

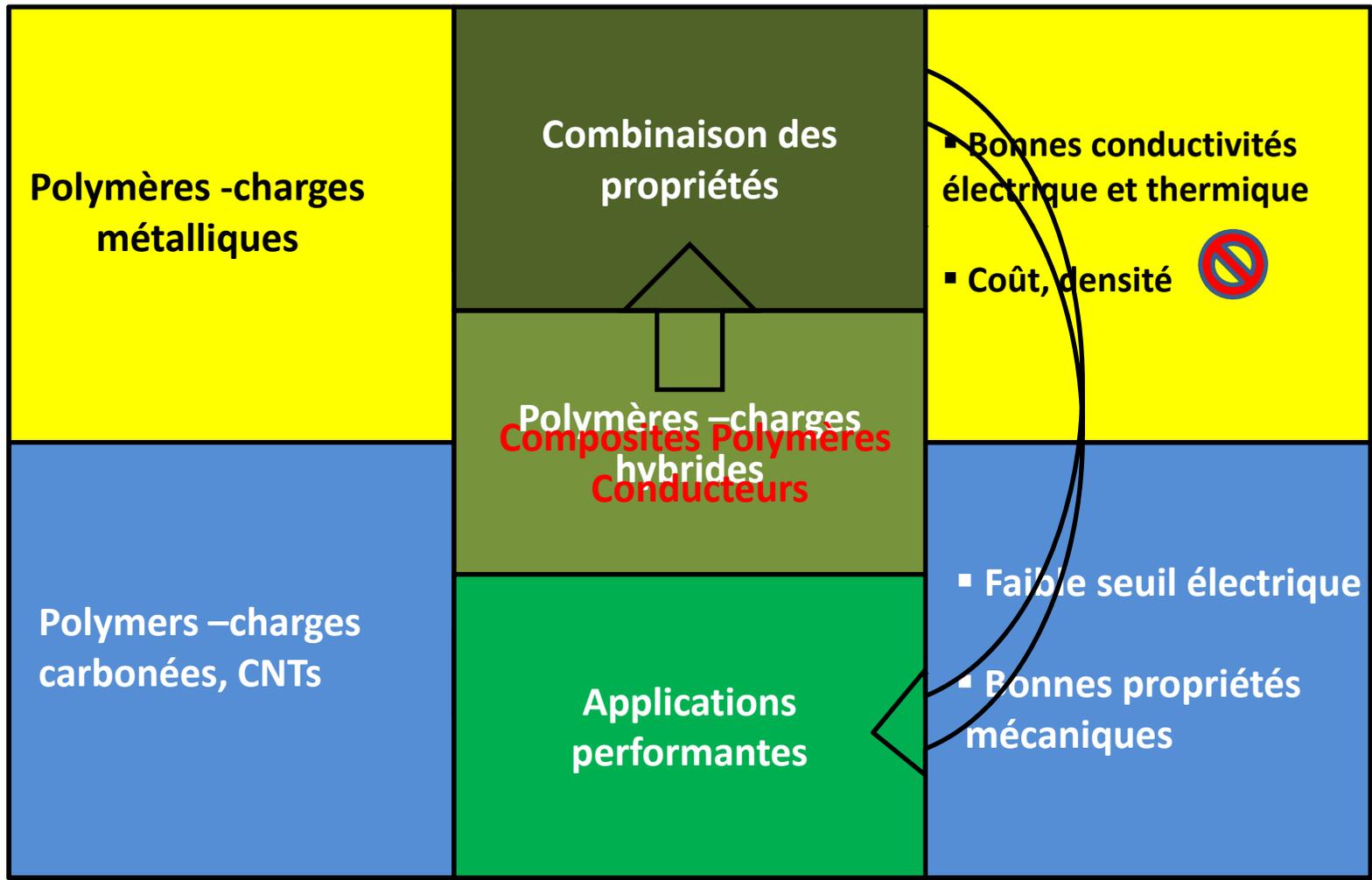
## Nouvelles Architectures de Nano-Systèmes Polymères Conducteurs Thermique et Electrique à base de mélanges de Nanocharges Conductrices

**Gisèle Boiteux, Mohammad Jouni, Valérie Massardier,  
A. Boudenne, B. Garnier,  
Jérôme Faure-Vincent, David Djurado, Pavol Fedorko**



08 Janvier 2015



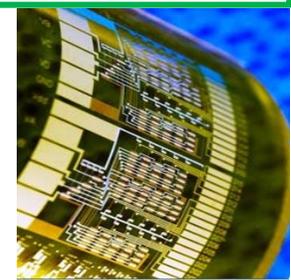


**Dissipation électrostatique, EMI**

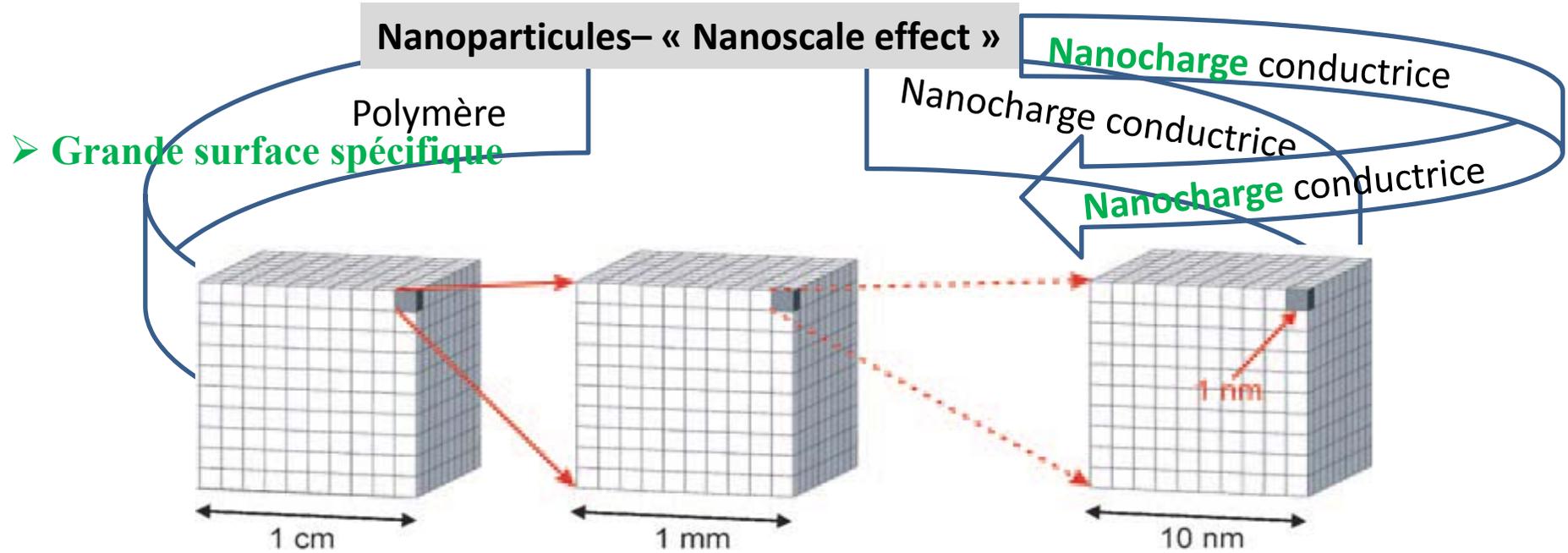


**Détecteurs**

**Dispositifs électroniques**



# Composites Polymères Conducteurs (CPCs) ≠ Nanocomposites Polymères Conducteurs (NCPCs)

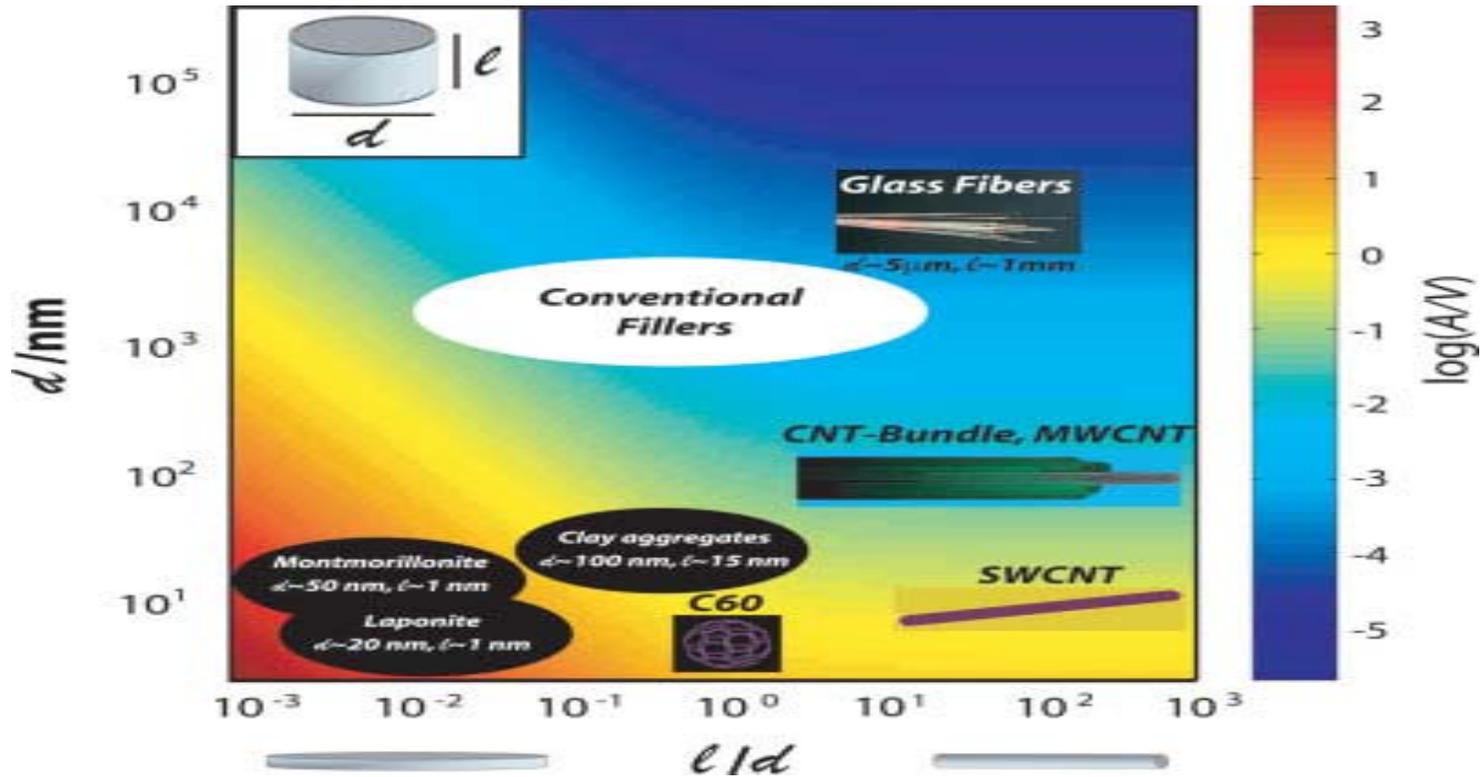


Edge length of cubes	Number of cubes	Volume of cubes	Surface area of cubes
1 cm	1	1 cm <sup>3</sup>	0.0006 m <sup>2</sup>
1 mm	10 <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	0.006 m <sup>2</sup>
1 μm	10 <sup>12</sup>	1 cm <sup>3</sup>	6 m <sup>2</sup>
1 nm	10 <sup>21</sup>	1 cm <sup>3</sup>	6000 m <sup>2</sup>

Goesmann H et al, Angewandte Chemie International Edition. 2010:49(8)

# Nanoparticules– « Nanoscale effect »

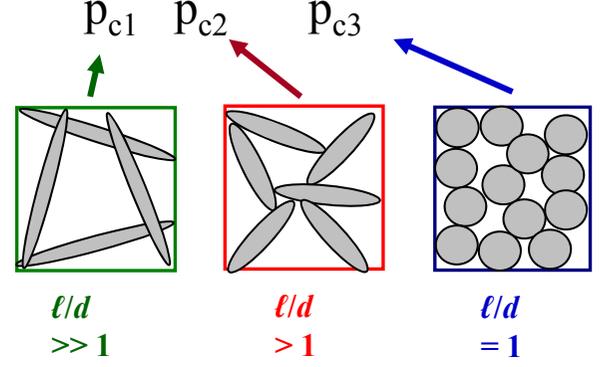
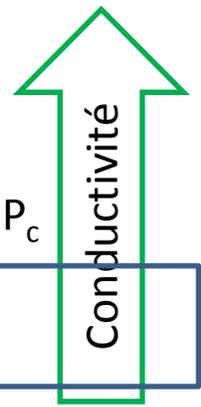
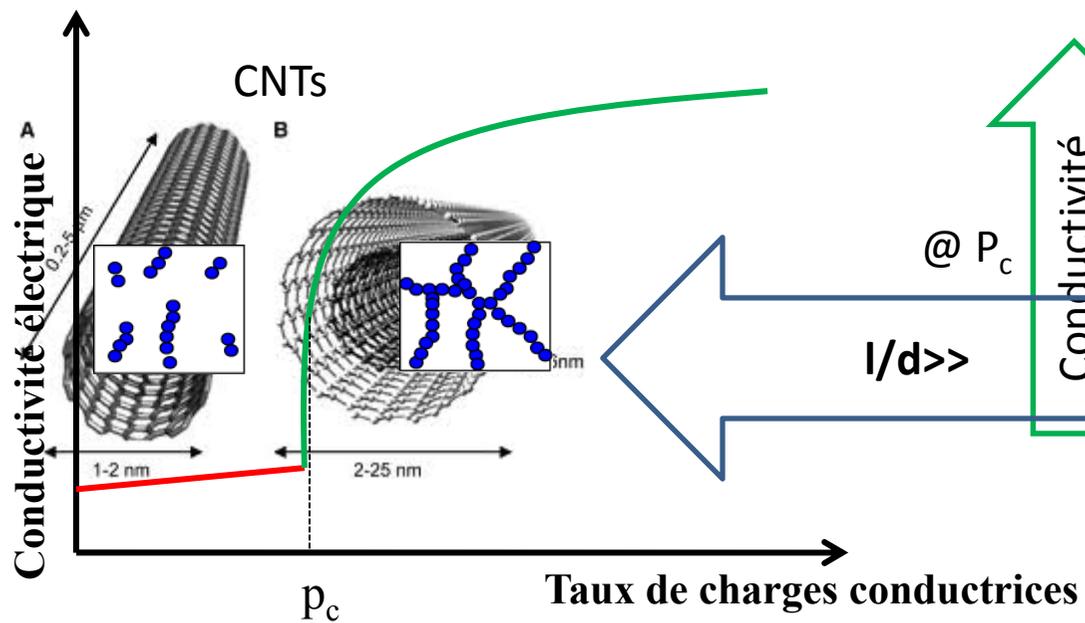
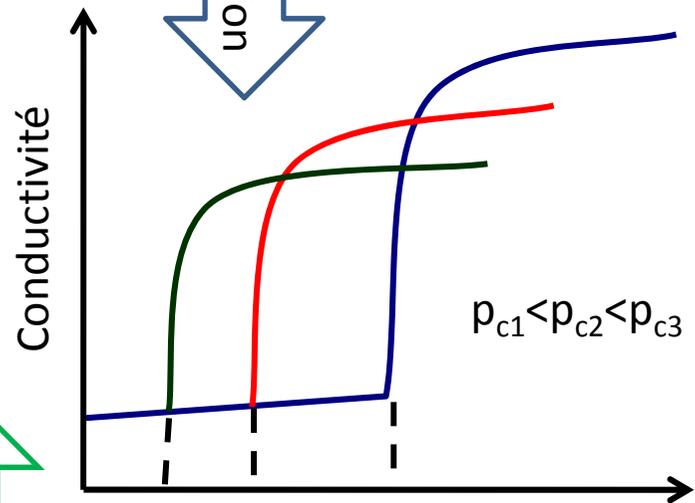
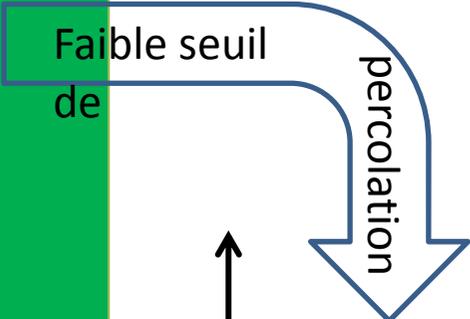
➤ Augmentation de l'interface entre la matrice polymère et la nanocharge



