les propriétés mécaniques, comme résumé dans le Tableau V.3.5. Bien que les auteurs aient réalisé les mesures sur des éprouvettes de $200\ \mu m$ et à une vitesse de $254\ mm/min$, les valeurs de déformation à la rupture et de module observées pour une réticulation à 100 °C sont très proches de nos résultats obtenus pour une réticulation à $110\ °C$, et pour une vitesse d'étirement plus faible. Seule la contrainte à la rupture est plus élevée, ce qui s'explique par la différence d'épaisseurs entre les éprouvettes. En effet, l'étude de Liu *et al* suggère qu'en dessous de $200\ \mu m$ les propriétés dépendent de l'épaisseur –et plus particulièrement la contrainte à la rupture, qui augmente lorsque l'épaisseur de l'éprouvette diminue [13].

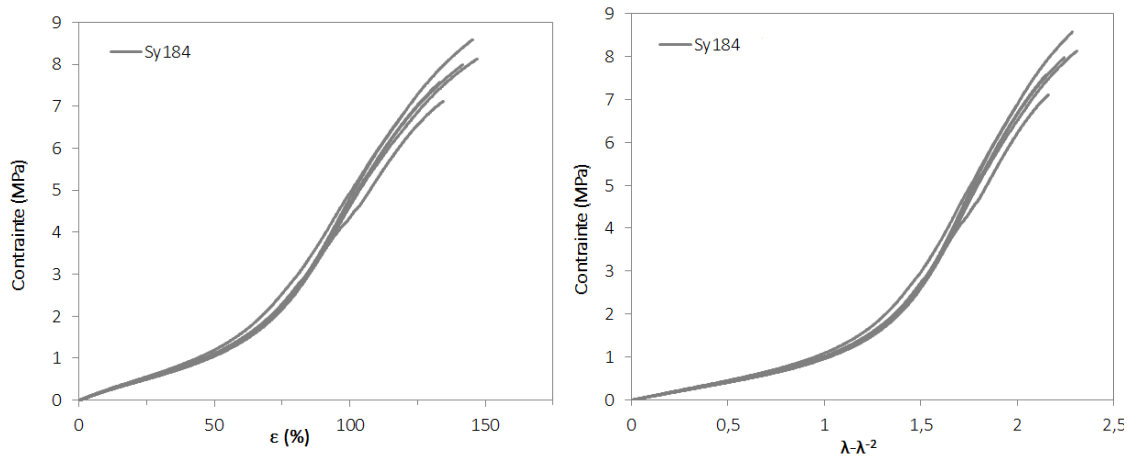
Tableau V.3.5 – Tableau des propriétés mécaniques du Sylgard 184 suivant la température de réticulation [12]. La dernière ligne présente les propriétés obtenues dans le cadre de notre étude.

Température de réticulation ($°C$)	Déformation à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)
25	166	1,3	5,1
100	120	2,1	6,3
125	104	2,5	7,7
150	100	2,6	5,2
200	80	3,0	3,5
110	**137**	**2,2**	**7,6**

Plus la température de réticulation est élevée, plus le module d'Young est élevé, alors que la déformation à la rupture diminue. En somme, cette étude confirme l'influence de la densité de réticulation sur les propriétés en traction d'un élastomère. A température ambiante, la réticulation est moins complète que lorsqu'elle est réalisée à plus haute température, le réseau est donc moins dense. Il est de plus susceptible d'évoluer dans le temps. Lorsque la réticulation

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

est réalisée à des températures élevées, à partir de 150 °C, le risque est de débuter la dégradation thermique, comme l'indiquent les thermogrammes ATG présentés au Chapitre II. La température de réticulation de 110 °C, choisie pour cette étude, permet donc d'assurer une réticulation complète et de préserver le réseau d'une dégradation thermique prématurée.



(a) (b)

Figure V.3.11 – Courbes de la contrainte mécanique en fonction de la déformation (a) et en fonction de $\lambda - \lambda^{-2}$ (b) de la matrice seule.

La Figure V.3.11 présente les courbes de traction à la rupture de la matrice seule. Le Sylgard 184 ne présente pas de propriétés mécaniques élevées en termes d'allongement à la rupture. En effet, la déformation à la rupture maximale obtenue pour une réticulation à température ambiante ne dépasse pas 200 %, déformation souvent atteinte pour d'autres grades commerciaux. Pour une réticulation réalisée à 110 °C, la déformation à la rupture est de 137 % en moyenne. La principale explication de ses « faibles » performances réside dans le renforcement du Sy184 qui n'est pas effectué par de la silice fumée, mais avec de la résine silicone MQ, comme mentionné au précédemment Chapitre II.

Le cahier des charges indique que l'électrode doit pouvoir se déformer au minimum de 100 %, pour une application entre 40 et 80 % de déformation. Il va sans dire que l'ajout de particules carbonées va probablement réduire la déformation à rupture du composite, qui sera alors inférieure à 137 %, et augmenter le module d'Young. L'étude des propriétés mécaniques des composites est ainsi discriminante pour choisir les formulations les plus optimales.

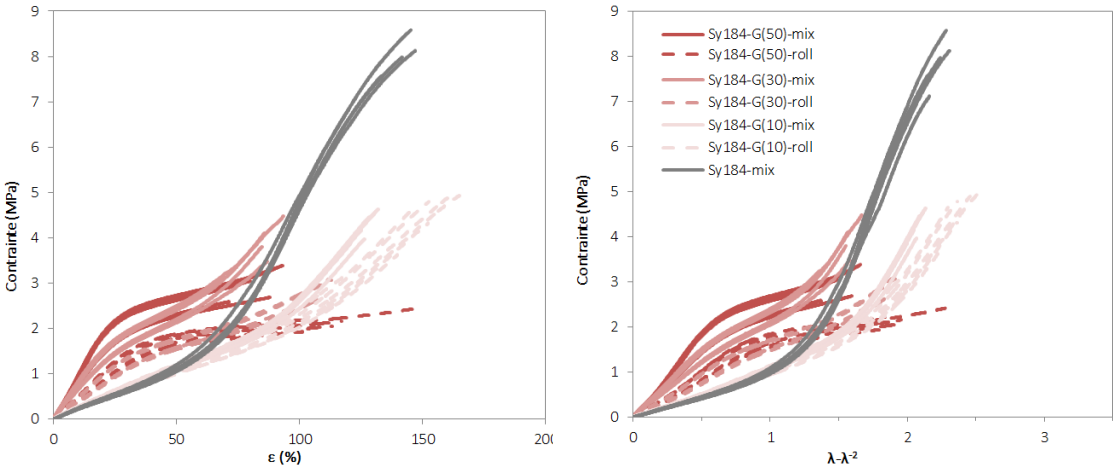
V.3.2.3 Propriétés mécaniques des composites

V.3.2.3.1 Composites à base de graphite

Les courbes de contrainte-déformation des différentes formulations à base de graphite (en dégradé de rouge) sont comparées aux courbes de la matrice seule (en gris) sur la Figure V.3.12.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Les valeurs d'allongement à la rupture, de module et de contraintes (à 50 % de déformation et à la rupture) sont reportées dans le Tableau V.3.6.



(a) (b)

Figure V.3.12 – Courbes de la contrainte mécanique en fonction de la déformation (a) et en fonction de $\lambda - \lambda^{-2}$ (b) des formulations retenues à base de graphite.

Tableau V.3.6 – Tableau de valeurs correspondant aux courbes contrainte-déformation des formulations à base de graphite.

	$\varepsilon_{rupture}$ (%)	$Y\ (MPa)$	$\tau_{50}\ (MPa)$	$\tau_{rupture}\ (MPa)$
Sy184	137	2,2	1,0	7,6
Sy184-G(10)-mix	127	2,9	1,0	4,3
Sy184-G(10)-roll	152	2,8	1,0	4,5
Sy184-G(30)-mix	83	8,4	2,2	3,8
Sy184-G(30)-roll	101	4,7	1,5	2,8
Sy184-G(50)-mix	84	8,8	2,3	2,9
Sy184-G(50)-roll	116	4,7	1,6	2,2

A partir de 10,9 $\%vol$, l'effet renforçant du graphite est bien visible : une augmentation de la contrainte de 0 à 25 % de déformation est observée, puis la contrainte augmente peu jusqu'à la rupture (baisse du module, puis module constant). L'amplification de l'effet Payne est ainsi due au réseau percolant des particules de graphite, en effet la percolation électrique est dépassée, ce qui suppose que la percolation géométrique est également atteinte. La diminution de la déformation à la rupture est due aux forts taux de charges, qui induit un grand nombre de défauts.

Pour un taux de charges de 3,9 $\%vol$, qui correspond au seuil de percolation électrique, le module est du même ordre de grandeur que celui de la matrice seule. L'effet renforçant est visible sur la formulation roll dont la déformation à la rupture est augmentée à 152 %.

Notons que pour un même taux de charges de graphite, la déformation à la rupture est plus élevée pour les formulations mélangées avec la méthode roll (mélangeur tri-cylindre) plutôt qu'avec la méthode mix (mélangeur planétaire). En effet, sous l'effet de grandes déformations,

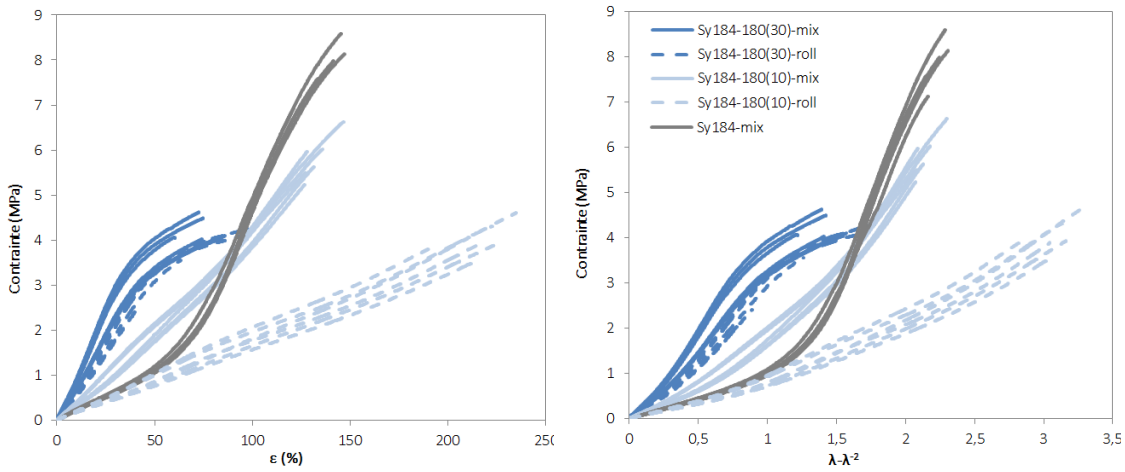
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

de fortes concentrations de contrainte apparaissent autour des agglomérats de graphite les plus gros. Ces agglomérats sont effectivement présents avec la méthode mix.

L'effet de l'orientation des charges (voir annexe V.7.3 et V.7.4) dans le sens de l'enduction se devine pour les formulations Sy184-G(50)-mix (deux faisceaux de courbes), sur les valeurs du module ($9{,}4\ MPa$ pour les L contre $8{,}3\ MPa$ pour les T) et de déformation à la rupture ($3{,}3\ MPa$ pour les L contre $2{,}7\ MPa$ pour les T). Les courbes associées aux éprouvettes L (dans le sens de l'enduction) sont ainsi au-dessus des courbes associées aux éprouvettes T (perpendiculaires au sens de l'enduction). L'effet d'orientation n'est pas visible sur les formulations chargées à $10\ phr$, et non significatif pour les formulations chargées à $30\ phr$ ainsi que pour la formulation Sy184-G(50)-roll.

V.3.2.3.2 Composites à base de GNP

Les courbes de contrainte-déformation des différentes formulations à base de GNP (en dégradé de bleu) sont comparées aux courbes de la matrice seule (en gris) sur la Figure V.3.13. Les valeurs d'allongement à la rupture, de module et de contraintes (à 50 % de déformation et à la rupture) sont reportées dans le Tableau V.3.7.



(a) (b)

Figure V.3.13 – Courbes de la contrainte mécanique en fonction de la déformation (a) et en fonction de $\lambda - \lambda^{-2}$ (b) des formulations retenues à base de GNP.

Tableau V.3.7 – Tableau de valeurs correspondant aux courbes contrainte-déformation des formulations à base de GNP.

	$\varepsilon_{rupture}$ (%)	$Y\ (MPa)$	$\tau_{50}\ (MPa)$	$\tau_{rupture}\ (MPa)$
Sy184	137	2,2	1,0	7,6
Sy184-180(10)-mix	132	3,4	1,8	5,8
Sy184-180(10)-roll	217	2,0	0,8	4,0
Sy184-180(30)-mix	76	7,8	3,3	4,2
Sy184-180(30)-roll	84	5,9	2,8	3,9

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

A 10,9 $\%vol$, la percolation électrique (et donc la percolation physique) est déjà atteinte (p_c~5,8 $\%vol$). Une augmentation du module par rapport à la matrice seule est donc observée, grâce au réseau percolant de GNP. De plus, la structure en feuillets plus fine des particules de GNP amplifie l'effet Payne par rapport au graphite. La destruction du réseau de charges s'opère aux alentours de 50 % de déformation. Le fort taux de charges induit une diminution de l'élongation à la rupture, à 76 et 84 % pour les formulations mix et roll respectivement. Comme pour les formulations chargées en graphite, la déformation à la rupture des formulations roll est plus élevée que pour les formulations mix.

L'effet de l'orientation des éprouvettes (voir annexe V.7.3 et V.7.4) se devine pour la formulation Sy184-180(30)-mix sur la contrainte (deux faisceaux de courbes) sans avoir d'impact sur l'allongement à la rupture. Les courbes associées aux éprouvettes L (dans le sens de l'enduction) sont au-dessus des courbes associées aux éprouvettes T (perpendiculaires au sens de l'enduction). Les courbes de tractions des éprouvettes T et de l'ensemble des éprouvettes Sy184-180(30)-roll se superposent. L'effet d'orientation n'est pas significatif sur les formulations chargées à 10 phr de GNP.

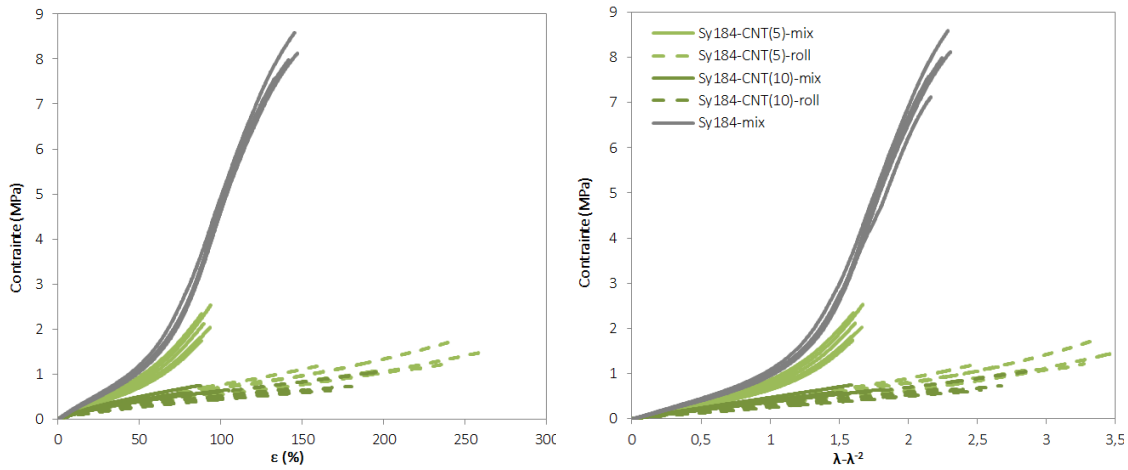
Le module de la formulation Sy184-180(10)-roll est légèrement plus faible (2,0 MPa) que celui de la matrice seule. Cette formulation présente également une élongation à la rupture significativement supérieure à la matrice seule et à sa formulation jumelle mix (217 % de déformation à la rupture).

V.3.2.3.3 Composites à base de CNT

Les courbes de contrainte-déformation des différentes formulations à base de CNT (en dégradé de vert) sont comparées aux courbes de la matrice seule (en gris) sur la Figure V.3.14. Les valeurs d'allongement à la rupture, de module et de contraintes (à 50 % de déformation et à la rupture) sont reportées dans le Tableau V.3.8.

Les quatre formulations chargées en CNT (à 5 et 10 phr) présentent un module plus faible que la matrice seule. La baisse du module peut s'expliquer par le fait que la présence du réseau de CNT gêne la réticulation de la matrice [14,15], entrainant une baisse de la densité des nœuds de réticulation. Cette hypothèse aurait pu être vérifiée par des mesures de gonflement. La baisse du module est cependant un élément avantageux pour l'application visée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés



(a) (b)

Figure V.3.14 – Courbes de la contrainte mécanique en fonction de la déformation (a) et en fonction de $\lambda - \lambda^{-2}$ (b) des formulations retenues à base de CNT.

Tableau V.3.8 – Tableau de valeurs correspondant aux courbes contrainte-déformation des formulations à base de CNT.

	$\varepsilon_{rupture}$ (%)	$Y\ (MPa)$	$\tau_{50}\ (MPa)$	$\tau_{rupture}\ (MPa)$
Sy184	137	2,2	1,0	7,6
Sy184-CNT(5)-mix	90	2,0	0,7	2,1
Sy184-CNT(5)-roll	**203**	**1,0**	**0,4**	**1,4**
Sy184-CNT(10)-mix	79	1,4	0,4	0,6
Sy184-CNT(10)-roll	155	1,1	0,3	0,7

Les formulations mix, chargées à 2,1 et 3,9 $\%vol$ présentent une déformation à la rupture plus faible que celle de la matrice, respectivement de 90 et 79 %. Encore une fois, la méthode de mélange est responsable de la présence d'agglomérats et d'amas de taille importante qui induisent des concentrations de contraintes importantes et diminuent la déformation à la rupture. A l'inverse, les formulations roll présentent un allongement à la rupture amélioré. Le rôle en tant que nœuds physiques des CNT lorsqu'ils sont mieux dispersés, prend le pas sur les défauts induits sous l'effet de la déformation.

L'allure générale des courbes de traction de la formulation Sy184-CNT(5)-mix se démarque des autres formulations à base de CNT en terme de valeurs de contrainte. La différence avec l'allure des courbes de traction de la formulation Sy184-CNT(10)-mix s'explique certainement par la différence d'épaisseur entre les éprouvettes (260 μm pour le Sy184-CNT(10)-mix contre 109 μm pour Sy184-CNT(5)-mix) qui semble plus significative lorsque la matrice est chargée avec de gros agglomérats/amas. En effet, seule la formulation Sy184-CNT(5)-mix a été mise en forme par enduction parmi les formulations à base de CNT, d'où une plus faible épaisseur du film échantillon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Le meilleur compromis entre module d'Young et déformation à la rupture est obtenu pour la formulation Sy184-CNT(5)-roll, qui présente un module de 1,1 MPa et une déformation à la rupture de 203 %.

V.3.3 Discussion

La Figure V.3.15 présente un graphique en étoile comparatif des propriétés initiales électriques et mécaniques des composites de l'étude, en regard avec les propriétés initiales d'une électrode idéale. Chaque axe représente une cible du cahier des charges ou propriétés jugées intéressantes à comparer, à savoir : la conductivité volumique, la résistance surfacique et la densité de courant supportée, ainsi que le module, la déformation à la rupture et la contrainte à 50 % de déformation. Pour concevoir le graphique en étoile présenté sur la Figure V.3.15, il a fallu définir une échelle commune pour les différentes grandeurs. Ainsi, les grandeurs dont les valeurs couvrent plusieurs décades (conductivité et résistance surfacique), ont été converties en logarithmes népériens pour obtenir une échelle linéaire. La valeur recherchée *i.e.* celle du cahier des charges, a ensuite été soustraite à chaque mesure. Les écarts négatifs montrent alors que la cible n'est pas atteinte tandis que les écarts positifs montrent qu'elle a été dépassée. De façon à définir une unique échelle pour les différentes grandeurs, un coefficient correctif a pu être appliqué. Afin de faciliter la lecture sur le graphique final, les cibles ont été placées à 5 sur une échelle de 0 à 10. Les valeurs de référence, placées à 5 sur l'échelle de 0 à 10, forment un hexagone régulier (en orange). Lorsqu'une grandeur est inférieure à 5, la cible n'est pas atteinte tandis que lorsqu'elle est supérieure à 5, la cible a été dépassée.

Bien que la contrainte à 50 % de déformation ne soit pas précisée dans le cahier des charges de SBM Offshore, cette grandeur permet de compléter et de nuancer les valeurs de modules élastiques mesurées. En effet, le cycle de conversion énergétique sera compris entre 40 et 80 % de déformation. La couche active DE (élastomère diélectrique), dans un système simple où elle correspond exactement à la matrice seule Sy184, doit pouvoir se déformer sans être contrainte mécaniquement. Ainsi, une valeur de la contrainte dans cette plage de déformation permet d'identifier les composites qui induiraient une contrainte mécanique forte ou non. A 50 % de déformation, la contrainte de la matrice seule est de 1,5 MPa, l'électrode idéale ne doit donc pas dépasser cette valeur.