Bockstaller MR et al, Advanced Materials. 2005:17(11)

# Objectifs

- 1- Elaboration d'un NCPC**
  - ✓ Faible percolation électrique (faible taux de charges)
  - ✓ Bonne conductivité électrique
- 2- Etude**
  - ✓ Mécanismes de conduction électronique
  - ✓ Conductivités thermiques
  - ✓ Interactions charge-matrice (caractérisation par RMN solide)



## Choix de Nanoparticules Conductrices

### Nanotubes de carbone

- Faible densité:  $d \sim 1.75 \text{ g/cm}^3$  (MWCNTs)
- Bonne **conductivité électrique**:  $\sigma \sim 10^{-1} - 10^3 \text{ (S/cm)}$
- Bonnes propriétés mécaniques et **thermique**

NCPC faiblement  
chargés

### Nanoparticules d'argent

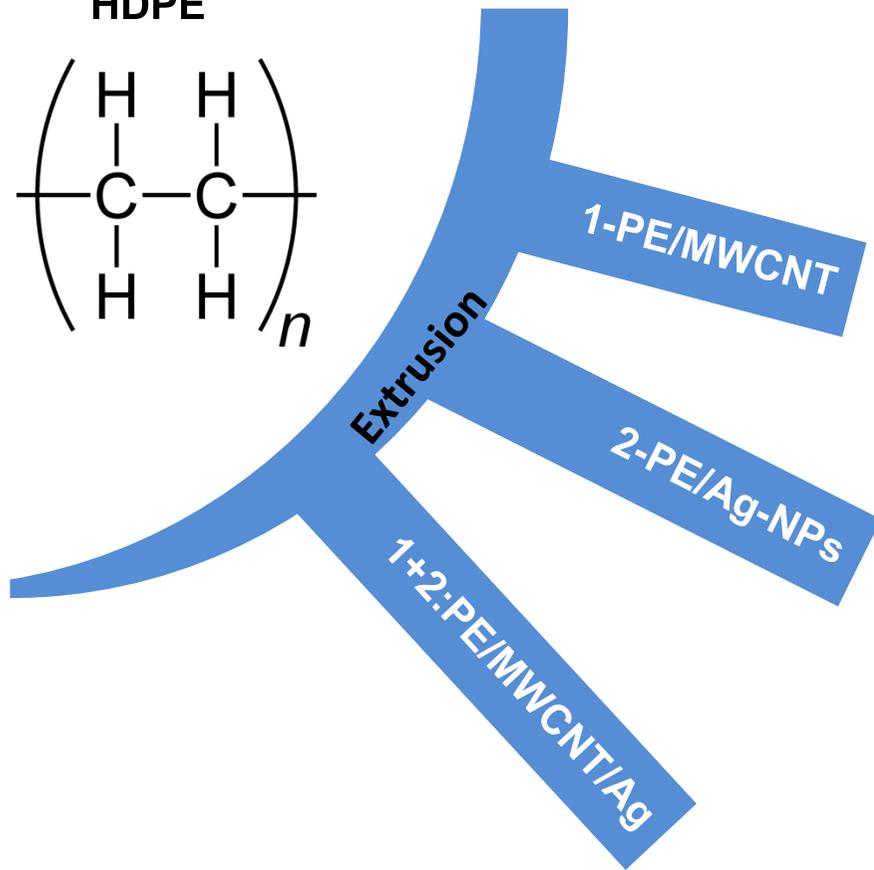
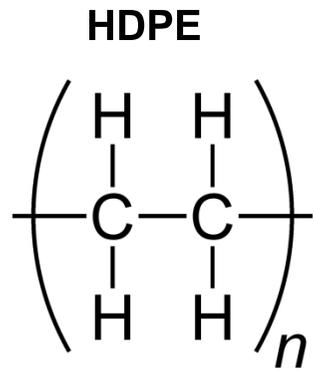
- Excellentes conductivités **électriques et thermiques**
- **Conductivité** de type métallique,  $\sigma \sim 10^6 \text{ (S/cm)}$

NCPC possédant  
bonne conductivité



Intérêt de créer une architecture en se basant sur le concept de mélange de nano charges de nature différente

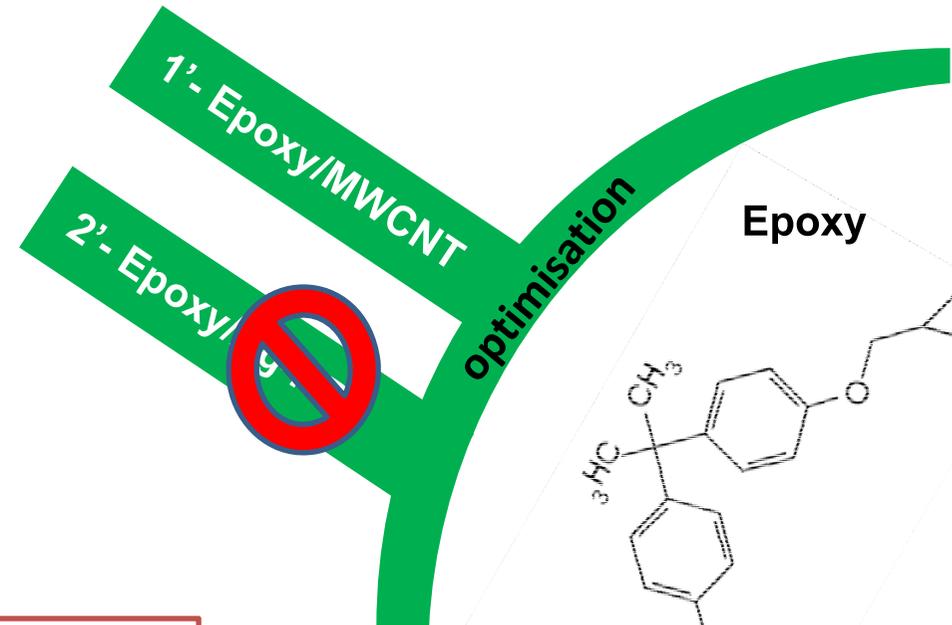
# Choix des matrices polymères et élaboration des composites



1= Masterbatch PE/MWCNT+PE

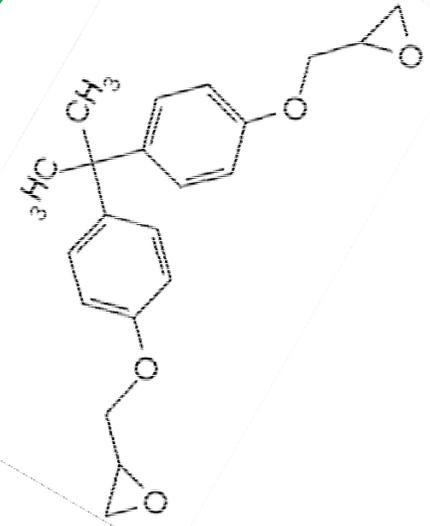
2= PE+Ag-NPs (100nm)

1+2= Masterbatch PE/MWCNT+PE+Ag-NPS



1'= Masterbatch DGEBA/MWCNT +pre-époxy

Epoxy



# Plan

---

Nanocomposites PE/MWCNT

Nanocomposites PE/Ag-NPs

Nanocomposites hybrides PE/MWCNT/Ag-NPs

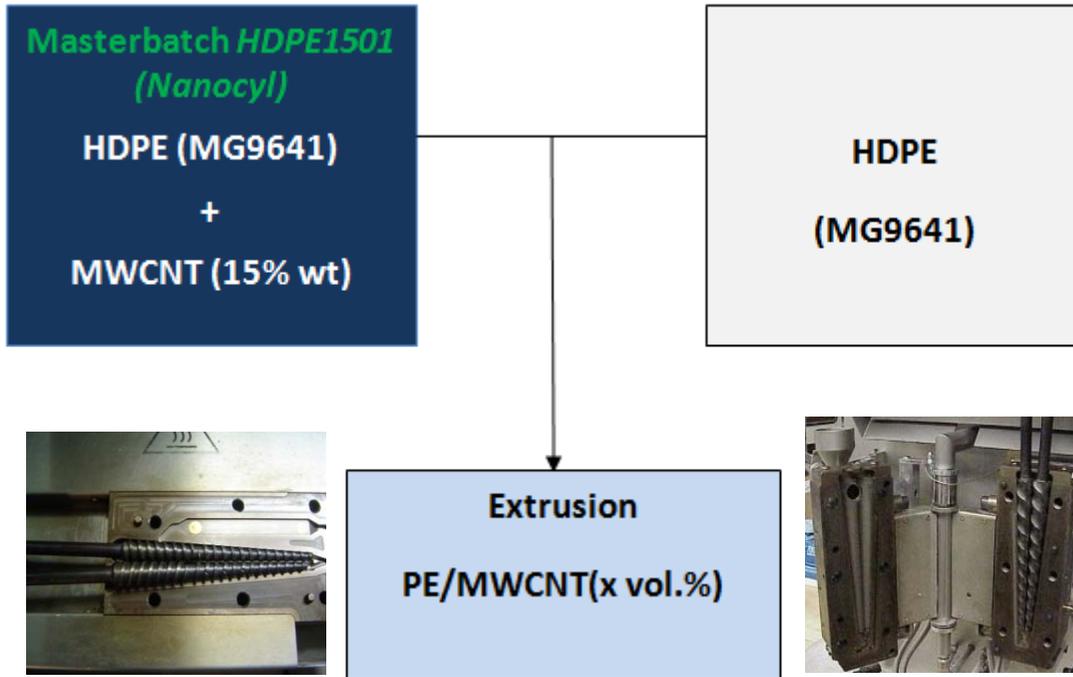
Nanocomposites Epoxy/MWCNT

Etudes des mécanismes de conduction électronique dans les NCPC  
PE/MWCNT & Epoxy/MWCNT

Caractérisations des NCPC par RMN solide haute résolution

Conclusions & Perspectives

# PE/MWCNT- Elaboration



Haake minilab II  
Série 1

Micro DSM  
Série 2

## Paramètres d'extrusion

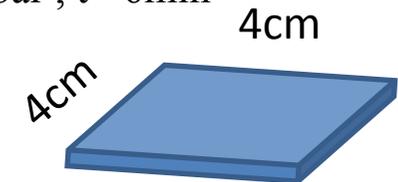
- $T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Vitesse de rotation = 80 rpm

$$\frac{\dot{\gamma}_{\text{Haake minilab II}}}{\dot{\gamma}_{\text{Micro DSM}}} = 1.8$$

- Temps de mélange  $\sim 10\text{ min}$

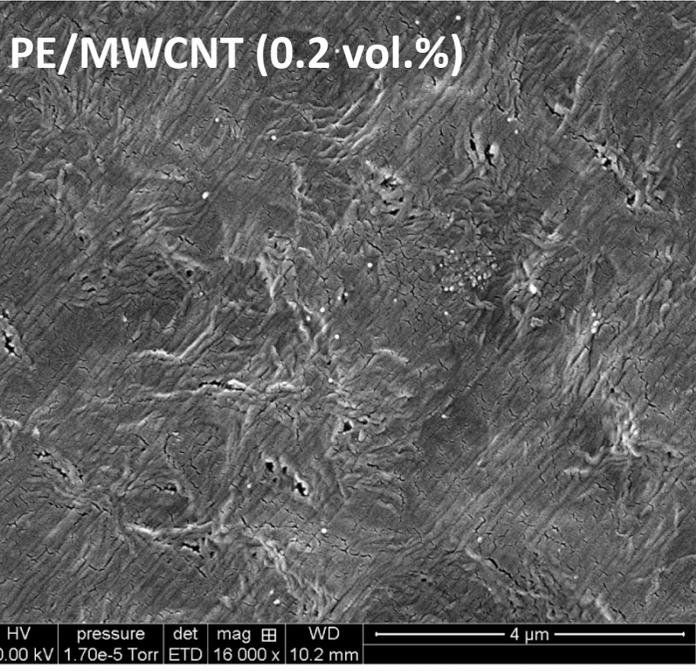
## Mise en forme par presse

- $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $P=100\text{ bar}$ ,  $t=6\text{ min}$

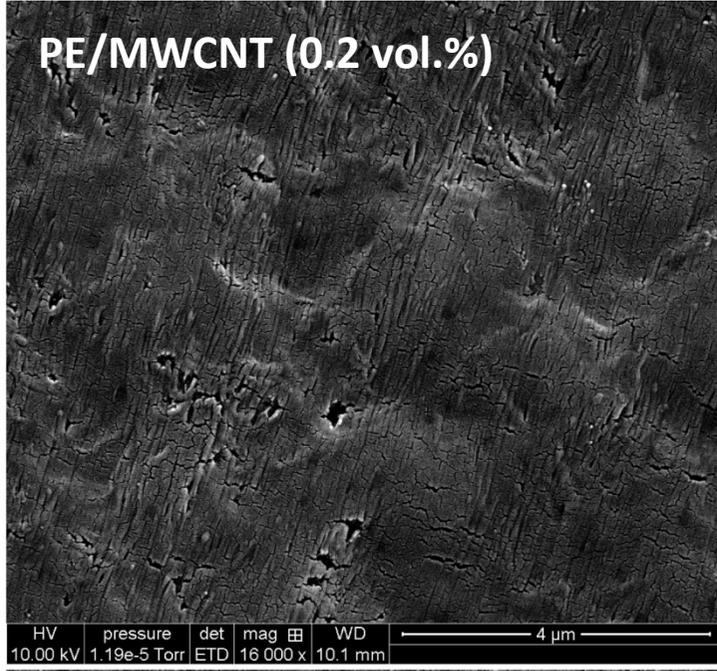
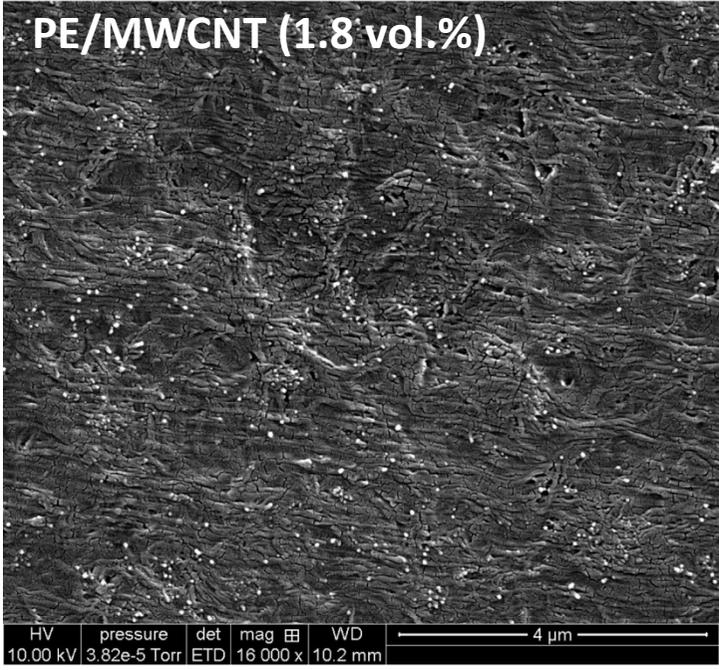


$e = 0.5\text{ mm}$

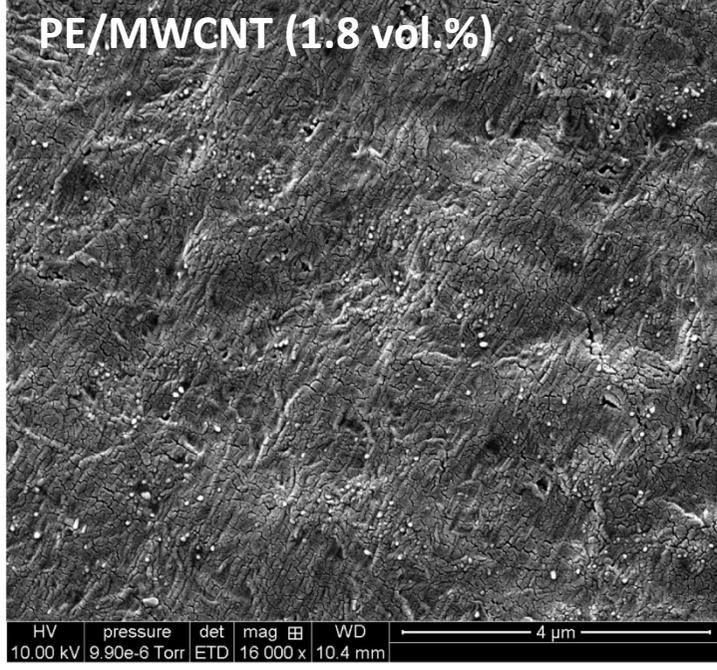
HDPE	Référence	d (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>f</sub> (°C)	MFI(g/10min)	Xc (%)	$\sigma_{dc}$ (S/cm)
	MG9641b	0.96	135	8	70 (DSC)	-
MWCNTs	Production	l(μm)	d(nm)	Pureté (%)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	$\sigma_{dc}$ (S/cm)
	CVD	$\sim 1.5$	$\sim 9.5$	90	$\sim 250$	1E-2



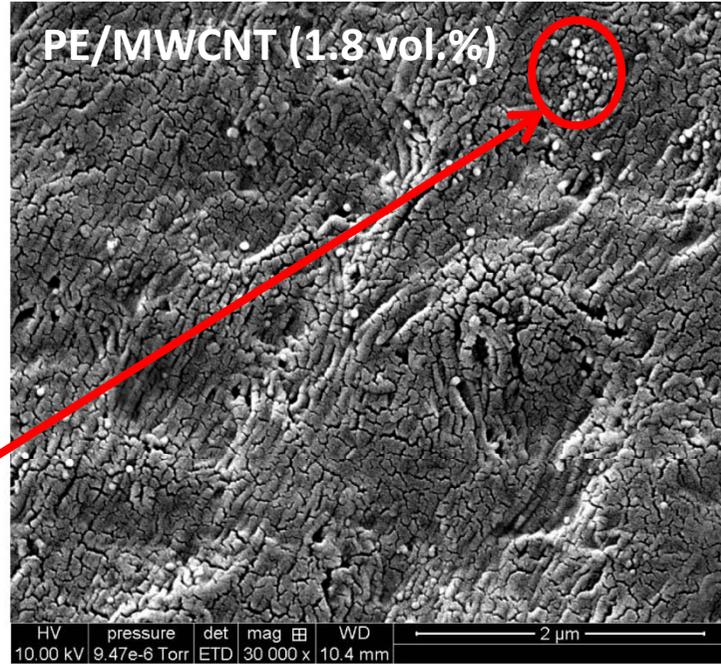
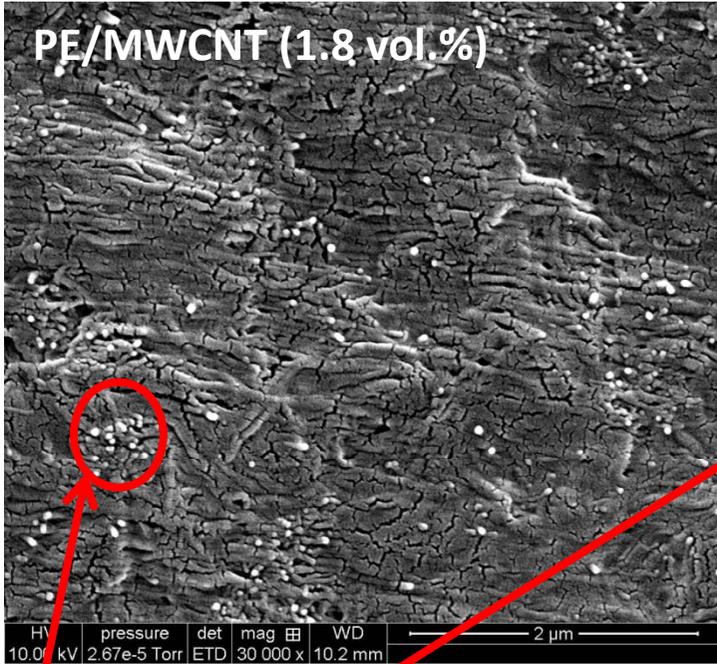
Série I



Série II

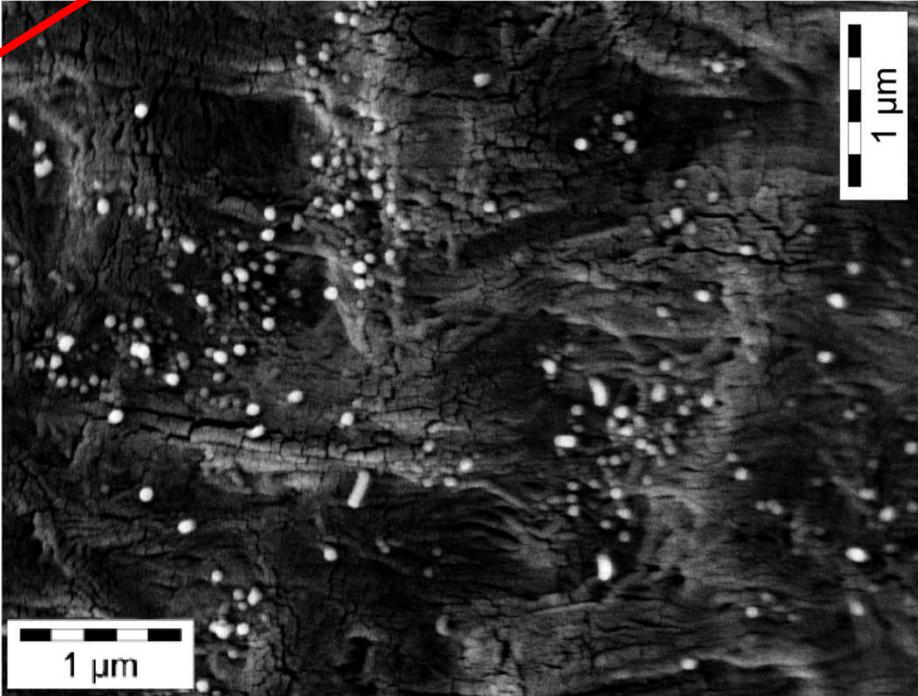


Série I



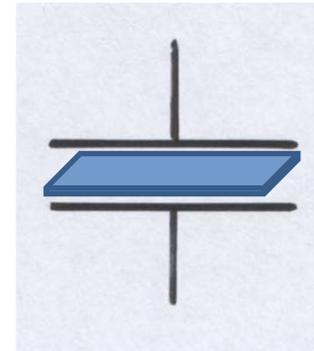
Série II

Aggrégats

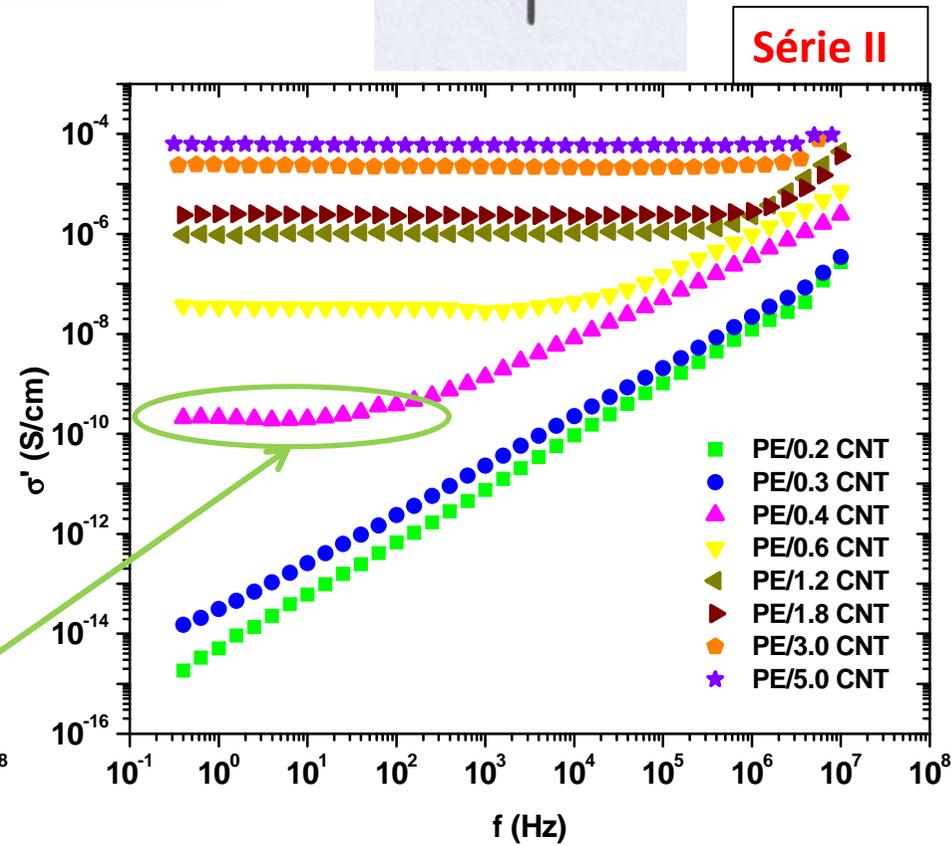
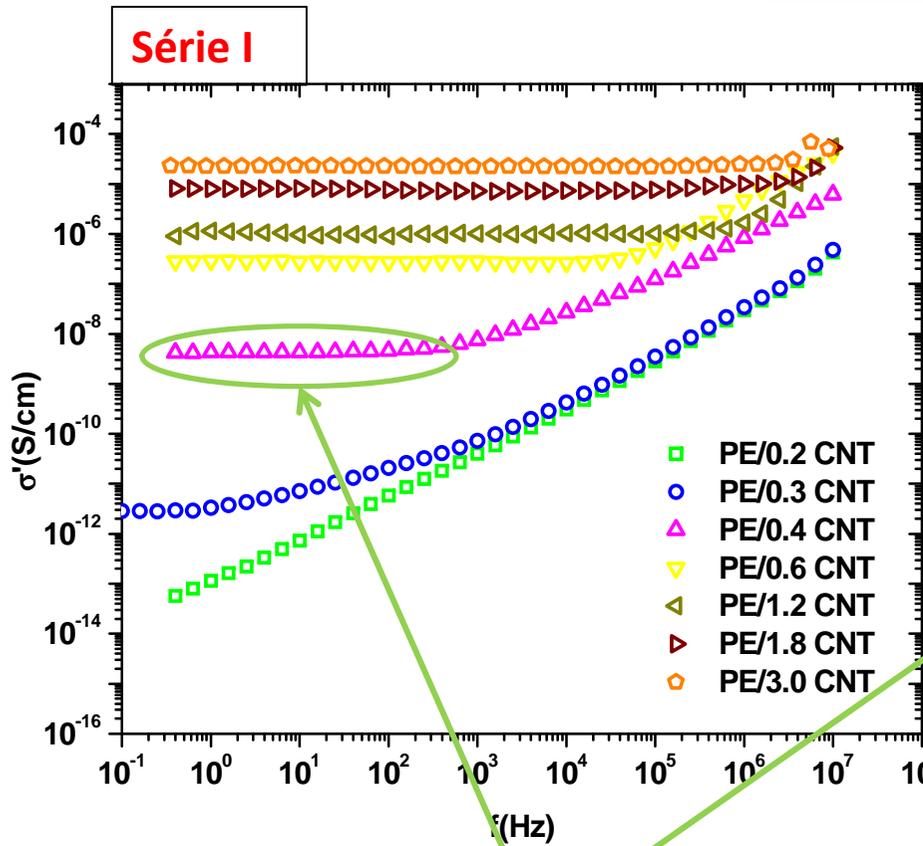


Grossissement

# PE/MWCNT- Propriétés électriques ( $\sigma'$ vs $f$ )



$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s$$



$p_c \sim 0.4$  vol.% dans les deux cas

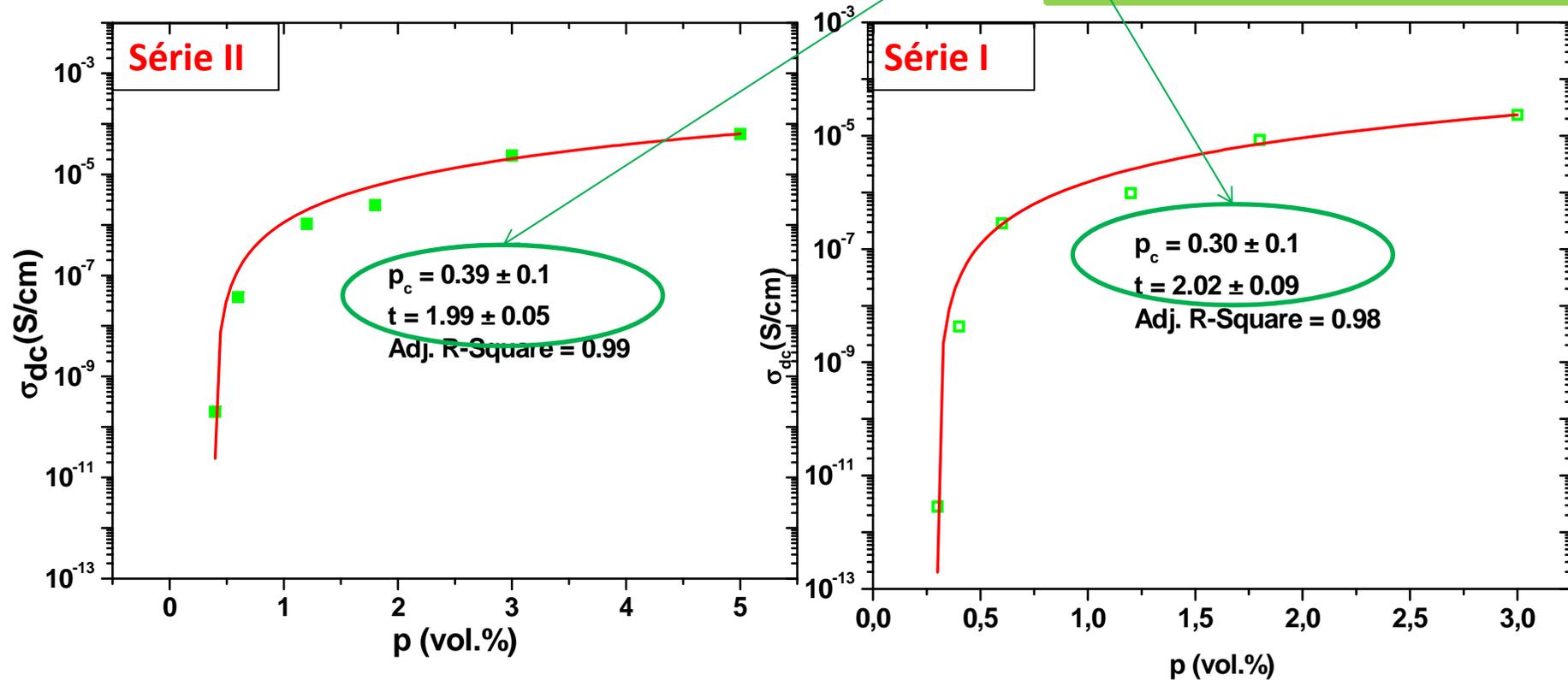
$\sigma_{max}$  (S/cm) =  $6.3E-5$  (@ 5 vol.%)