Pour évaluer la densité de courant supportée, nous avons en réalité indiqué la valeur maximale de la densité de courant mesurée pour chaque formulation. Il se peut donc que cette mesure ne décrive pas à leur avantage certaines formulations, notamment les Sy184-G(50)-mix/roll et le

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Sy184-180(30)-mix qui, sachant leur conductivité et leur résistance surfacique satisfaisantes, doivent certainement supporter 60 A/cm^2 pour 100 μm d'épaisseur.

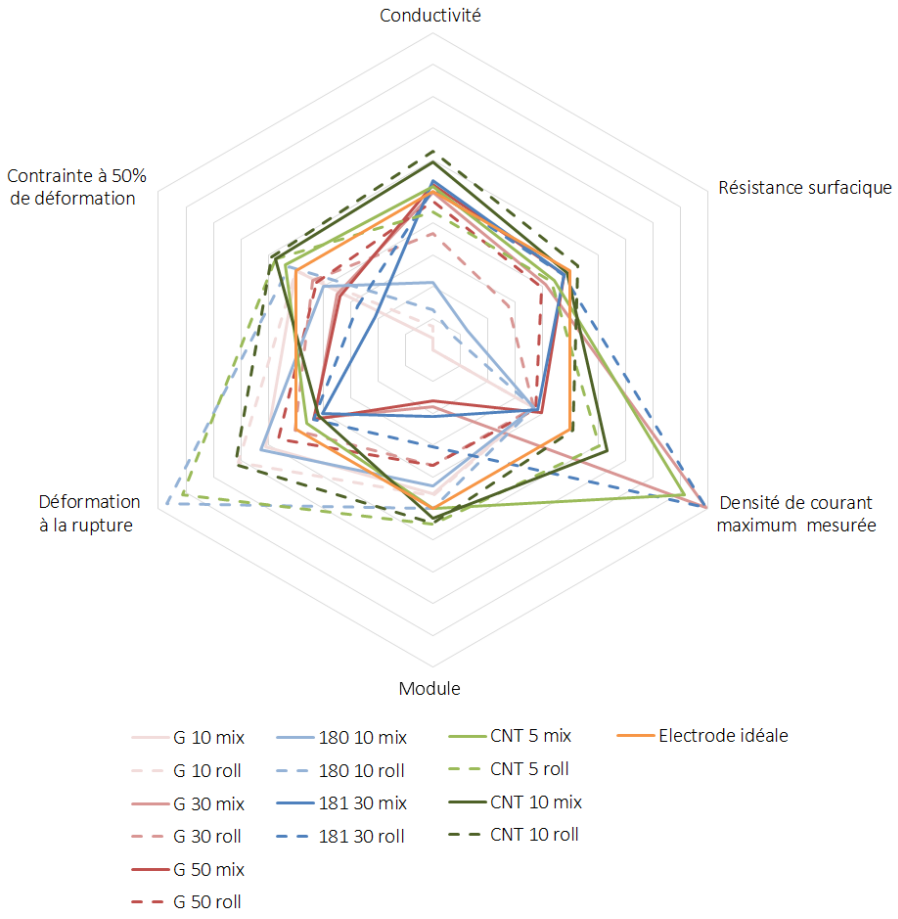


Figure V.3.15 – Graphique comparatif des propriétés initiales électriques et mécaniques des composites de l'étude.

La lecture du graphique nous indique que les formulations qui n'ont pas atteint le seuil de percolation (Sy184-G(10)-mix/roll et Sy184-180(10)-mix/roll) présentent donc des propriétés électriques faibles qui vont de pair avec des propriétés mécaniques intéressantes. Ces formulations ne peuvent pas faire office d'électrodes déformables, et ne feront pas l'objet de mesures couplées.

Malgré des propriétés électriques intéressantes, les formulations Sy184-180(30)-mix/roll et la formulation Sy184-(50)-mix ne satisfont pas le cahier des charges en termes de propriétés mécaniques : le module ainsi que la contrainte à 50 % de déformation sont trop élevés, pour une déformation à la rupture trop faible. Des mesures en traction sur un système bi-couche Sy184/Sy184-180(30)-roll avec des épaisseurs de l'ordre de 90 μm pour la matrice et de 40 μm pour le composite ont été réalisées au laboratoire partenaire LaMCoS. Ce système bi-couche se rapproche de l'application visée. Les courbes de traction montrent que la présence d'une couche de composite de faible épaisseur ne contraint pas la déformation de la matrice. Les propriétés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

électriques en fonction de la déformation des formulations Sy184-180(30)-mix/roll et Sy184-G(50)-mix/roll seront donc tout de même étudiées par la suite.

Les formulations les plus prometteuses sont celles à base de CNT, qui allient à la fois des propriétés électriques satisfaisantes et des propriétés mécaniques proches de la matrice seule, voire nettement supérieures en déformation à la rupture pour les formulations Sy184-CNT(5)-roll et Sy184-CNT(10)-roll. La mise en forme de ces films constitue cependant un point négatif. En effet, l'enduction est impossible du fait de la forte viscosité des mélanges avant réticulation. Cependant, des mesures de rhéologie, non présentées dans ces travaux, mettent en avant le caractère rhéofluidifiant des mélanges, qui laisse envisager la possibilité d'enduction à des vitesses élevées (et donc de forts taux de cisaillement). Nous avons également réalisé un dépôt fin (38 μm) de Sy184-CNT(5)-roll en « pré-étalant » le mélange et en utilisant une racle et un pochoir pour homogénéiser la surface.

Afin de répondre au mieux à l'application visée, seules les formulations Sy184-G(50)-mix/roll, Sy184-GNP(30)-mix/roll et Sy184-CNT(5)-mix/roll seront donc caractérisées en mesures couplées.

V.4 Propriétés couplées

Afin de définir si un composite pourra tenir le rôle d'une électrode déformable, il est essentiel d'évaluer l'évolution des propriétés électriques en fonction de la déformation. La conservation d'une conductivité et d'une résistance surfacique satisfaisantes jusqu'à 80 % de déformation sont les propriétés couplées recherchées.

V.4.1 Mesures en surface

Les mesures de résistance surfacique en fonction de la déformation nécessitent l'utilisation d'un système d'électrodes non concentriques, représenté sur la Figure V.4.1 (b), contrairement au montage à 0 % de déformation dit « circulaire » (Figure V.4.1 (a)). En effet, un système d'électrode avec anneau de garde demande que le film soit étiré dans les deux axes, de plus la métallisation n'est plus possible dès lors que l'on souhaite étirer le film. Très simplement, une configuration dite « rectangulaire » a été envisagée, pour laquelle il est possible de métalliser la surface du film. La partie centrale peut ainsi être déformée si les surfaces métallisées sont placées dans les mors de traction.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés



Figure V.4.1 – Configurations possibles de métallisation pour mesurer la résistance surfacique, (a) « circulaire » et (b) « rectangulaire ».

D'après Maryniak, il est alors possible de calculer la résistance surfacique R_s (en Ω/sq) en prenant en compte la largeur L (en m) des électrodes et la distance D (en m) entre les électrodes, comme indiqué sur la Figure V.4.2 [16] :

$$R_s = \frac{U}{D} \times \frac{L}{I} \qquad \text{V.4.1}$$

Avec U et I la tension (en V) et le courant (en A).

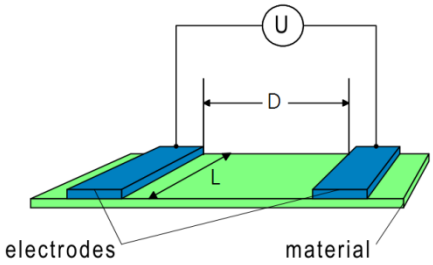


Figure V.4.2 – Dimensions utiles au calcul de la résistance surfacique en configuration rectangulaire [16].

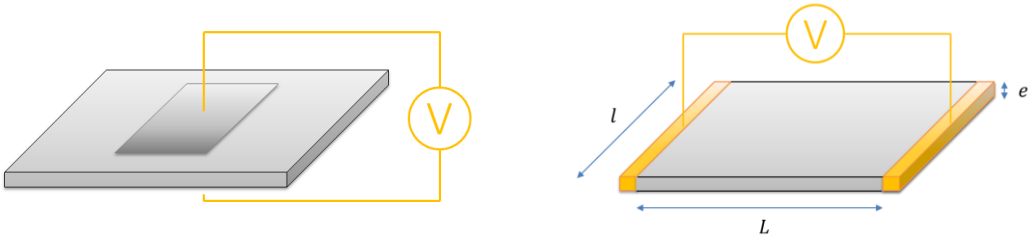
Nous n'avons cependant pas réussi à effectuer des mesures correctes avec le montage rectangulaire : les résistances mesurées, très élevées, côtoyaient les limites de l'appareil de mesures. La différence d'orientation des lignes de champs peut expliquer les difficultés rencontrées, de même que l'impédance de contact du montage rectangulaire. Fautes de temps, il ne nous a pas été possible d'approfondir le problème.

V.4.2 Mesures dans le volume

La conduction dans le volume des composites en fonction de la déformation a été mesurée d'une part dans « l'épaisseur » du film ($\sigma_{\perp}$), comme pour les mesures électriques initiales. Les électrodes sont placées en regard sur les surfaces du film, comme indiqué sur le schéma de la Figure V.4.3 (a). D'autre part, étant donné les difficultés rencontrées pour réaliser des mesures de résistance surfacique sous étirement, la conduction dans « le plan » du film ont également été évaluées ($\sigma_{//}$). Dans cette configuration, la tension est appliquée sur la tranche du film, et non pas sur la surface, comme indiqué sur le schéma de la Figure V.4.3 (a). La conductivité

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

dans le plan combine en fait les propriétés électriques de volume et de surface, et correspond exactement à l'application de la tension dans le prototype de récupération d'énergie DEG proposé par SBM Offshore.



(a) Conductivité dans l'épaisseur $\sigma_{\perp}$ (b) Conductivité dans le plan $\sigma_{//}$

Figure V.4.3 – Schéma de la mesure de conduction $\sigma_{\perp}$ en fonction de la déformation, pour laquelle l'échantillon n'est pas métallisé (a).
Schéma de la mesure de conduction $\sigma_{//}$ en fonction de la déformation, pour laquelle l'échantillon est métallisé (b).

V.4.2.1 Conductivité dans l'épaisseur

V.4.2.1.1 Montage expérimental

Le montage électrique en lui-même est composé d'une pince de papeterie qui allie légèreté et force de pression suffisante pour maintenir en contact le film échantillon avec les électrodes en laiton, sans le compresser. La pince est isolée électriquement des électrodes par un revêtement isolant adhésif, en bleu sur la photographie de la Figure V.4.4. Les électrodes sont accolées aux extrémités de la pince par une bande adhésive double face. Les dimensions sont de $5 \times 25\ mm^2$, pour une surface de $1{,}25 \times 10^{-4}\ m^2$. Notons que les échantillons ne sont pas métallisés dans cette configuration.

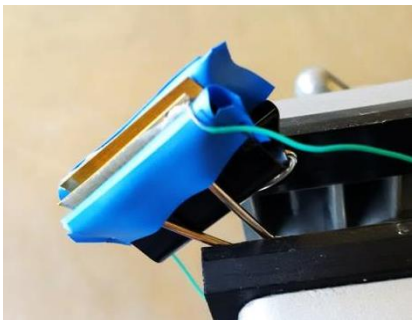


Figure V.4.4 –Photographie du montage de la mesure de conductivité dans l'épaisseur $\sigma_{\perp}$.

La déformation des échantillons est assurée par le même appareil MTS 2/M que pour les mesures mécaniques, et à une vitesse d'étirement de $10\ mm/min$. Les échantillons ont

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

également les mêmes dimensions que les éprouvettes de traction, à savoir $1 \times 3\ cm^2$. L'unité de source et de mesure utilisée pour les tests est un modèle Keithley 2636.

Un recuit électrique d'au moins $40\ min$ à 0 % de déformation a été réalisé pour chaque test. Un temps d'attente de $10\ min$ a été respecté pour la stabilisation de la contrainte, à chaque nouvelle déformation. Trois échantillon-éprouvettes ont été testés par formulation.

Les différentes déformations testées sont les suivantes : 0, 5, 20, 40, 60 et 80 %, sous réserve que la rupture de l'échantillon n'intervienne pas avant. En effet, les points non indiqués traduisent une rupture prématurée des échantillons, induite par le système de pince.

V.4.2.1.2 Calcul de la conductivité dans l'épaisseur $\sigma_\perp$

Pour effectuer les mesures, les films sont « pincés » après avoir été étirés. Grâce à ce système de pince, la surface en regard des électrodes S (en m^2) ne change pas, seule l'épaisseur e du film (en m) est modifiée lors de la déformation (notée alors e_ε). Le calcul de la conductivité dans l'épaisseur $\sigma_\perp$ (en S/m) est donc le suivant :

$$\sigma_\perp = \frac{I}{S} \times \frac{e_\varepsilon}{U} \qquad \text{V.4.2}$$

Avec I (en A) le courant mesuré (ou appliqué), U (en V) la tension appliquée (ou mesurée) et $S = 1{,}25 \times 10^{-4}\ m^2$.

En considérant la déformation à volume constant, l'épaisseur en fonction de la déformation est définie comme suit :

$$e_\varepsilon = \frac{e_0}{\sqrt{\lambda}} \qquad \text{V.4.3}$$

Où e_0 (en m) est l'épaisseur initiale mesurée à la sonde par courant de Foucault, et λ (sans unité) est le coefficient d'extension tel que :

$$\lambda = \frac{L_\varepsilon}{L_0} \qquad \text{V.4.4}$$

Avec L_ε la longueur utile de l'éprouvette sous déformation et L_0 la longueur utile initiale de l'éprouvette, soit $3\ cm$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

V.4.2.1.3 Résultats expérimentaux

L'évolution de la conductivité dans l'épaisseur $\sigma_\perp$ des différentes formulations retenues est présentée sur la Figure V.4.5. Les conductivités ont été calculées grâce aux premiers points des courbes de courant-tension réalisés à chaque déformation, suivant l'équation V.4.2. Le Tableau V.4.1 présente les valeurs de conductivité volumique mesurée dans l'épaisseur, avec métallisation (mesures initiales de σ_{DC}) et sans métallisation (mesures de $\sigma_\perp$).

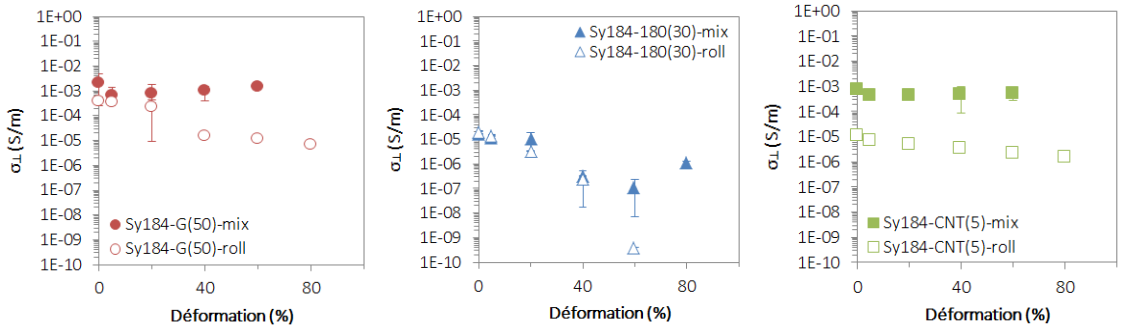


Figure V.4.5 – Evolution de la conductivité dans l'épaisseur $\sigma_\perp$ des composites à base de graphite (a), à base de GNP (b) et à base de CNT (c).

Tableau V.4.1 – Valeurs des conductivités volumiques dans l'épaisseur à 0 % de déformation, avec métallisation (σ_{DC}) et sans métallisation ($\sigma_\perp$).

	$\sigma_{DC}\ (S/m)$ (échantillons métallisés)	$\sigma_\perp\ (S/m)$ (échantillons non métallisés)
Sy184-G(50)-mix	$2{,}8 \times 10^{-3}$	$2{,}1 \times 10^{-3}$
Sy184-G(50)-roll	$2{,}3 \times 10^{-4}$	$2{,}3 \times 10^{-4}$
Sy184-180(30)-mix	$4{,}7 \times 10^{-3}$	$1{,}8 \times 10^{-5}$
Sy184-180(30)-roll	$1{,}4 \times 10^{-3}$	$2{,}1 \times 10^{-5}$
Sy184-CNT(5)-mix	$2{,}1 \times 10^{-3}$	$8{,}6 \times 10^{-4}$
Sy184-CNT(5)-roll	$4{,}5 \times 10^{-5}$	$1{,}2 \times 10^{-5}$

Les mesures de conductivités $\sigma_\perp$ à 0 % de déformation sont très cohérentes pour les formulations Sy184-G(50)-mix/roll (Figure V.4.5 (a)). En effet, la conductivité volumique mesurée est de $2{,}8 \times 10^{-3}\ S/m$ pour les échantillons métallisés et $2{,}1 \times 10^{-3}\ S/m$ pour les échantillons non métallisés de la formulation mix. De même, la conductivité dans l'épaisseur à 0 % de déformation est de $4{,}1 \times 10^{-4}\ S/m$ pour les échantillons roll non métallisés contre $2{,}3 \times 10^{-4}\ S/m$ pour les échantillons métallisés. La conductivité dans l'épaisseur se conserve de 0 à 60 % de déformation pour la formulation Sy184-G(50)-mix. En ce qui concerne la formulation roll, $\sigma_\perp$ se conserve de 0 à 20 % de déformation, puis chute d'une décade entre 20 et 40 % de déformation, et se stabilise ensuite de 40 à 60 % de déformation autour de $10^{-5}\ S/m$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

La conductivité $\sigma_\perp$ de la formulation Sy184-G(50)-mix tend à se conserver tandis que la conductivité $\sigma_\perp$ de la formulation Sy184-G(50)-roll chute entre 20 et 40 % de déformation.

Les conductivités dans l'épaisseur $\sigma_\perp$ à 0 % de déformation des formulations à base de nanofeuillets de graphite Sy184-180(30)-mix/roll, sans métallisation, sont inférieures de deux décades par rapport aux conductivités initiales mesurées avec métallisation. Il est probable que pour ces formulations, la résistance de contact sans métallisation entre les films et les électrodes de la pince soit non négligeable. Nous considérons ici que la résistance de contact ne dépend pas de la déformation des échantillons : les conductivités mesurées restent donc comparables entre elles. La diminution de $\sigma_\perp$ est quasiment superposée pour les deux formulations jumelles Sy184-180(30)-mix/roll, de 0 à 40 % de déformation. La conductivité passe de $\sim 2 \times 10^{-5}$ à $\sim 3 \times 10^{-7}\ S/m$. A 60 % de déformation, $\sigma_\perp$ chute drastiquement pour la formulation roll tandis que la diminution de $\sigma_\perp$ est plus modérée (mais régulière) pour la formulation mix. A 80 % de déformation, la conductivité de la formulation Sy184-180(30)-mix augmente, nous émettons cependant des réserves sur ce point qui résulte d'une mesure unique.

La conductivité $\sigma_\perp$ des formulations Sy184-180(30)-mix et Sy184-180(30)-roll diminue respectivement de 2 et 5 décades sur une plage de 0 à 60 % de déformation.

Les conductivités dans l'épaisseur à 0 % de déformation sont cohérentes entre les échantillons non métallisés et les échantillons métallisés des composites à base nanotubes de carbone (Figure V.4.5 (c)). En effet, la formulation Sy184-CNT(5)-mix présente une conductivité initiale de $2{,}1 \times 10^{-3}\ S/m$ pour une conductivité $\sigma_\perp$ à 0 % de déformation (sans métallisation) de $8{,}6 \times 10^{-4}\ S/m$. Les conductivités initiales dans l'épaisseur de la formulation Sy184-CNT(5)-roll avec et sans métallisation sont de $4{,}9 \times 10^{-5}\ S/m$ et $1{,}5 \times 10^{-5}\ S/m$ respectivement. A 60 % de déformation, les échantillons Sy184-CNT(5)-mix présentent une conductivité dans l'épaisseur $\sigma_\perp$ de $5{,}8 \times 10^{-4}\ S/m$, les propriétés électriques dans cette configuration sont donc conservées. Une faible baisse (d'une décade) régulière de $\sigma_\perp$ jusqu'à $1{,}7 \times 10^{-6}\ S/m$ est observée pour la formulation Sy184-CNT(5)-roll.

La conductivité $\sigma_\perp$ de la formulation Sy184-CNT(5)-mix est conservée de 0 à 60 % de déformation tandis que la formulation Sy184-CNT(5)-roll présente une faible diminution de $\sigma_\perp$ sur une plage de 0 à 80 % de déformation.