# PE/MWCNT- Percolation électrique

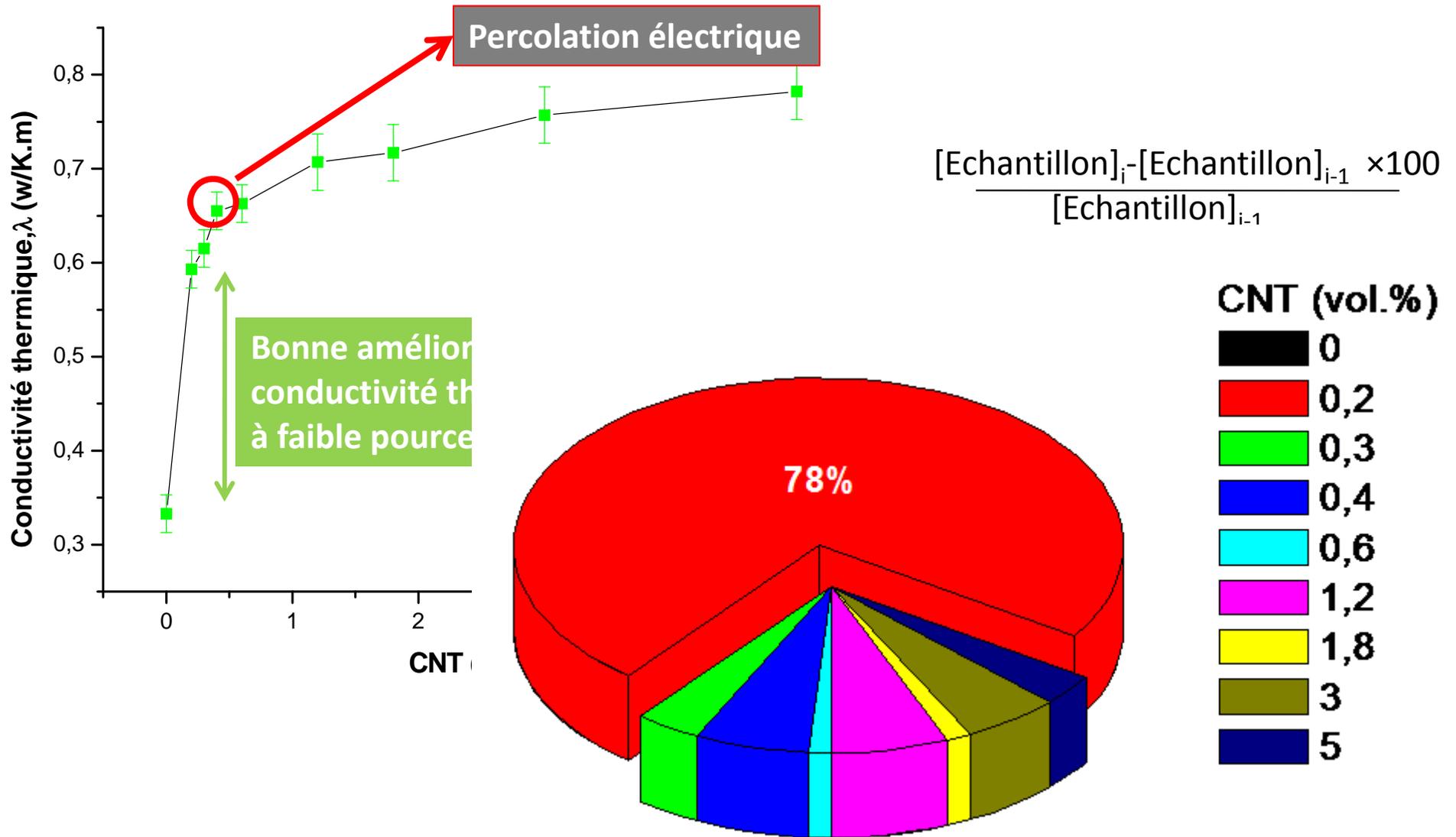
Loi de percolation

$\sigma_{dc}(p) \sim (p-p_c)^t$  pour  $p > p_c$   
 $t \sim 2$  pour une percolation en 3D

Faible percolation électrique  
 $p_c \sim 0.4$  vol.%  
 Percolation en 3D ( $t \sim 2$ )



# PE/MWCNT- Conductivité thermique



Nanocomposites PE/MWCNT

Nanocomposites PE/Ag-NPs

Nanocomposites hybrides PE/MWCNT/Ag-NPs

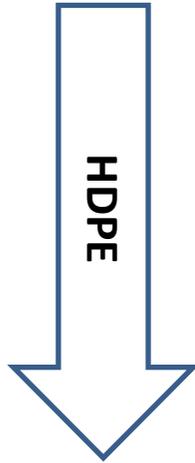
Nanocomposites Epoxy/MWCNT

Etudes des mécanismes de conduction électronique dans les NCPC  
PE/MWCNT & Epoxy/MWCNT

Caractérisations des NCPC par RMN solide haute résolution

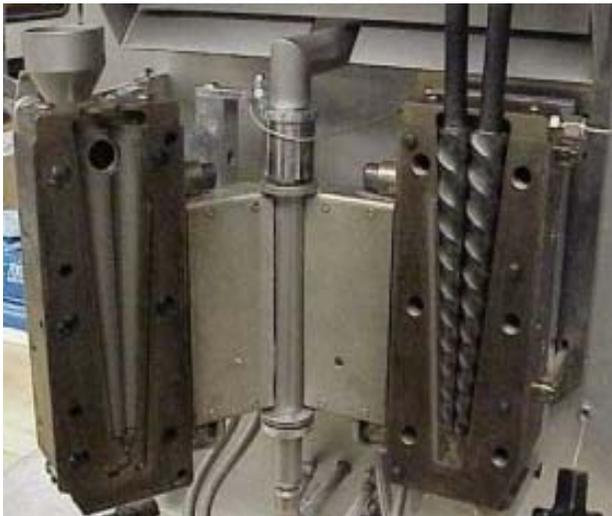
Conclusions & Perspectives

# PE/Ag-NPs- Elaboration

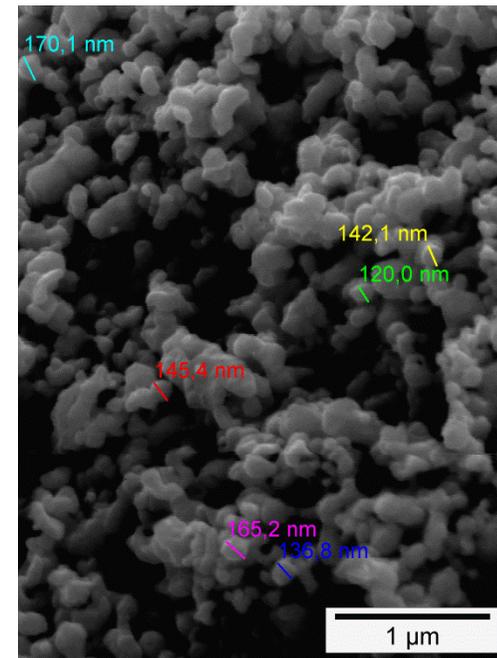
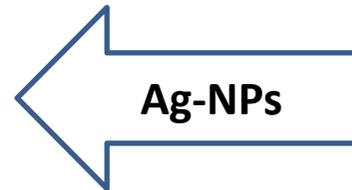