◆ ◆ ◆

La bonne conservation de la conductivité dans l'épaisseur des formulations Sy184-G(50)-mix et Sy184-CNT(5)-mix s'explique par la présence des amas de charges qui peuvent traverser de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

part en part l'épaisseur des films échantillons, comme illustré sur la Figure V.4.6. Ces amas représentent des passages privilégiés pour le courant dont les lignes sont effectivement perpendiculaires aux surfaces du film. Lorsque le film est étiré, ces passages sont conservés.

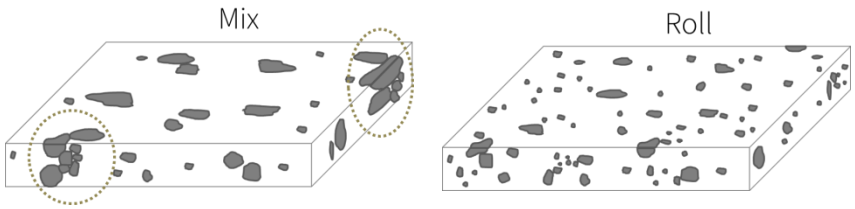


Figure V.4.6 – Schéma de la morphologie d'un échantillon mix pour lequel des amas sont présents, et d'un échantillon roll.

La chute de conductivité dans l'épaisseur des formulations à base de GNP se justifie très certainement par la perte de la percolation électrique due au glissement des plaquettes entre elles lors de la déformation, et de la bonne dispersion des charges.

La chute de conductivité dans l'épaisseur entre 20 et 40 % de la formulation Sy184-G(50)-roll est due à la dégradation du réseau percolant de charges et agrégats de graphite, lorsque ces derniers sont éloignés les uns des autres sous l'effet de la traction. Le fait que la conductivité $\sigma_{\perp}$ reste quasi-constante entre 40 et 60 % de déformation peut s'expliquer par la diminution de l'épaisseur qui rapprocherait certains agrégats perpendiculairement aux surfaces du film.

La faible diminution de la conductivité $\sigma_{\perp}$ sur toute la plage de déformation de la formulation Sy184-CNT(5)-roll s'explique par le fait que les CNT soient relativement bien dispersés dans la matrice et que leur facteur de forme élevé permet la réalisation d'un réseau percolant 3D. Le réseau percolant est ainsi mieux préservé sous l'effet de la traction.

V.4.2.2 Conductivité dans le plan

V.4.2.2.1 Montage expérimental

Le montage pour l'évaluation de la conductivité dans le plan en fonction de la déformation est totalement manuel : le système de pince est conservé car il n'a pas été possible d'utiliser un montage automatique dédié. Deux pinces font office de mors et de contacts électriques pour cette configuration. La vitesse de déformation n'est pas contrôlée, et la contrainte mécanique n'est pas mesurée. Cependant, nous considérons que le montage illustré sur la Figure V.4.7 permet une mesure valide. Nous assumons une incertitude sur la valeur de l'élongation de $1\ mm$, qui correspond à deux fois la plus petite graduation d'un réglet. Les échantillons, plus petits que les éprouvettes mécaniques ont une dimension initiale utile, *i.e.* entre les pinces, de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

$1 \times 1\ cm^2$. L'unité de source et de mesure électrique utilisée pour les tests est un modèle Keithley 237. Les lignes de courant sont orientées dans le sens de la traction.

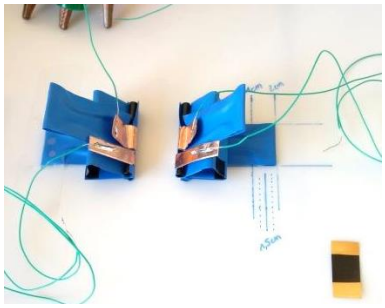


Figure V.4.7 – Photographie du montage de la mesure de conduction dans le plan $\sigma_{//}$.

Pour pouvoir appliquer la tension sur la tranche (ou section) du film, les échantillons ont été métallisés sur les cinq faces des deux extrémités, comme illustré sur le schéma précédent (Figure V.4.3 (b)). Un échantillon est visible sur le coin inférieur droit de la photographie de la Figure V.4.7. Un recuit électrique d'au moins 40 min à 0 % de déformation a été réalisé pour chaque test. Un temps d'attente de 10 min a été respecté pour la stabilisation de la contrainte, à chaque nouvelle déformation. Trois éprouvettes ont été testées par formulation. Les différentes déformations testées pour toutes les formulations sont les suivantes : 0, 25, et 50 %. Lorsque les points ne sont pas indiqués, cela sous-entend que l'échantillon est devenu isolant.

V.4.2.2.2 Calcul de la conductivité dans le plan $\sigma_{//}$

Pour cette configuration dite « dans le plan », les surfaces en regards des électrodes correspondent à la section du film, au niveau des pinces. La section varie avec la variation de l'épaisseur du film donc en fonction de la déformation. Nous considérons que la largeur ne varie pas. Le calcul de la conductivité dans le plan $\sigma_{//}$ (en S/m) est donc le suivant :

$$\sigma_{//} = \frac{I}{S} \times \frac{L_\varepsilon}{U} \qquad \text{V.4.5}$$

Avec L_ε la longueur utile de l'éprouvette sous déformation et S la section du film telle que :

$$S = l \times e_\varepsilon = l \times \frac{e_0}{\sqrt{\lambda}} \qquad \text{V.4.6}$$

Où $l = 1\ cm$ est la largeur de l'échantillon, e_0 (en m) est l'épaisseur initiale et e_ε l'épaisseur en fonction de la déformation. λ est le coefficient d'extension (sans unité) tel que :

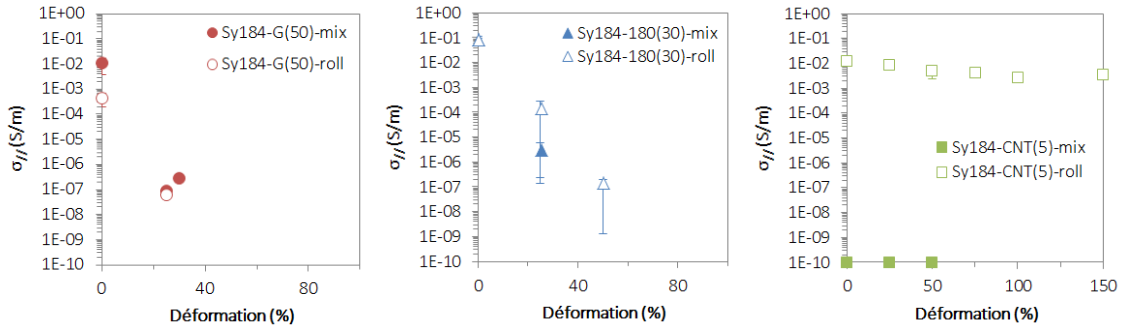
$$\lambda = \frac{L_\varepsilon}{L_0} \qquad \text{V.4.7}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Avec L_ε la longueur utile de l'éprouvette sous déformation et L_0 la longueur utile initiale de l'éprouvette, soit 1 cm.

V.4.2.2.3 Résultats expérimentaux

L'évolution de la conductivité dans le plan $\sigma_{//}$ des différentes formulations retenues est présentée sur la Figure V.4.8. Comme pour toutes les mesures de conductivité, les valeurs ont été calculées grâce aux premiers points des courbes de courant-tension réalisés à chaque déformation, et suivant l'équation V.4.5. Les conductivités initiales dans l'épaisseur et dans le plan sont reportées dans le Tableau V.4.2.



(a) (b) (c)

Figure V.4.8 – Evolution de la conductivité dans le plan $\sigma_{//}$ des composites à base de graphite (a), à base de GNP (b) et à base de CNT (c).

Tableau V.4.2 – Valeurs des conductivités volumiques dans l'épaisseur (σ_{DC}) et dans le plan ($\sigma_{//}$) à 0 % de déformation.

	σ_{DC} (S/m) (échantillons métallisés)	$\sigma_{//}$ (S/m) (échantillons métallisés)
Sy184-G(50)-mix	$2{,}8 \times 10^{-3}$	$1{,}2 \times 10^{-2}$
Sy184-G(50)-roll	$2{,}3 \times 10^{-4}$	$4{,}5 \times 10^{-4}$
Sy184-180(30)-mix	$4{,}7 \times 10^{-3}$	$8{,}5 \times 10^{-2}$
Sy184-180(30)-roll	$1{,}4 \times 10^{-3}$	$9{,}1 \times 10^{-2}$
Sy184-CNT(5)-mix	$2{,}1 \times 10^{-3}$	–
Sy184-CNT(5)-roll	$4{,}5 \times 10^{-5}$	$1{,}3 \times 10^{-2}$

La conductivité dans le plan $\sigma_{//}$ initiale des formulations à base de graphite est légèrement plus élevée que la conductivité initiale dans l'épaisseur (Figure V.4.8 (a)). Cet écart peut être dû à la différence de distance traversée (moins de 100 μm pour σ_{DC} et 1 cm pour $\sigma_{//}$). En revanche, dans le plan, la conductivité se dégrade plus sévèrement et pour des déformations plus faibles que dans l'épaisseur. En effet, à 25 % de déformation, la valeur conductivité $\sigma_{//}$ de la formulation mix à base de graphite perd 5 décades tandis que pour la formulation roll, elle perd 4 décades. A 50 % de déformation, les échantillons sont isolants, et les points n'ont pas été reportés sur la Figure V.4.8 (a).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

La conductivité dans le plan $\sigma_{//}$ des formulations Sy184-G(50)-mix/roll chute dramatiquement sous l'effet de la traction.

La conductivité dans le plan à 0 % de déformation des formulations à base de GNP est nettement plus élevée que la conductivité initiale dans l'épaisseur, avec $\sigma_{//} \sim 10^{-1}\ S/m$ et $\sigma_{DC} \sim 10^{-3}\ S/m$ (Figure V.4.8 (b)). De la même façon, cette différence peut se justifier par la différence d'épaisseur traversée et/ou alors par la forme plaquettaire des charges qui conduit à une isotropie du réseau percolant, dont la conductivité serait favorisée dans le plan. Notons que les formulations Sy184-180(30)-mix/roll présentent les contraintes à la rupture les plus élevées, qui peuvent étayer l'hypothèse d'une légère orientation des charges dans le plan, mais difficilement observée en microscopie. Malgré les bonnes propriétés électriques à l'état initial, $\sigma_{//}$ se dégrade fortement à 25 % de déformation : elle chute de 5 décades pour la formulation Sy184-180(30)-mix et de 3 décades pour la formulation Sy184-180(30)-roll. La formulation Sy184-180(30)-mix devient isolante à 50 % de déformation.