Elaboration par extrusion

- T=170 °C
- Vitesse de rotation = 100 rpm
- Temps de mélange ~ 15 min

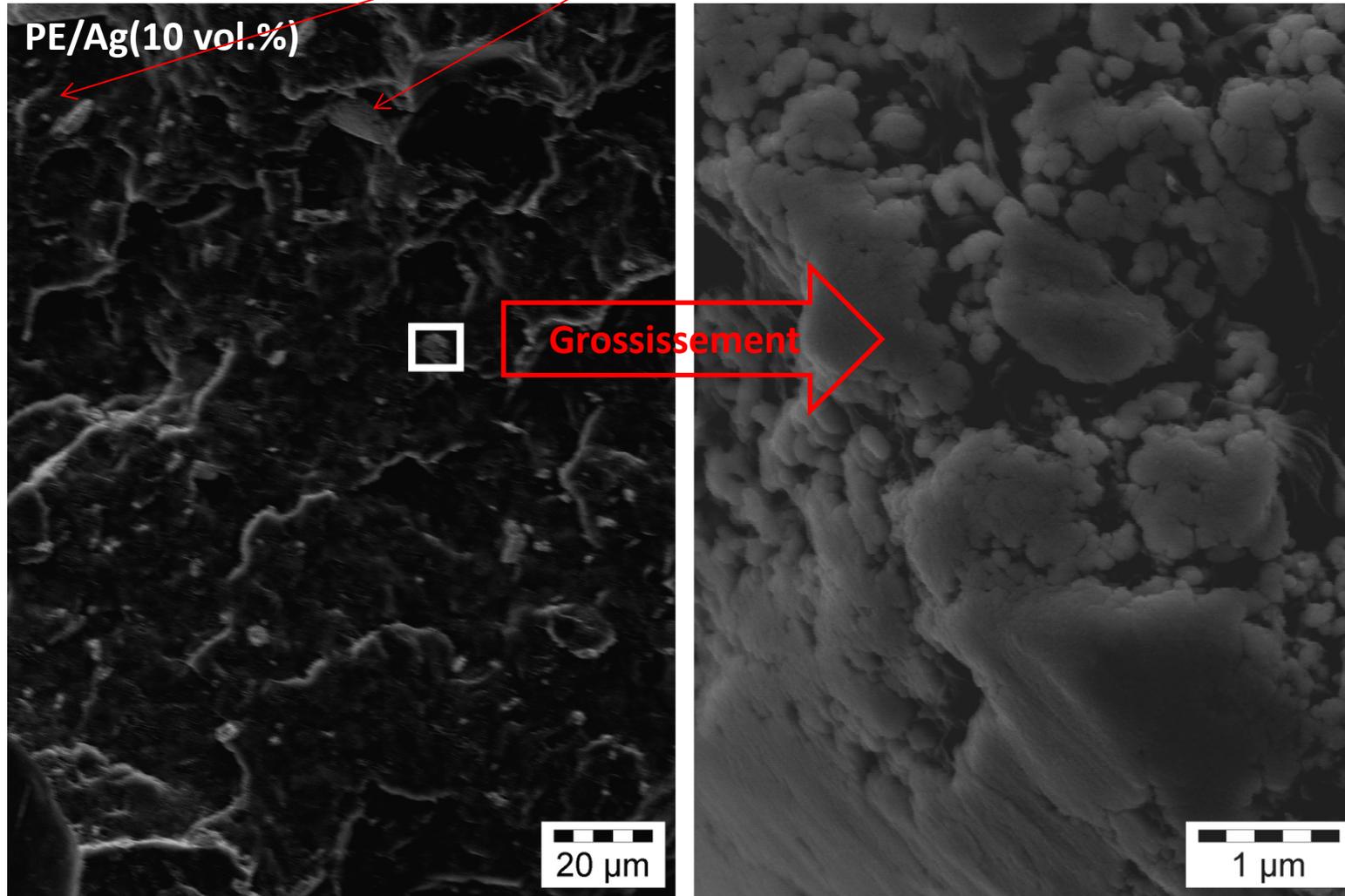


**Micro DSM**

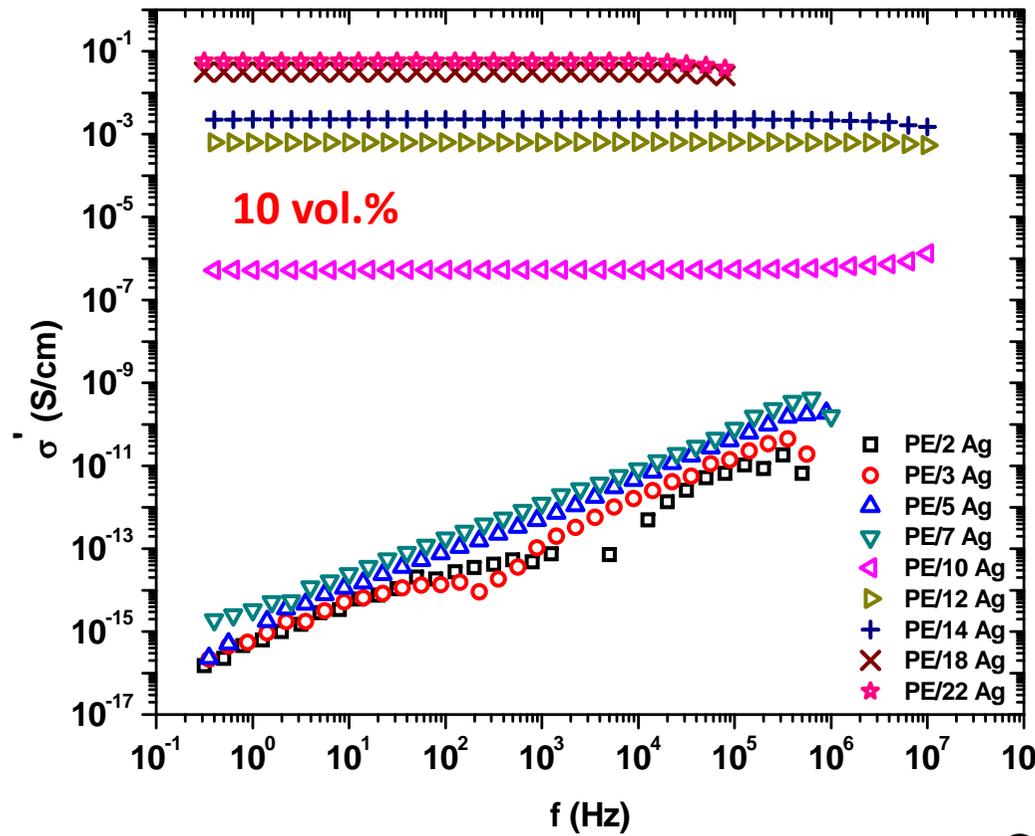


# PE/Ag-NPs- morphologie

Aggrégats d'Ag-NPs

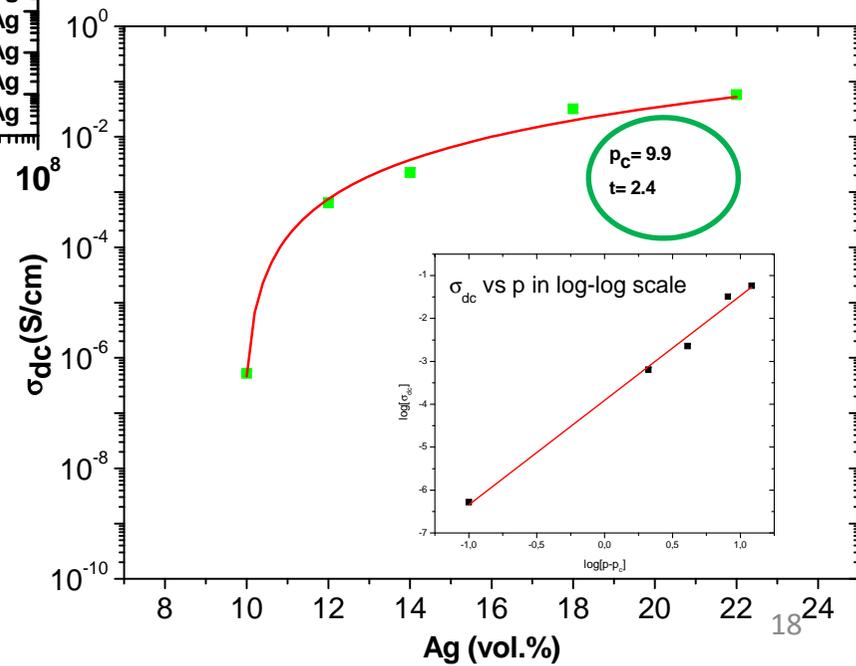


# PE/Ag-NPs- Propriétés électriques

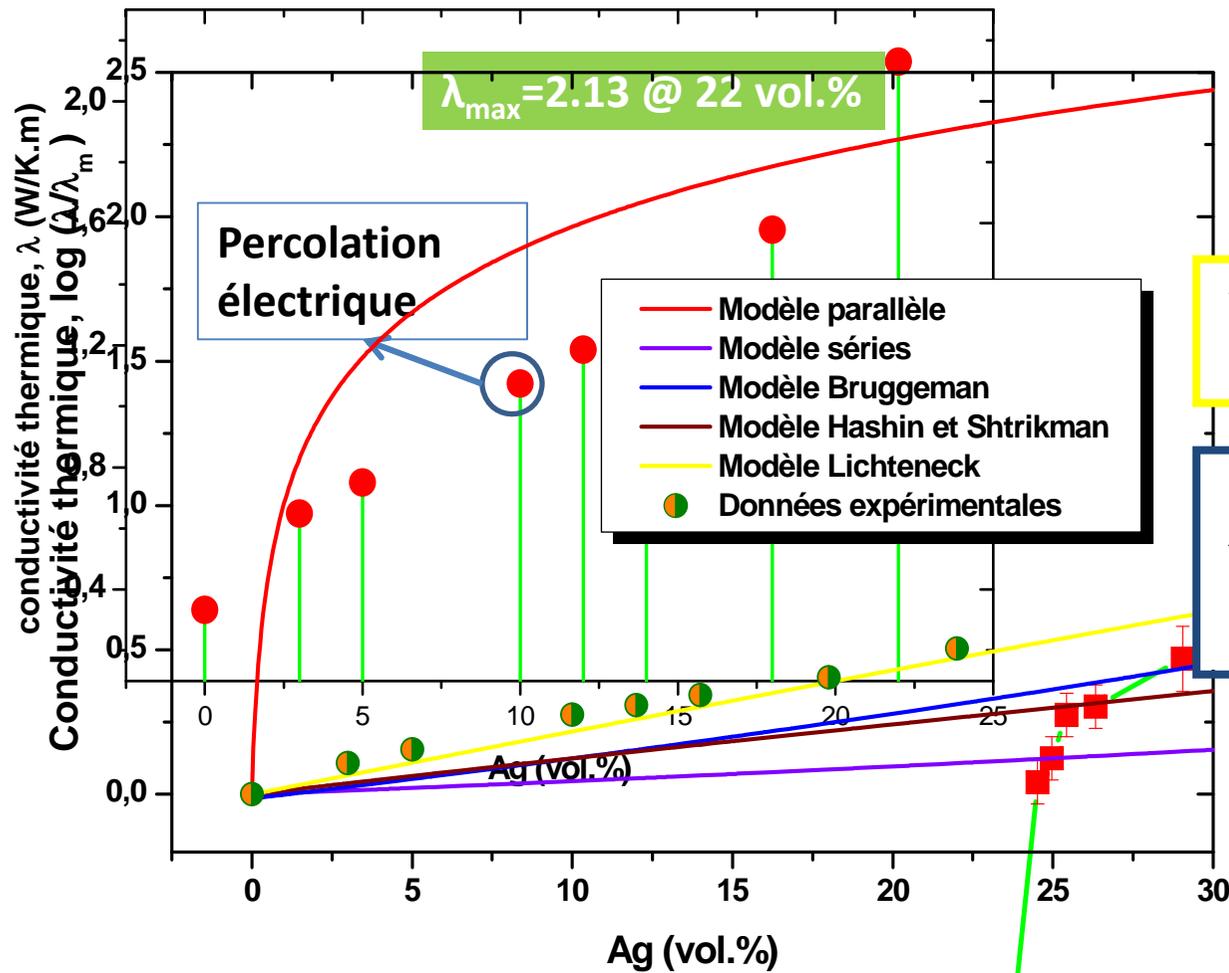


Percolation

$\sigma_{max} \sim 6E-2$  (S/Sm) @ 22 vol.%



# PE/Ag-NPs- Conductivité thermique/modélisation



$$\lambda = \lambda_m (1 - \rho) + \rho \lambda_f$$

$$\log \lambda = \log \lambda_m (1 - \rho) + \rho \log \lambda_f$$

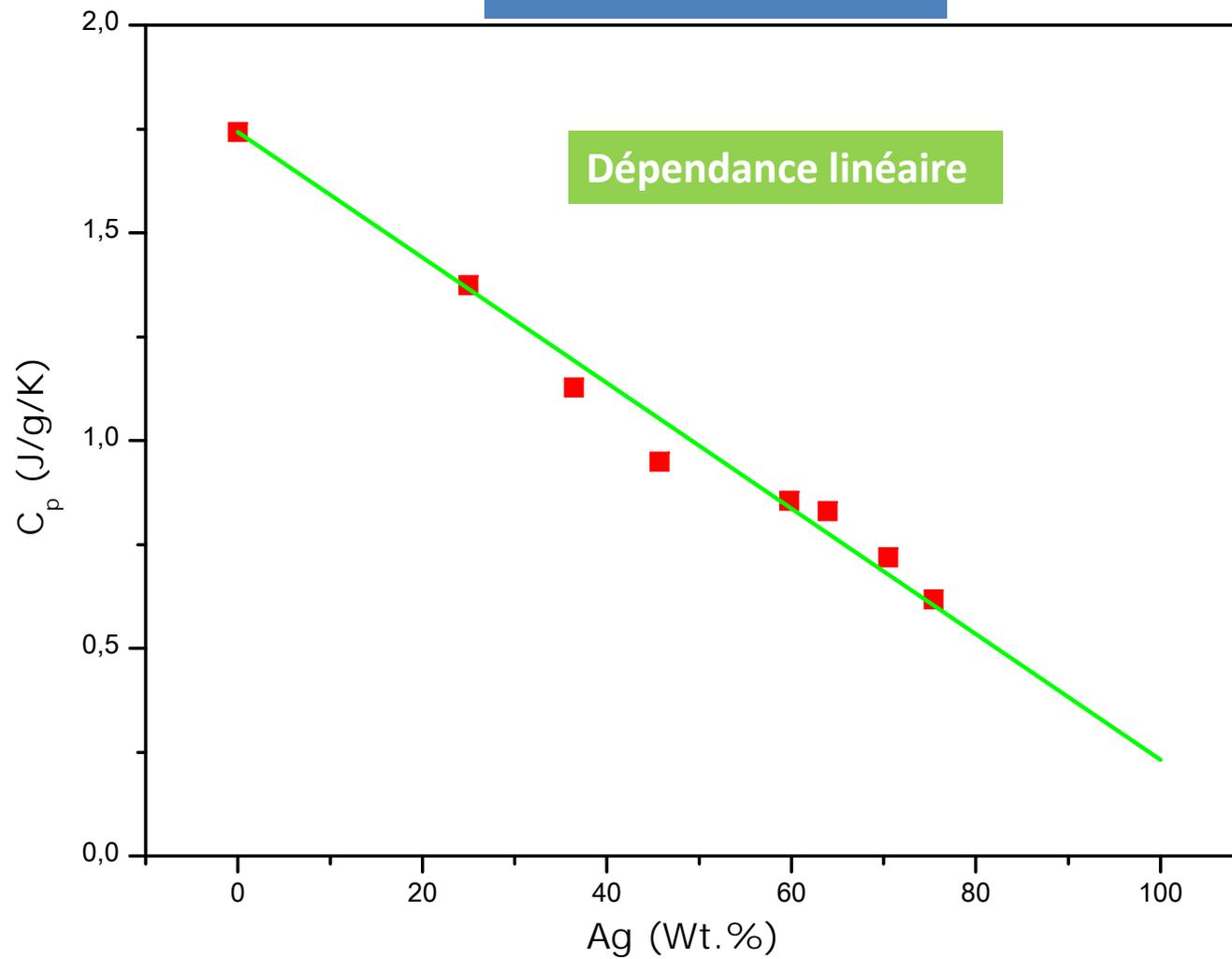
$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_m \left( u - \frac{(1 - \rho) \left( (\lambda_f / \lambda_m) - 1 \right)^3}{3u} \right)$$

$$\lambda = \lambda_m + \frac{\rho}{\frac{1}{\lambda_f - \lambda_m} + \frac{(1 - \rho)}{dt \lambda_m}}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{(1 - \rho)}{\lambda_m} + \frac{\rho}{\lambda_f}$$

# PE/Ag-NPs- Conductivité thermique/Loi des mélanges

$$C_{p,c} = C_{p,m} W_m + C_{p,f} W_f$$



Nanocomposites PE/MWCNT

Nanocomposites PE/Ag-NPs

**Nanocomposites hybrides PE/MWCNT/Ag-NPs**

Nanocomposites Epoxy/MWCNT

Etudes des mécanismes de conduction électronique dans les NCPC  
PE/MWCNT & Epoxy/MWCNT

Caractérisations des NCPC par RMN solide haute résolution

**Conclusions & perspectives**

# PE/Ag-NPs- Elaboration

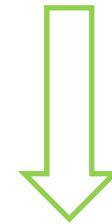
PE +Masterbatch PE/MWCNT



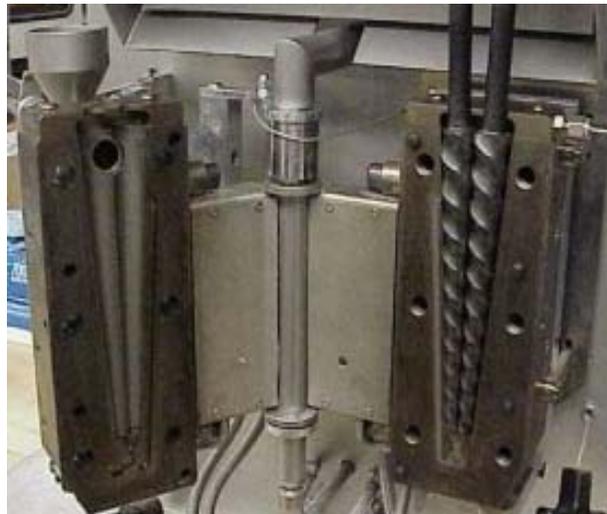
Composites PE/MWCNT

+

Ag-NPs (1; 3; 5 vol.%)



PE/MWCNT/Ag



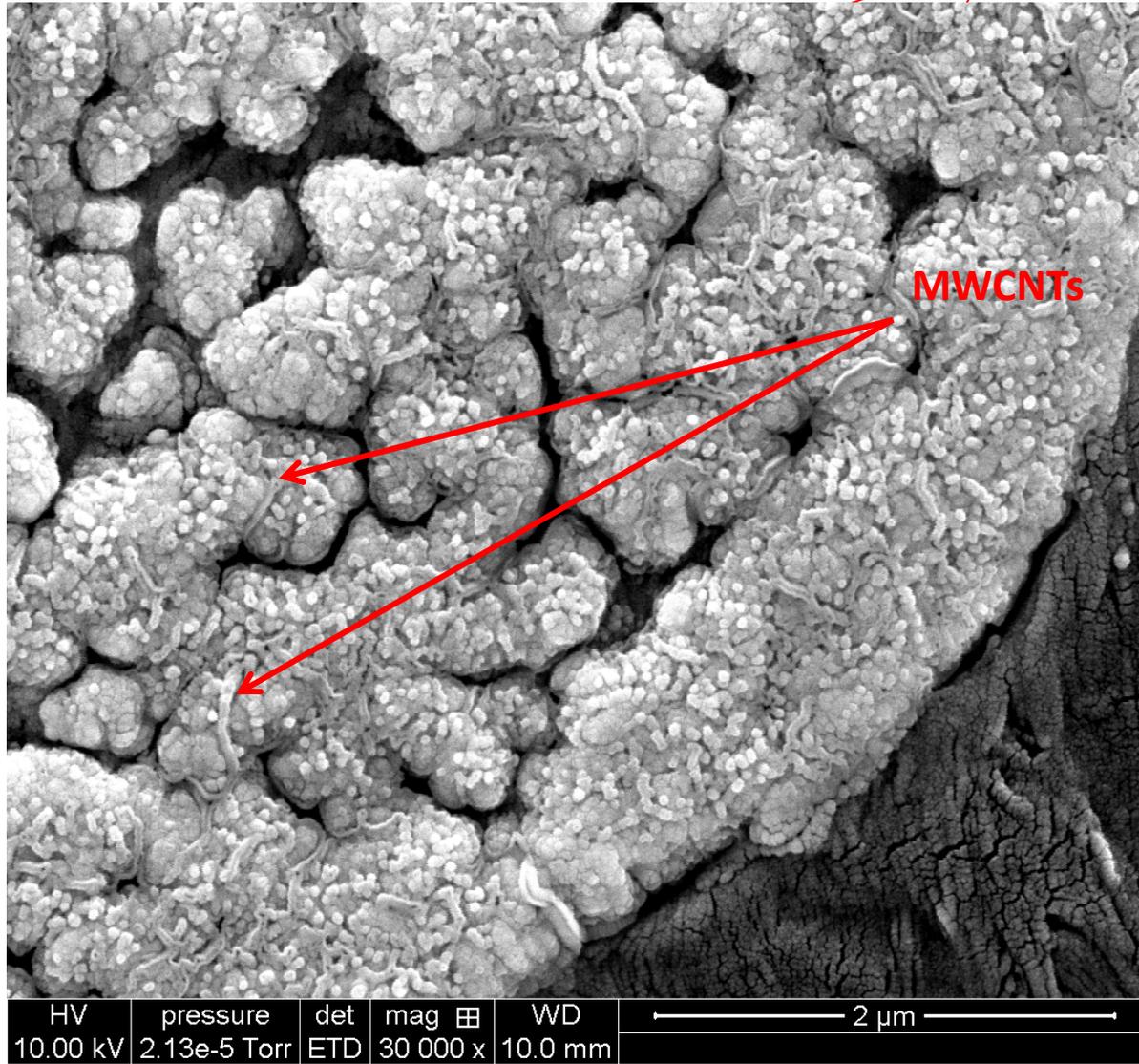
•T=170 °C

•Vitesse de rotation = 100 rpm

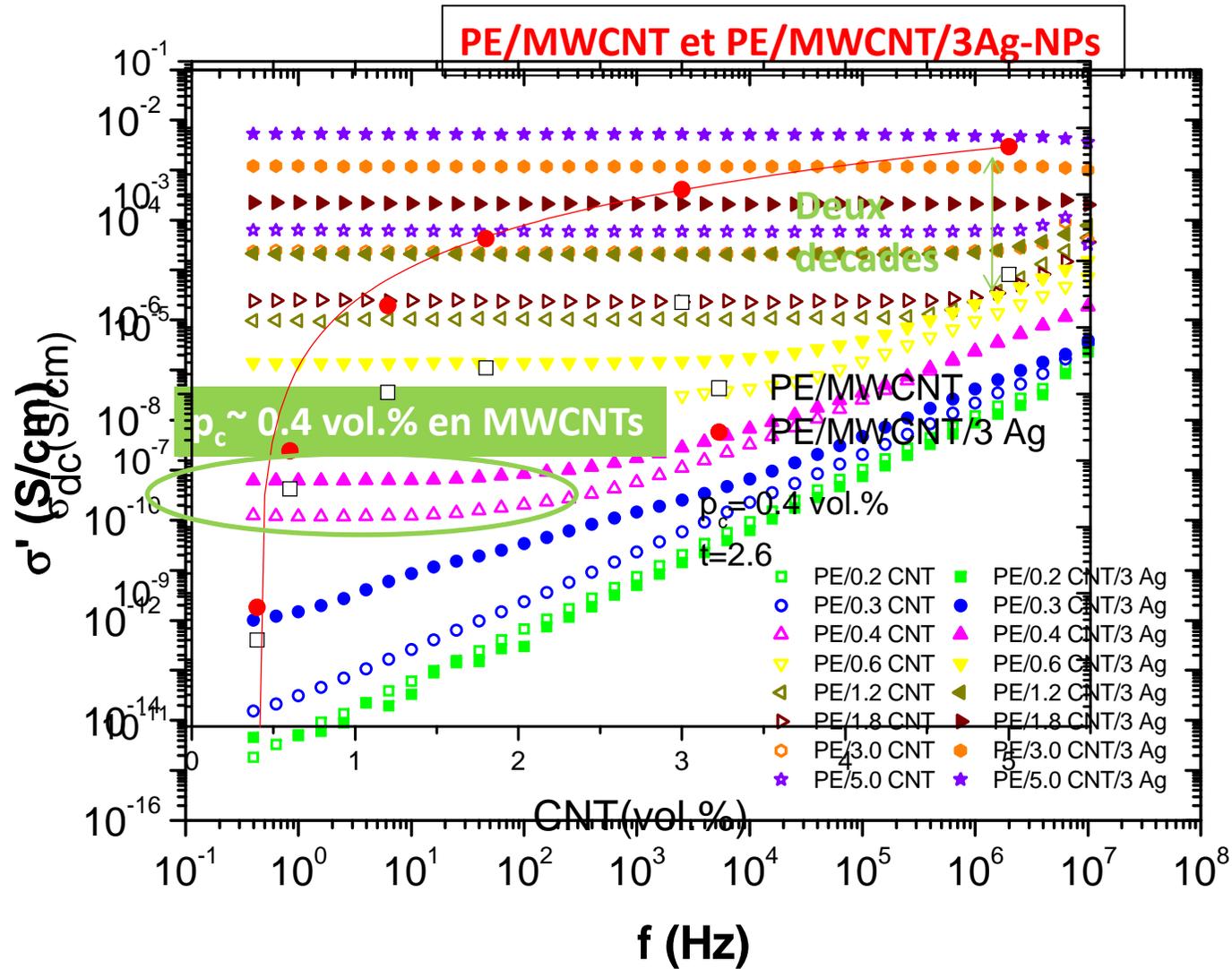
•Temps de mélange ~ 15 min

# PE/MWCNT/3Ag-NPs- morphologie

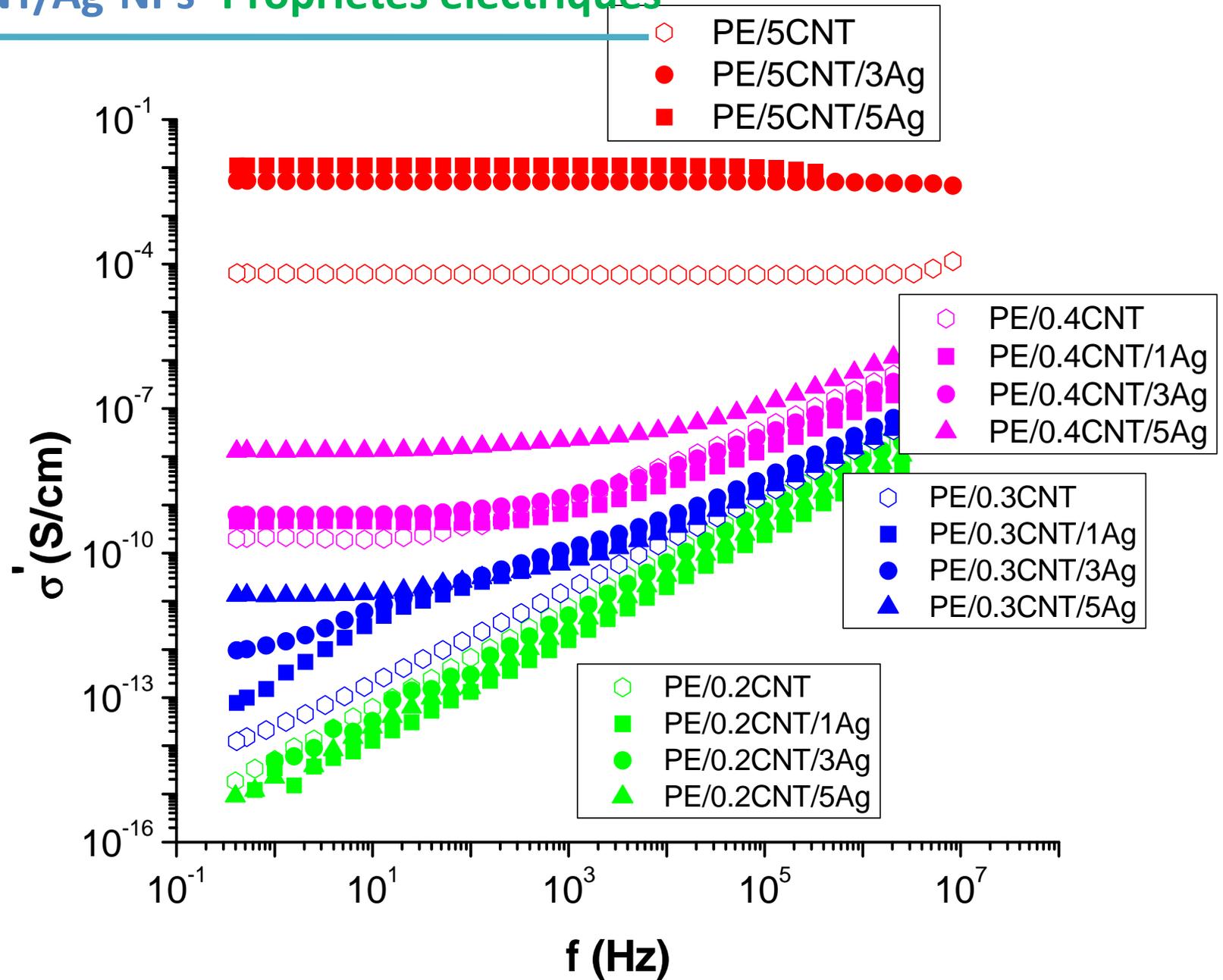
Aggrégats des Ag-NPs



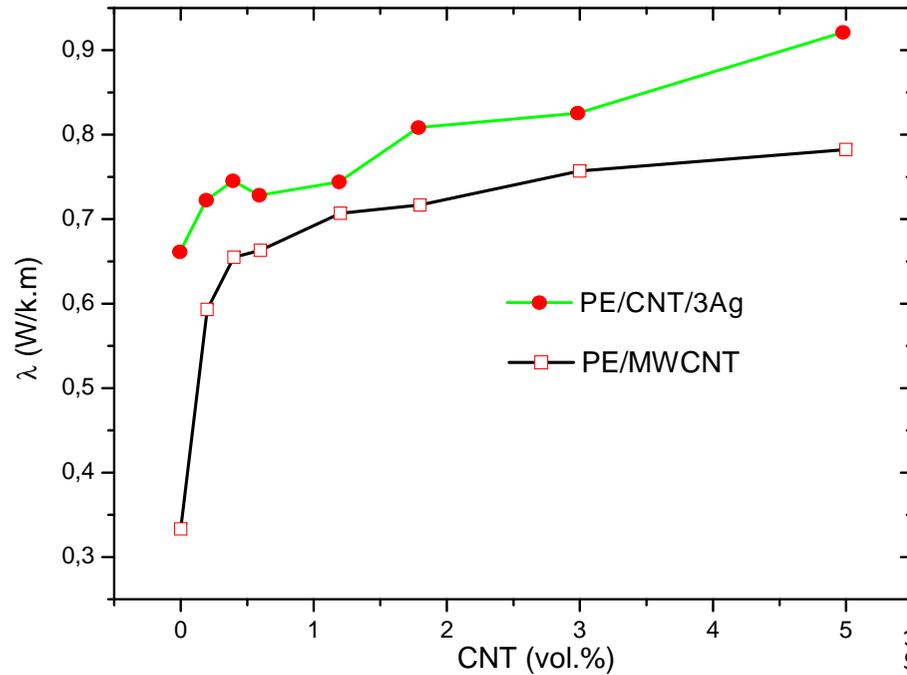
# PE/MWCNT/3Ag-NPs- Propriétés électriques