La conductivité dans le plan des formulations Sy184-180(30)-mix/roll est également fortement dégradée sous l'effet de la traction.

La formulation Sy184-CNT(5)-mix présente une conductivité dans le plan mesurée très faible, à la limite des capacités de mesure de l'appareil. Avec un seul point de mesure par échantillon, nous estimons à $\sim 10^{-10}\ S/m$ la valeur de $\sigma_{//}$. Cette mesure est en contradiction avec les mesures électriques précédentes. En effet, une bonne conductivité dans l'épaisseur ($\sigma_{DC} = 2{,}1 \times 10^{-3}\ S/m$) et surtout une résistance surfacique faible ($R_s = 8{,}1 \times 10^{3}\ \Omega/sq$) ont été obtenues à 0 % de déformation. Les propriétés électriques dans le plan, sans contrainte mécanique, devraient être du même ordre de grandeur.

La formulation Sy184-CNT(5)-roll présente à l'inverse une conductivité dans le plan nettement supérieure à la conductivité dans l'épaisseur à 0 % de déformation, avec $\sigma_{//} = 1{,}3 \times 10^{-2}\ S/m$ et $\sigma_{DC} = 4{,}9 \times 10^{-5}\ S/m$. Cette formulation montre des propriétés électriques dans le plan très satisfaisantes pour l'application visée, avec la conservation de la conductivité dans le plan jusqu'à 150 % de déformation ($\sigma_{//} = 3{,}4 \times 10^{-3}\ S/m$), ce qui est bien supérieur à la cible du cahier des charges.

La formulation Sy184-CNT(5)-roll présente une conductivité dans le plan élevée et une conservation exceptionnelle de celle-ci sous traction jusqu'à 150 % de déformation.

◆ ◆ ◆

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

La chute de la conductivité dans le plan en fonction de la déformation des formulations Sy184-G(50)-mix/roll s'explique par la perte du réseau percolant de graphite. En effet, sous l'effet de la traction, les agrégats ainsi que les amas présents dans la formulation mix s'espacent les uns des autres dans le plan. La dégradation de la conductivité dans le plan des formulations Sy184-180(30)-mix/roll s'explique de la même façon.

La morphologie de la formulation Sy184-CNT(5)-mix (illustrée notamment sur la Figure II.5.15 et la Figure II.5.18 du Chapitre II) présente des amas de CNT traversant l'épaisseur du film et relativement espacés entre eux, avec peu de CNT individuels. L'absence de réseau percolant 3D pourrait justifier la faible conductivité initiale dans le plan.

La conservation de la conductivité dans le plan de la formulation Sy184-CNT(5)-roll est due à la bonne dispersion des nanotubes de carbone. En effet, la présence de CNT individualisés permet de conserver un réseau percolant fractal ou 3D, même sous l'effet de la traction.

V.4.3 Discussion

Bien que les tests présentés précédemment comportent des défauts (impédance de contact pour la mesure de la conductivité dans l'épaisseur sur les échantillons à base de GNP non métallisés, incertitude sur l'élongation des échantillons sur la mesure de conductivité dans le plan), les mesures obtenues donnent dans l'ensemble des informations satisfaisantes sur l'évolution des propriétés électriques en fonction de la déformation. Le Tableau V.4.3 et le Tableau V.4.4 donnent respectivement un aperçu des conductivités dans l'épaisseur et dans le plan des formulations testées.

Tableau V.4.3 – Valeurs des conductivités dans l'épaisseur $\sigma_{\perp}$ en S/m à 0, 20 et 60 % de déformation.

	G(50)-mix	G(50)-roll	180(30)-mix	180(30)-roll	CNT(5)-mix	CNT(5)-roll
$\sigma_{\perp}$ @ 0 %	$2{,}1 \times 10^{-3}$	$4{,}1 \times 10^{-4}$	$1{,}8 \times 10^{-5}$	$2{,}1 \times 10^{-5}$	$8{,}6 \times 10^{-4}$	$1{,}2 \times 10^{-5}$
$\sigma_{\perp}$ @ 20 %	$8{,}6 \times 10^{-4}$	$2{,}3 \times 10^{-4}$	$1{,}1 \times 10^{-5}$	$3{,}5 \times 10^{-6}$	$4{,}5 \times 10^{-4}$	$5{,}7 \times 10^{-6}$
$\sigma_{\perp}$ @ 60 %	$1{,}5 \times 10^{-3}$	$1{,}2 \times 10^{-5}$	$1{,}2 \times 10^{-7}$	$3{,}9 \times 10^{-10}$	$5{,}8 \times 10^{-4}$	$2{,}4 \times 10^{-6}$

Tableau V.4.4 – Valeurs des conductivités dans l'épaisseur $\sigma_{//}$ en S/m à 0, 25 et 50 % de déformation.

	G(50)-mix	G(50)-roll	180(30)-mix	180(30)-roll	CNT(5)-mix	CNT(5)-roll
$\sigma_{//}$ @ 0 %	$1{,}2 \times 10^{-2}$	$4{,}5 \times 10^{-4}$	$8{,}5 \times 10^{-2}$	$9{,}1 \times 10^{-2}$	-	$1{,}3 \times 10^{-2}$
$\sigma_{//}$ @ 25 %	$2{,}9 \times 10^{-7}$	$6{,}2 \times 10^{-8}$	$2{,}9 \times 10^{-6}$	$1{,}4 \times 10^{-4}$	-	$8{,}3 \times 10^{-3}$
$\sigma_{//}$ @ 50 %	isolant	isolant	isolant	$4{,}5 \times 10^{-7}$	-	$4{,}5 \times 10^{-3}$

La conservation de la conductivité dans l'épaisseur $\sigma_{\perp}$, jusqu'à 60 % de déformation, des formulations Sy184-G(50)-mix et Sy184-CNT(5)-mix s'explique par la présence d'amas de charges qui préservent ainsi la percolation dans l'épaisseur du film. A l'inverse, une perte de la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

percolation est observée dans le plan sous l'effet de la traction. Ces formulations ne conviennent donc pas pour l'application visée.

La conductivité des formulations Sy184-180(30)-mix/roll chute en fonction de la déformation, qu'elle soit dans l'épaisseur ou dans le plan. Une orientation dans le plan et un glissement des plaquettes entre elles affectent probablement le réseau percolant sous l'effet de la traction.

Les performances de la formulation Sy184-CNT(5)-roll, en termes de conservation des propriétés électriques en fonction de la déformation sont illustrées sur la Figure V.4.9. Bien que la conductivité dans l'épaisseur initiale soit faible par rapport à la cible du cahier des charges, ce point est facilement contrebalancé par le fait que la conductivité dans le plan est élevée et ce jusqu'à 150 % de déformation. La formulation Sy184-CNT(5)-roll présente donc les caractéristiques électriques requises pour être une électrode déformable.

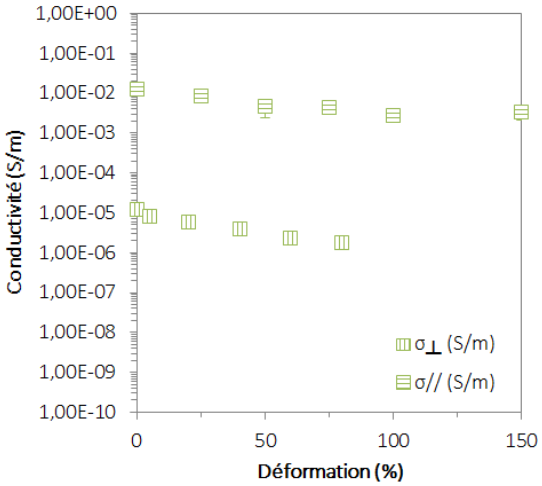


Figure V.4.9 – Evolution de la conductivité dans l'épaisseur $\sigma_{\perp}$ et dans le plan $\sigma_{//}$ en fonction du temps de le formulation Sy184-CNT(5)-roll.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

V.5 Conclusion

L'ensemble des caractérisations électriques à 0 % de déformation (conductivité dans l'épaisseur, conductivité dans le plan et résistance surfacique), des caractérisations mécaniques (courbes de traction à la rupture) et des mesures couplées nous permettent de proposer une formulation composite à base de nanotubes de carbone comme électrode déformable. En effet, la formulation Sy184-CNT(5)-roll présente les caractéristiques suivantes :

- une conductivité volumique initiale dans le plan en régime DC $\sigma_{//} = 1{,}2 \times 10^{-2}\ S/m$;
- une densité de courant supportée $j > 60\ A/m$ pour un film d'épaisseur $e = 113\ \mu m$;
- une résistance surfacique initiale $R_s = 1{,}2 \times 10^{4}\ \Omega/sq$;
- une déformation à la rupture $\varepsilon_{rupture} = 203\ \%$;
- un module d'Young $Y = 1{,}0\ MPa$;
- une contrainte à 50 % de déformation $\tau_{50\ \%} = 0{,}4\ MPa$;
- une conductivité volumique dans le plan, en régime continu, à 150 % de déformation $\sigma_{150\ \%} = 3{,}4 \times 10^{-3}\ S/m$.

La méthode de mise en forme des films ainsi que leur épaisseur restent cependant des points à améliorer pour pouvoir prétendre à une production à l'échelle industrielle.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

V.6 Références

[1] P. Jean, A. Wattez, G. Ardoise, C. Melis, R. Van Kessel, A. Fourmon, E. Barrabino, J. Heemskerk, J.P. Queau, Standing wave tube electro active polymer wave energy converter, Proceeding SPIE. 8340 (2012) 83400C. doi:10.1117/12.934222.

[2] Keithley, Volume and Surface Resistivity Measurements of Insulating Materials Using the Model 6517A Electrometer / High Resistance Meter, 2001.

[3] A. Stricher, R. Rinaldi, C. Barrès, F. Ganachaud, L. Chazeau, How I met your elastomers: from network topology to mechanical behavior of conventional silicone materials, RSC Adv. (2015) 53713–53725. doi:10.1039/C5RA06965C.

[4] J. Ramier, Comportement mécanique d'élastomères chargés, Influence de l'adhésion charge – polymère, Influence de la morphologie, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004.

[5] A.R. Payne, The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates. Part II, J. Appl. Polym. Sci. 6 (1962) 368–372. doi:10.1002/app.1962.070062115.

[6] A.R.R. Payne, The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates. Part I, J. Appl. Polym. Sci. 6 (1962) 57–63. doi:10.1002/app.1962.070062115.

[7] L. Mullins, Effect of Stretching on the Properties of Rubber.pdf, J. Rubber Res. 16 (1947) 275–289.