# PE/MWCNT/Ag-NPs- Propriétés électriques

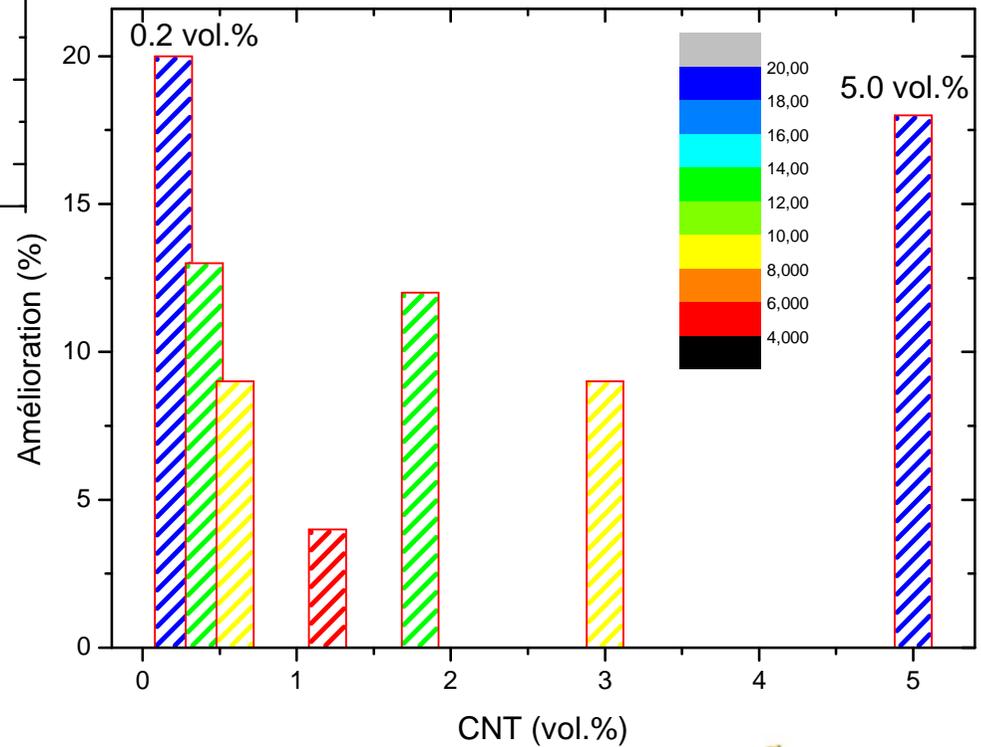


# PE/MWCNT/Ag-NPs- Conductivité thermique

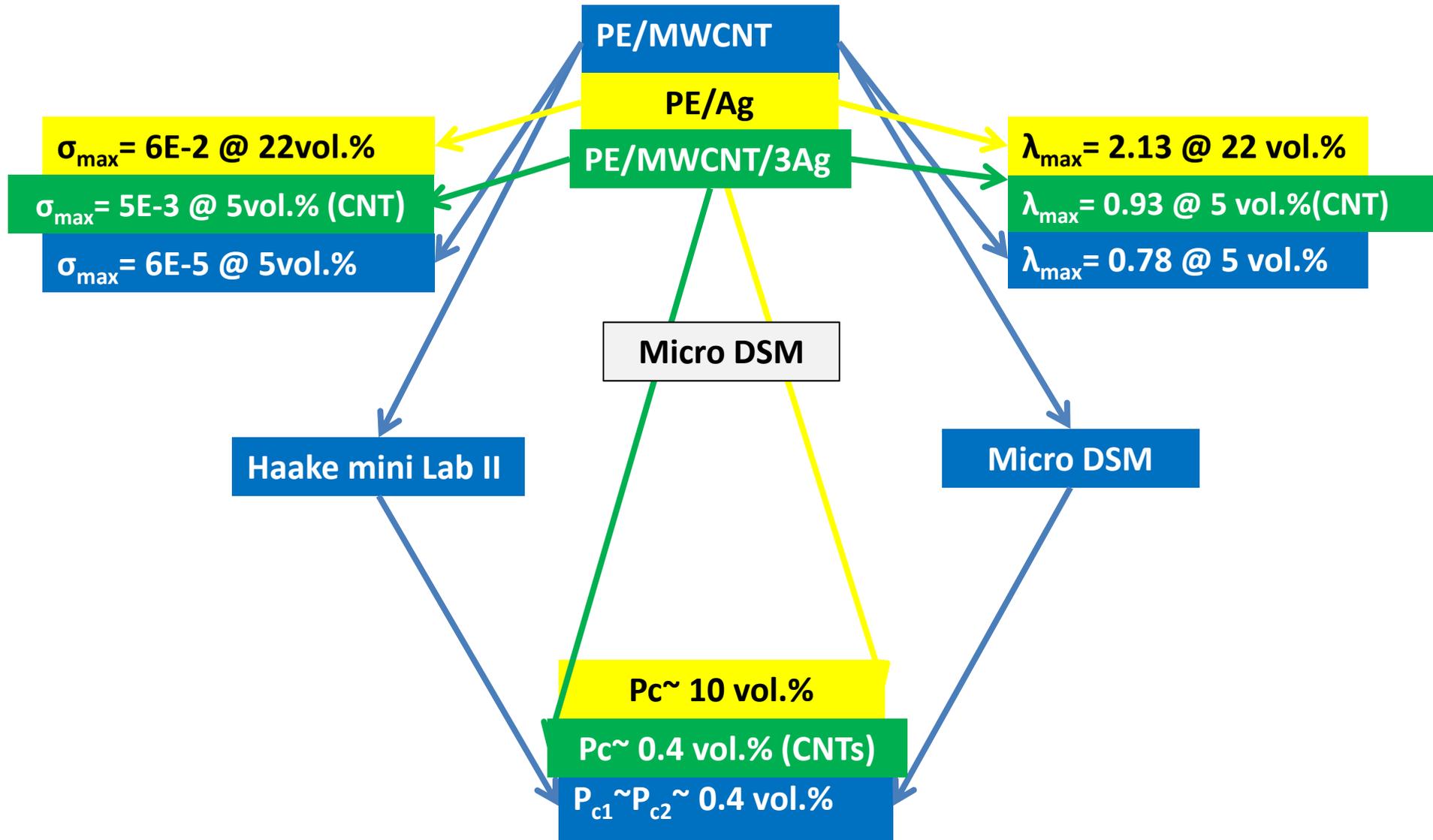


[Ag]= 3 vol.%

$$(\lambda_{PE/MWCNT/3Ag} - \lambda_{PE/CNT}) 100 / \lambda_{PE/CNT}$$



# Composites conducteurs à base de PE- Bilan



Nanocomposites PE/MWCNT

Nanocomposites PE/Ag-NPs

Nanocomposites hybrides PE/MWCNT/Ag-NPs

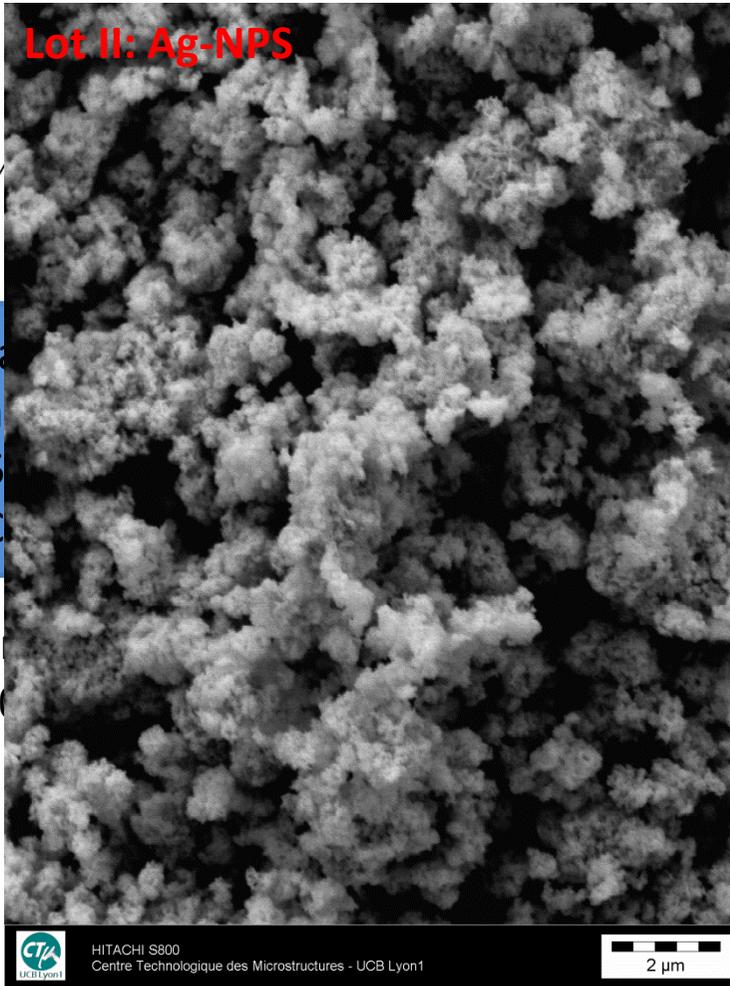
**Nanocomposites Epoxy/MWCNT**

Etudes des mécanismes de conduction électronique dans les NCPC  
PE/MWCNT & Epoxy/MWCNT

Caractérisations des NCPC par RMN solide haute résolution

**Conclusions & perspectives**

# Epoxy/MWCNT- Elaboration

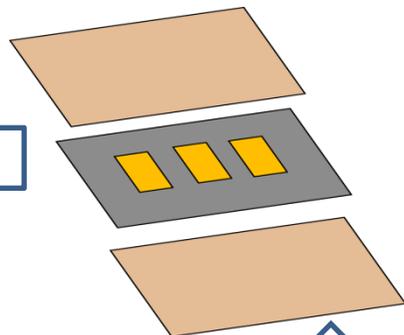


M  
Graph  
25  
MWC

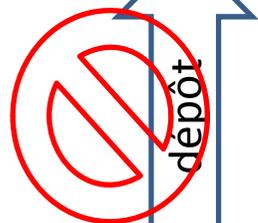
Rotatio  
8h @ 20

2h @150 °C  
3h @220 °C

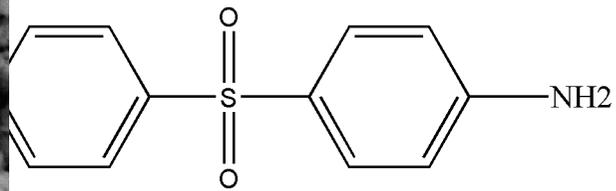
Cuisson, 2 cycles



Epoxy/Ag-NPS

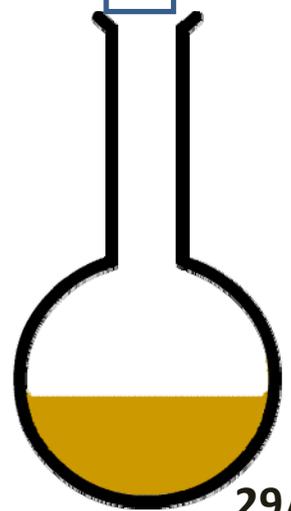


Durcisseur-DDS



~ 30 min @130 °C

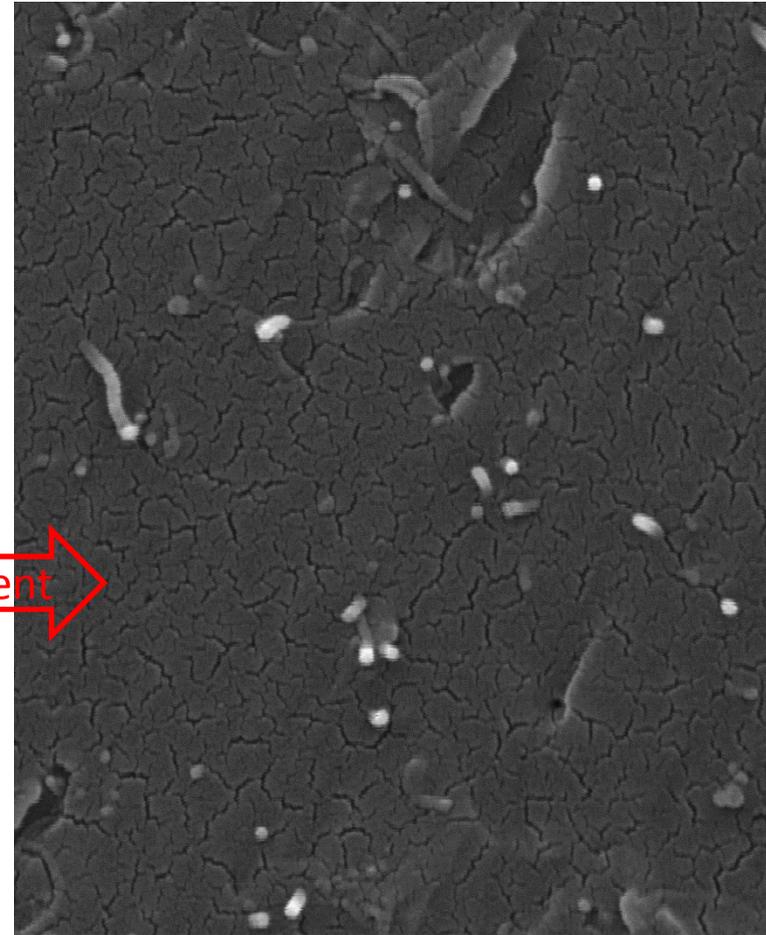
Réaction sous dégazage



# Epoxy/MWCNT- Etat de dispersion des MWCNTs

Epoxy/MWCNT (0.1 Vol.%)

Aggrégats des MWCNTs



Grossissement



Hitachi S800  
Centre Technologique des Microstructures - UCB Lyon1

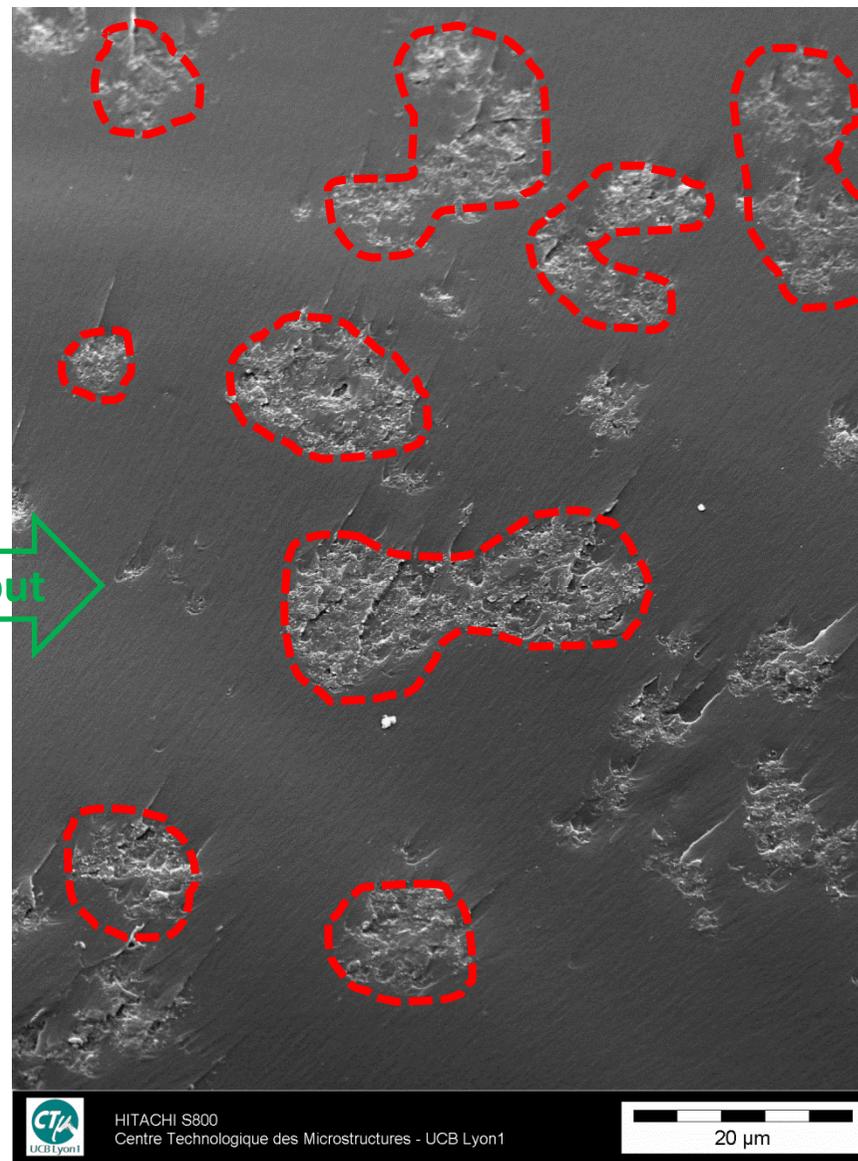
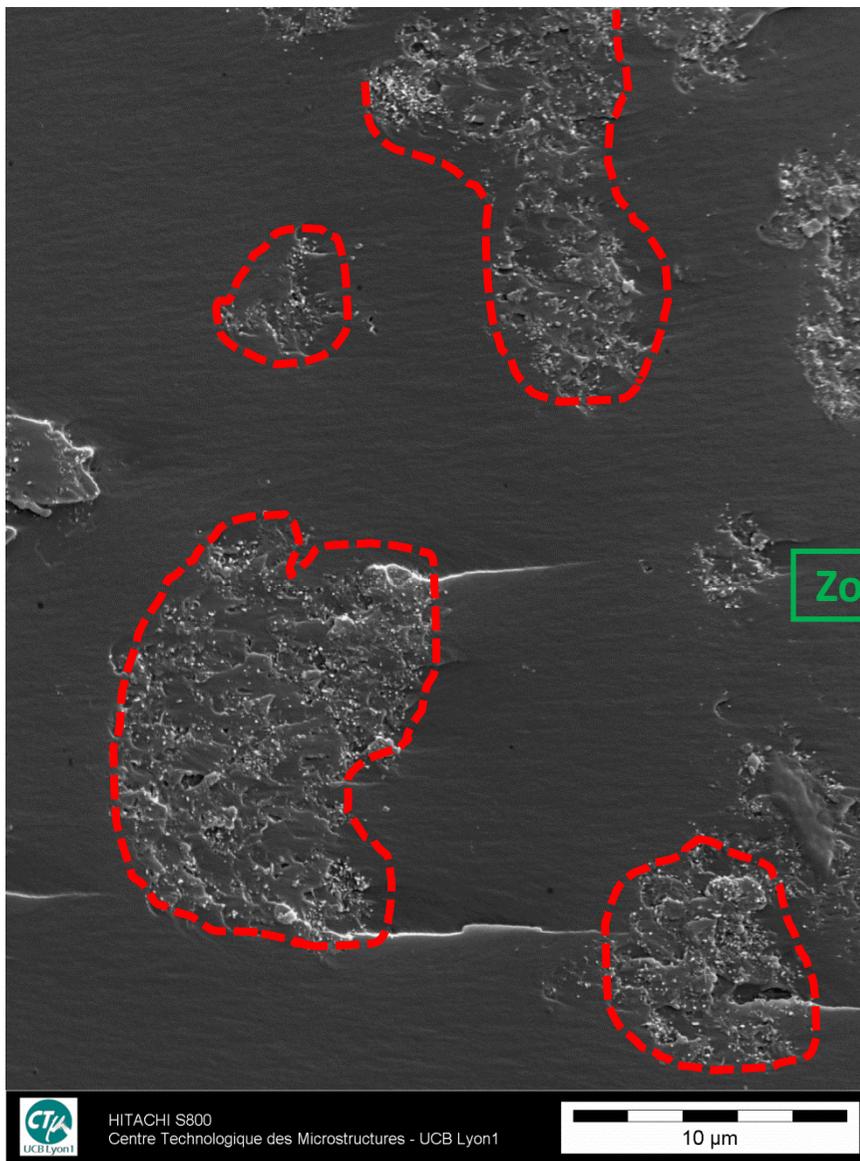


Hitachi S800  
Centre Technologique des Microstructures - UCB Lyon1

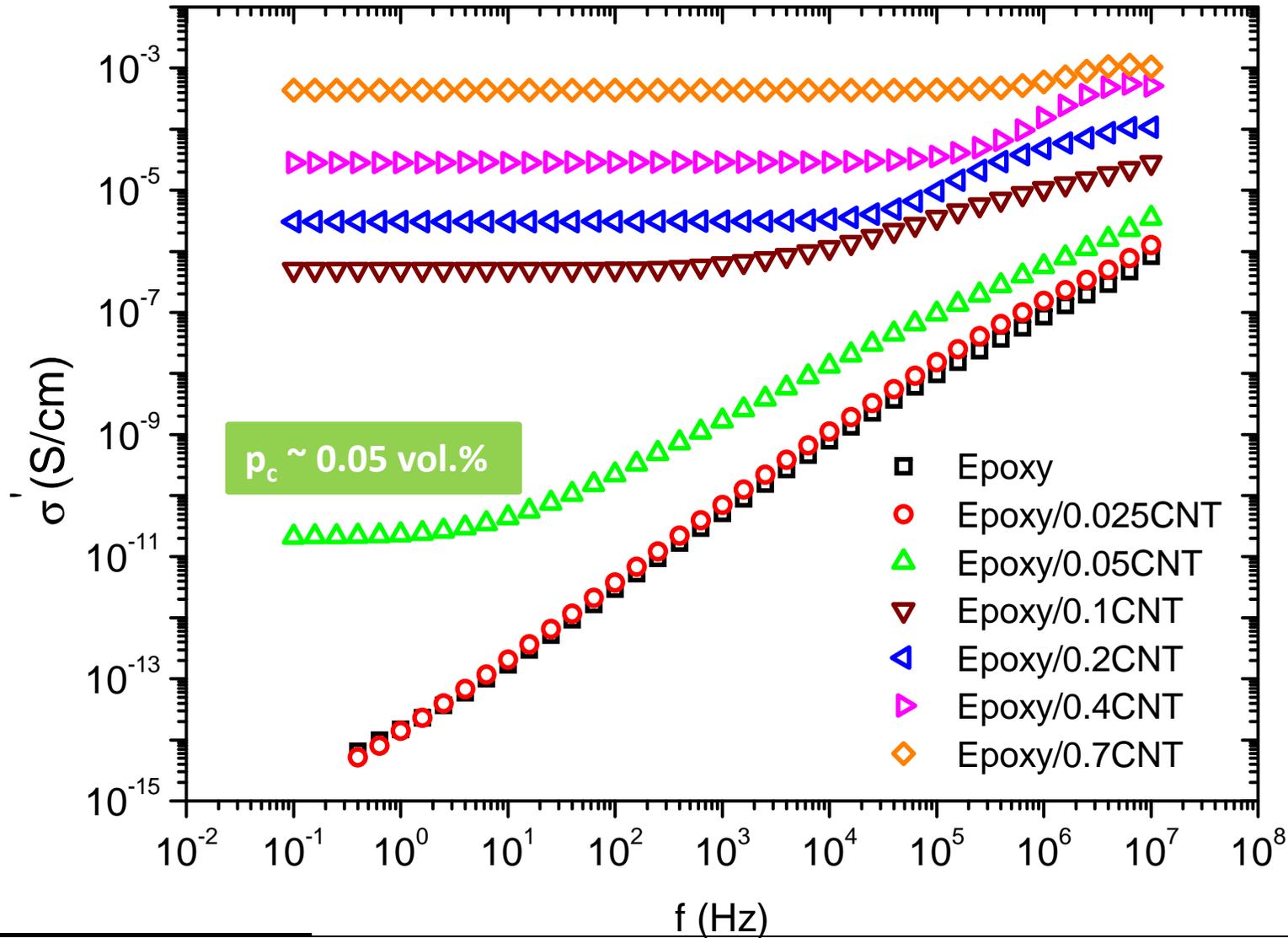


Epoxy/MWCNT(0.4 Vol.%)

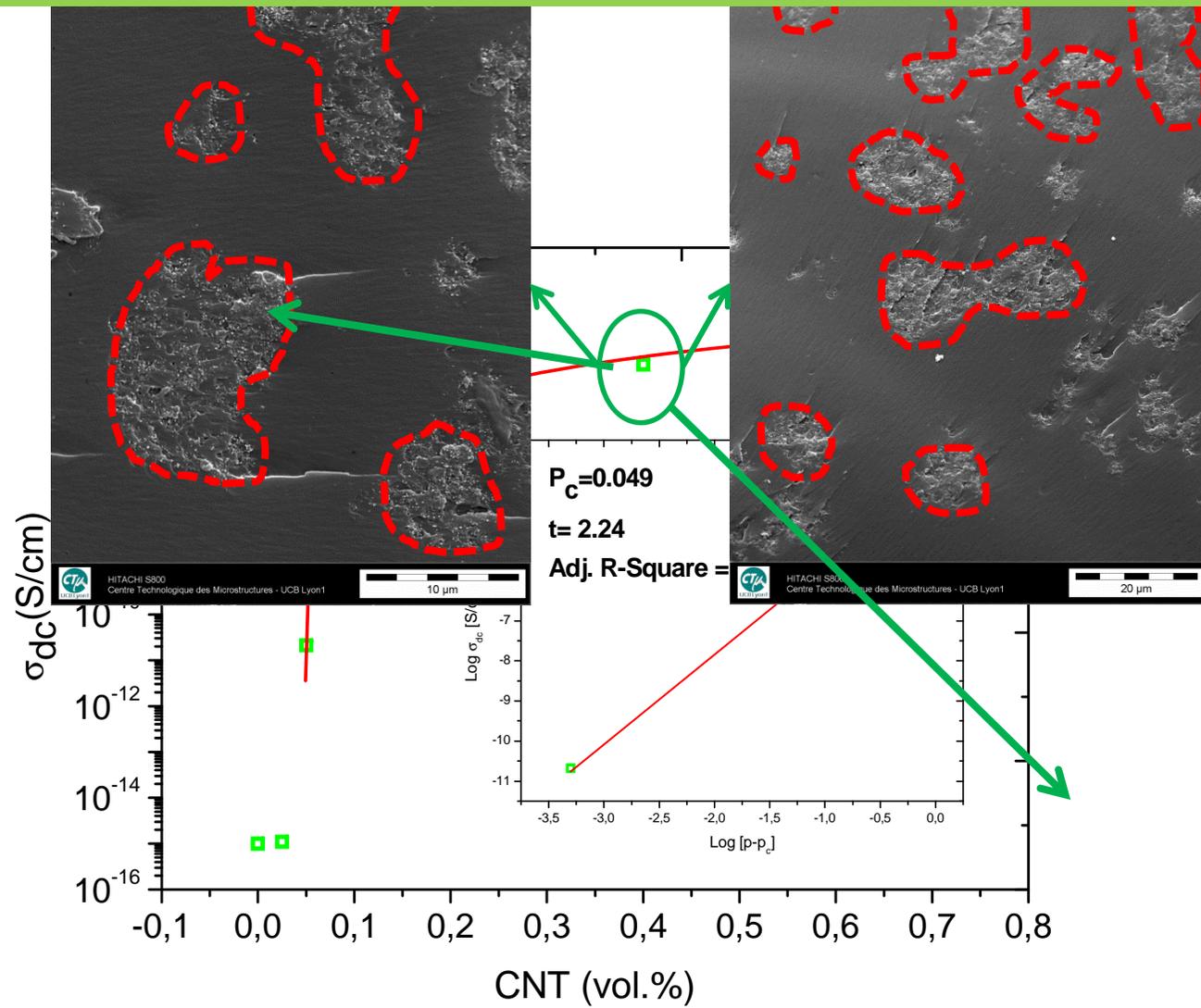
 = Îlots/îles des MWCNTs



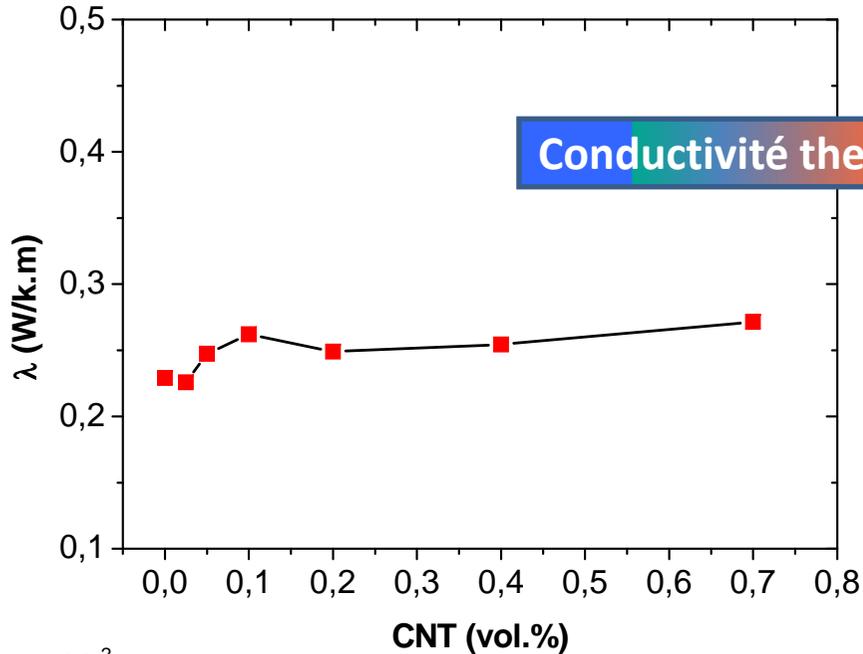
# Epoxy/MWCNT- Propriétés électriques



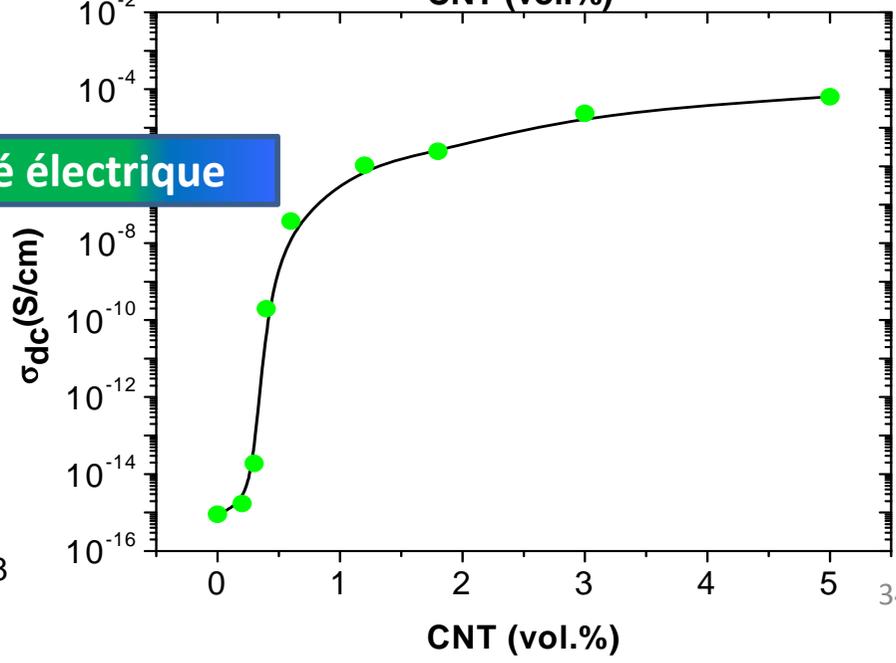
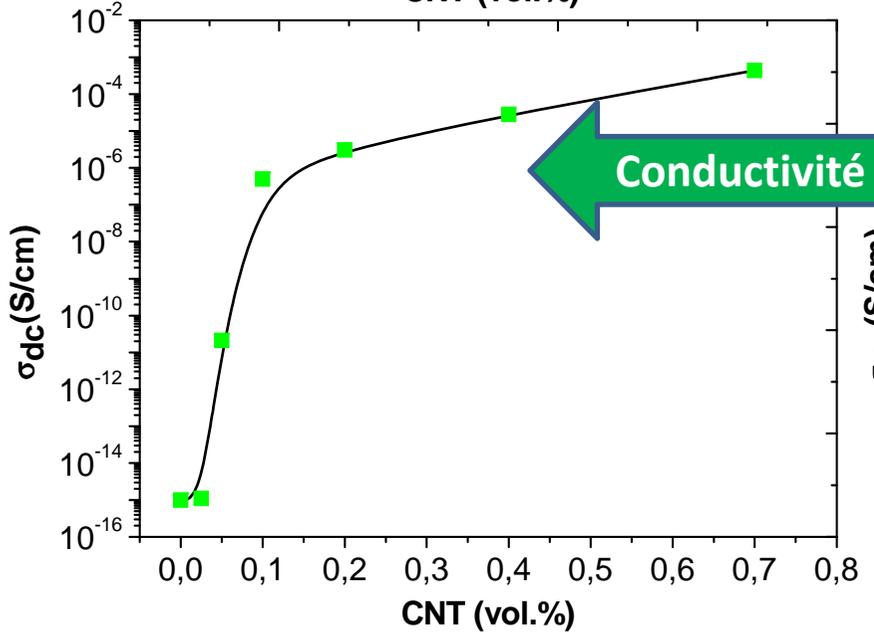
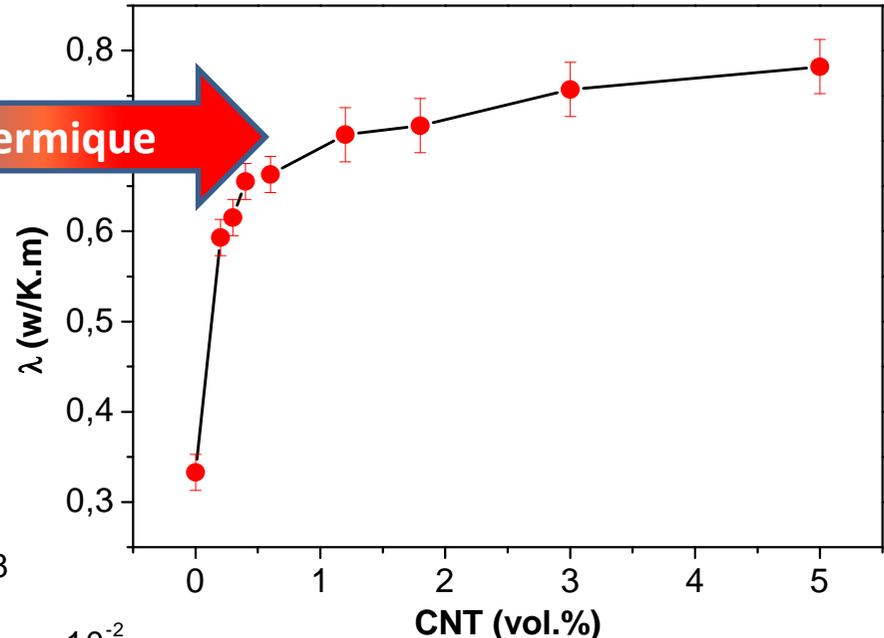
Absence de contact physique entre les MWCNTs à « longue distance », mais présence de conductivité



Epoxy/CNT



PE/CNT



Nanocomposites PE/MWCNT

Nanocomposites PE/Ag-NPs

Nanocomposites hybrides PE/MWCNT/Ag-NPs

Nanocomposites Epoxy/MWCNT

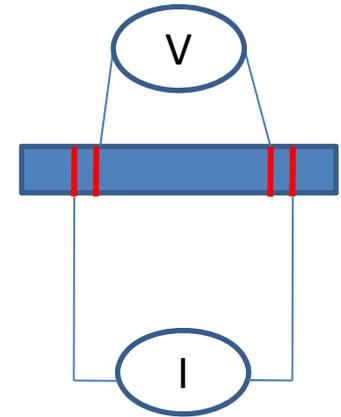
**Etudes des mécanismes de conduction électronique dans les NCPC  
PE/MWCNT & Epoxy/MWCNT**

Caractérisations des NCPC par RMN solide haute résolution

**Conclusions & perspectives**

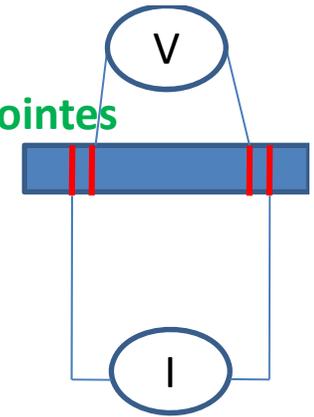
# Mécanismes de conduction électronique – Mesure de $\sigma(T)$ par la technique 4 points

4 K < T < 300 K