[8] L. Mullins, N.R. Tobin, Theoretical Model for the Elastic Behavior of Filler-Reinforced Vulcanized Rubbers, Rubber Chem. Technol. 30 (1957) 555–571. doi:10.5254/1.3542705.

[9] H.G. Killian, M. Strauss, W. Hamm, Universal properties in filler-loaded rubbers., Rubber Chem. Technol. 67 (1993) 1–16.

[10] R.J. Farris, The Influence of Vacuole Formation on the Response and Failure of Filled Elastomers, J. Rheol. (N. Y. N. Y). 12 (1968) 315–334. doi:10.1122/1.549111.

[11] D.W. Nicholson, On the detachment of a rigid inclusion from an elastic matrix, J. Adhes. 10 (1979) 255–260. doi:10.1080/00218467908544628.

[12] I.D. Johnston, D.K. McCluskey, C.K.L. Tan, M.C. Tracey, Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering, J. Micromechanics Microengineering. 24 (2014) 35017. doi:10.1088/0960-1317/24/3/035017.

[13] M. Liu, J. Sun, Y. Sun, C. Bock, Q. Chen, Thickness-dependent mechanical properties of polydimethylsiloxane membranes, J. Micromechanics Microengineering. 19 (2009) 35028. doi:10.1088/0960-1317/19/3/035028.

[14] J. Xu, K.M. Razeeb, S. Roy, Thermal Properties of Single Walled Carbon Nanotube-Silicone Nanocomposites, Wiley Intersci. (2008) 1845–1852. doi:10.1002/polb.

[15] A. Beigbeder, M. Linares, M. Devalckenaere, P. Degée, M. Claes, D. Beljonne, R. Lazzaroni, P. Dubois, CH-π Interactions as the Driving Force for Silicone-Based Nanocomposites with Exceptional Properties, Adv. Mater. 20 (2008) 1003–1007. doi:10.1002/adma.200701497.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[16] W.A. Maryniak, T. Uehara, M.A. Noras, Surface Resistivity and Surface Resistance Measurements Using a Concentric Ring Probe Technique, 2003.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

V.7 Annexes

V.7.1 Déformation à la rupture

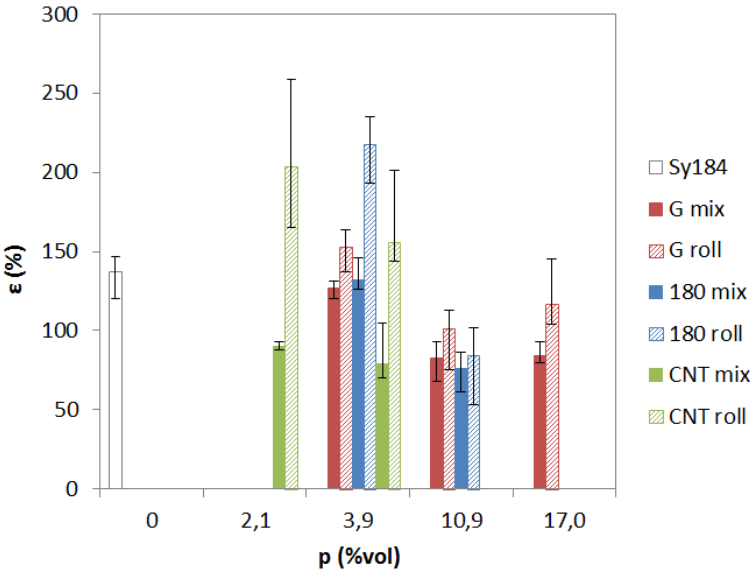


Figure V.7.1 – Comparaison des déformations à la rupture $\varepsilon_{rupture}$ (en %) des formulations retenues et de la matrice seule.

Tableau V.7.1 – Tableau de valeurs des déformations à la rupture $\varepsilon_{rupture}$ (en %) des formulations retenues et de la matrice seule.

	Sy184	G		GNP		CNT	
p (%vol)		Mix	Roll	Mix	Roll	Mix	Roll
0,0	137						
2,1						90	203
3,9		127	152	132	217	79	155
10,9		83	101	76	84		
17,0		84	116				

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

V.7.2 Modules élastiques ou modules d'Young

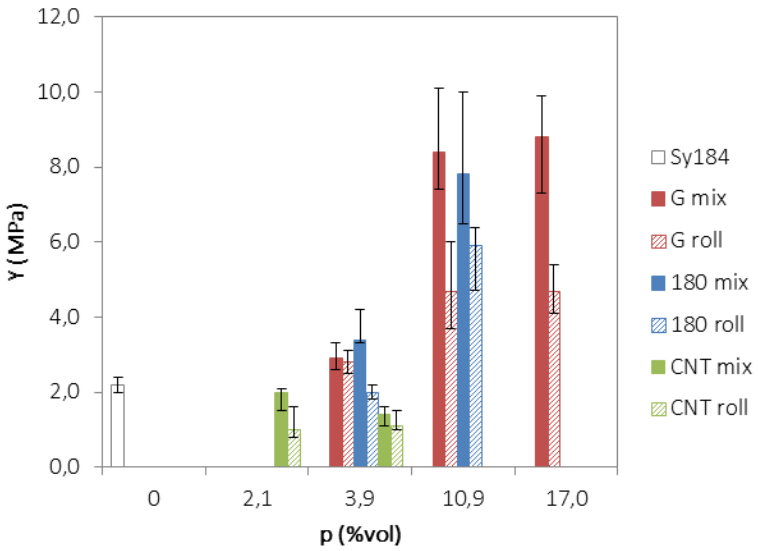


Figure V.7.2 – Comparaison des modules d'Young Y (en MPa) des formulations retenues et de la matrice seule.

Tableau V.7.2 – Tableau de valeurs des modules d'Young Y (en MPa) des formulations retenues et de la matrice seule.

		G		GNP		CNT	
p $(\%vol)$	Sy184	Mix	Roll	Mix	Roll	Mix	Roll
0,0	2,2						
2,1						2,0	1,0
3,9		2,9	2,8	3,4	2,0	1,4	1,1
10,9		8,4	4,7	7,8	5,9		
17,0		8,8	4,7				

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

V.7.3 Modules d'Young en fonction de l'orientation

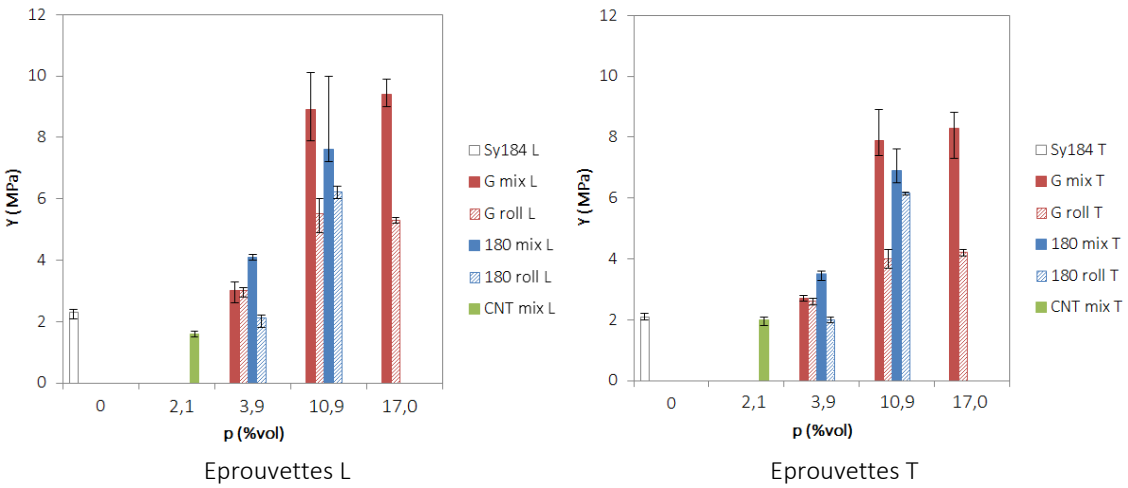


Figure V.7.3 – Comparaison des modules d'Young Y (en MPa) des éprouvettes longitudinales (L) et transversales (T).

Tableau V.7.3 – Tableau de valeurs des modules d'Young Y (en MPa) des éprouvettes longitudinales (L).

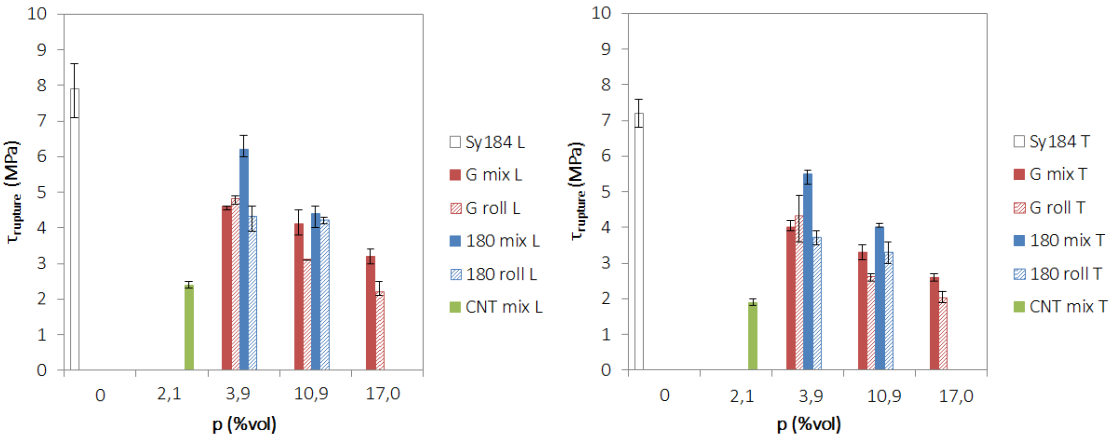
		G		GNP		CNT	
p ($\%vol$)	Sy184	Mix	Roll	Mix	Roll	Mix	Roll
0,0	2,3						-
2,1						1,6	
3,9		3,0	3,0	4,1	2,1		
10,9		8,9	5,5	7,6	6,2		
17,0		9,4	5,3				

Tableau V.7.4 – Tableau de valeurs des modules d'Young Y (en MPa) des éprouvettes transversales (T).

		G		GNP		CNT	
p ($\%vol$)	Sy184	Mix	Roll	Mix	Roll	Mix	Roll
0,0	2,1						-
2,1						2,0	
3,9		2,7	2,6	3,5	2,0		
10,9		7,9	4,0	6,9	6,2		
17,0		8,3	4,2				

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

V.7.4 Contrainte à la rupture en fonction de l'orientation



Eprouvettes L Eprouvettes T

Figure V.7.4 – Comparaison des contraintes à la rupture $\tau_{rupture}$ (en MPa) des éprouvettes longitudinales (L) et transversales (T).

Tableau V.7.5 – Tableau de valeurs des contraintes à la rupture $\tau_{rupture}$ (en MPa) des éprouvettes longitudinales (L).

		G		GNP		CNT	
p ($\%vol$)	Sy184	Mix	Roll	Mix	Roll	Mix	Roll
0,0	7,9						-
2,1						2,4	
3,9		4,6	4,8	6,2	4,3		
10,9		4,1	3,1	4,4	4,2		
17,0		3,2	2,2				

Tableau V.7.6 – Tableau de valeurs des contraintes à la rupture $\tau_{rupture}$ (en MPa) des éprouvettes transversales (T).

		G		GNP		CNT	
p ($\%vol$)	Sy184	Mix	Roll	Mix	Roll	Mix	Roll
0,0	7,2						-
2,1						1,9	
3,9		4,0	4,3	5,5	3,7		
10,9		3,3	2,6	4,0	3,3		
17,0		2,6	2,0				

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

V.7.5 Contrainte à 50 % de déformation

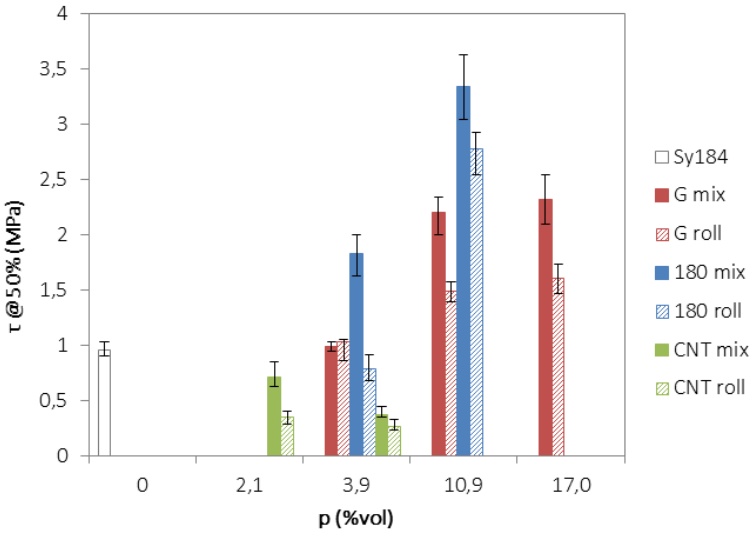


Figure V.7.5 – Comparaison des contraintes à 50 % de déformation τ_{50} (en MPa) des formulations retenues et de la matrice seule.

Tableau V.7.7 – Tableau de valeurs des contraintes à 50 % de déformation (en MPa) des formulations retenues et de la matrice seule.

		G		GNP		CNT	
p ($\%vol$)	Sy184	Mix	Roll	Mix	Roll	Mix	Roll
0,0	0,96						
2,1						0,72	0,36
3,9		0,99	1,04	1,83	0,79	0,38	0,27
10,9		2,20	1,49	3,34	2,78		
17,0		2,32	1,61				

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Ces travaux de thèse ont porté sur l'élaboration d'électrodes déformables, pour la conversion de l'énergie mécanique des vagues en électricité, basée sur la technologie des polymères électroactifs (EAP). Rappelons que les EAP ont la capacité de se déformer sous l'effet d'un champ électrique. Associés à des électrodes déformables, une couche EAP peut fonctionner en mode générateur et ainsi convertir une déformation mécanique en électricité suivant un cycle de déformation et d'application d'une tension. Cette technologie est prometteuse pour une production d'électricité à grande échelle alternative et renouvelable.

Le matériau diélectrique choisi pour jouer le rôle de la couche active est un élastomère silicone, comme le suggèrent le partenaire SBM Offshore et la littérature à ce sujet. La formulation de composites à matrice silicone chargée en particules conductrices carbonées est la piste suivie dans cette étude pour la composition d'électrodes déformables, notamment pour leur nature réticulée qui assure une stabilité chimique et mécanique dans le temps. Le fait de conserver la matrice de la même nature que la couche active permet de maximiser l'adhésion avec les électrodes. La matrice choisie est ainsi un silicone commercial bi-composant, le Sylgard 184 de Dow Corning. La faible viscosité des pré-polymères, la réticulation par hydrosilylation ainsi que les nombreuses références font de ce grade silicone un bon candidat pour la formulation des composites. Les charges conductrices étudiées dans cette étude sont le graphite KS 75 TIMREX de Timcal, les nanofeuillets de graphite KNG 180 de Knano et les nanotubes de carbone multi-parois TNM5 de Timesnano. Ces trois types de charges présentent des dimensions et donc des facteurs de forme très différents.

Les composites sont mis en forme par voie fondu, sans le recours à un solvant. Deux méthodes de mélange des charges ont été utilisées. La première par mélangeur planétaire (méthode mix), et la deuxième faisant intervenir une étape additionnelle par mélangeur tri-cylindre (méthode roll). L'analyse de la morphologie des composites a permis de classer les deux méthodes de mélanges suivant la qualité de la dispersion des charges. La méthode mix conduit à une dispersion grossière du graphite et des nanotubes de carbone (CNT), avec la présence d'agrégats, d'agglomérats ainsi que d'amas. La méthode roll disperse mieux les charges et conduit seulement à la présence d'agrégats, ainsi qu'à des CNT individualisés (dans le cas des formulations à base de CNT). L'influence de la méthode de mélange est moins marquée en ce qui concerne les formulations à base de nanofeuillets de graphite (GNP).

La percolation a été étudiée et la loi de proportionnalité des clusters semble décrire la percolation statistique des différentes formulations. De façon générale, le seuil de percolation des formulations mix est inférieur ou égal à celui des formulations roll, avec une particularité

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

pour les CNT : les formulations mix présentent en réalité deux seuils de percolation, l'un dynamique et l'autre statistique.

Les mécanismes de conduction ont également été analysés. L'identification des mécanismes effectivement mis en jeu dans les composites de l'étude a été réalisée grâce à la comparaison des coefficients de corrélation R^2 des courbes tracées pour chaque modèle. Il a été possible de les classer sans pour cela les départager, pour toutes charges et méthodes de mélange confondues, en considérant la valeur de la conductivité volumique en régime continu (DC). Ainsi, les formulations les plus conductrices obéissent à la loi d'Ohm tandis que les formulations les moins conductrices mettent en jeu de l'injection de charges par effet Schottky. Dans le volume des composites semi-conducteurs et isolants, la conductivité est thermiquement activée, et entraine une non-linéarité des courbes de courant-tension.

Les caractérisations électriques initiales, associées aux caractérisations mécaniques et aux mesures couplées électro-mécaniques ont permis de révéler les performances de la formulation chargée à $5\,phr$ $(2{,}1\,\%vol)$ de nanotubes de carbone nommée Sy184-CNT(5)-roll. Cette formulation présente les caractéristiques électriques et mécaniques requises pour tenir le rôle d'électrode déformable. Il reste cependant des perspectives d'amélioration en termes de formulation de la matrice, de mise en forme ainsi que de durabilité pour un transfert à l'échelle industrielle :

- La nature du renforcement mécanique du silicone Sylgard 184 ne semble pas optimale. En effet, il serait préférable de renforcer le réseau réticulé avec de la silice fumée.
- Des mélanges de charges carbonées peuvent également être envisagés pour tenir le rôle de charges renforçantes et conductrices.
- De façon à mettre en forme de grandes surfaces d'électrodes à l'échelle industrielle, le procédé d'enduction semble la méthode la plus pertinente. L'optimisation de la viscosité du mélange (en jouant sur la formulation de la matrice) avant réticulation, ainsi que l'étude de l'influence de la vitesse d'enduction devrait permettre d'atteindre les objectifs en termes d'épaisseur de film électrode et de surface à enduire.
- L'évolution des propriétés électriques en fonction de la température doit être mesurée en complément des tests réalisés à température ambiante, afin de compléter l'étude des mécanismes de conduction et d'estimer l'impact de la dilatation thermique sur le réseau percolant.
- L'influence d'une tension continue sur les propriétés mécaniques doit également être étudiée (traction sous tension continue).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

- La durabilité des performances de l'électrode doit de plus être évaluée à la fois en cyclage mécanique et électrique.
- Enfin, l'étude de l'auto-réparation doit être réalisée, par exemple sur des échantillons de type « sandwich » électrode/couche active/électrode.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : Iglesias

DATE de SOUTENANCE : 23/04/2018

Prénoms : Sophie, Anne-Carole

TITRE : Composites conducteurs polymères hautement déformables pour la récupération d'énergie houlomotrice

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2018LYSEI034

Ecole doctorale : Ecole Doctorale 34 Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux

RESUMÉ : Ces travaux de thèse ont porté sur l'élaboration d'électrodes déformables pour la récupération d'énergie houlomotrice. En effet, la conversion de l'énergie mécanique des vagues en électricité est possible via un système entièrement souple et basé sur la technologie des polymères électroactifs (ou EAP). Ces matériaux ont la capacité de se déformer sous stimuli électrique, d'où la nécessité de développer des matériaux conducteurs déformables. Le matériau EAP choisi pour l'étude est un élastomère silicone. La formulation de composites à matrice élastomère silicone chargée en particules conductrices carbonées (graphite, nanofeuillets de graphite et nanotubes de carbone) est ainsi la piste suivie pour composer des électrodes déformables. Deux méthodes de mélange, en voie fondu, ont été explorées. La première utilise un mélangeur planétaire, et la seconde utilise en plus un mélangeur tri-cylindre. L'influence sur les propriétés électriques des composites, de la méthode de mélange, de la nature de la charge conductrice ainsi du taux de charges, a été analysée. Aussi, l'étude de la percolation électrique ainsi que l'étude des mécanismes de conduction mis en jeux dans les différents composites ont été réalisées, et complétées par l'observation de la morphologie en microscopie optique et en microscopie électronique. Le comportement mécanique des composites en traction a également été analysé. Enfin, les propriétés couplées électro-mécaniques des composites les plus prometteurs ont été testées. Les mesures permettent de proposer une formulation à base de nanotubes de carbone comme électrode déformable.

MOTS-CLÉS :
Electrodes déformables, composites, silicone, nanotubes de carbone, nanofeuillets de graphite, graphite, percolation, mécanismes de conduction

Laboratoire (s) de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP)

Directeurs de thèse: Jannick Rumeau et Sébastien Pruvost

Président de jury : François Ganachaud

Composition du jury : Lionel Flandin (rapporteur), Eric Dantras (rapporteur), Sophie Barrau (examinatrice) et François Ganachaud (examinateur).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI034/these.pdf
© [S. Iglesias], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés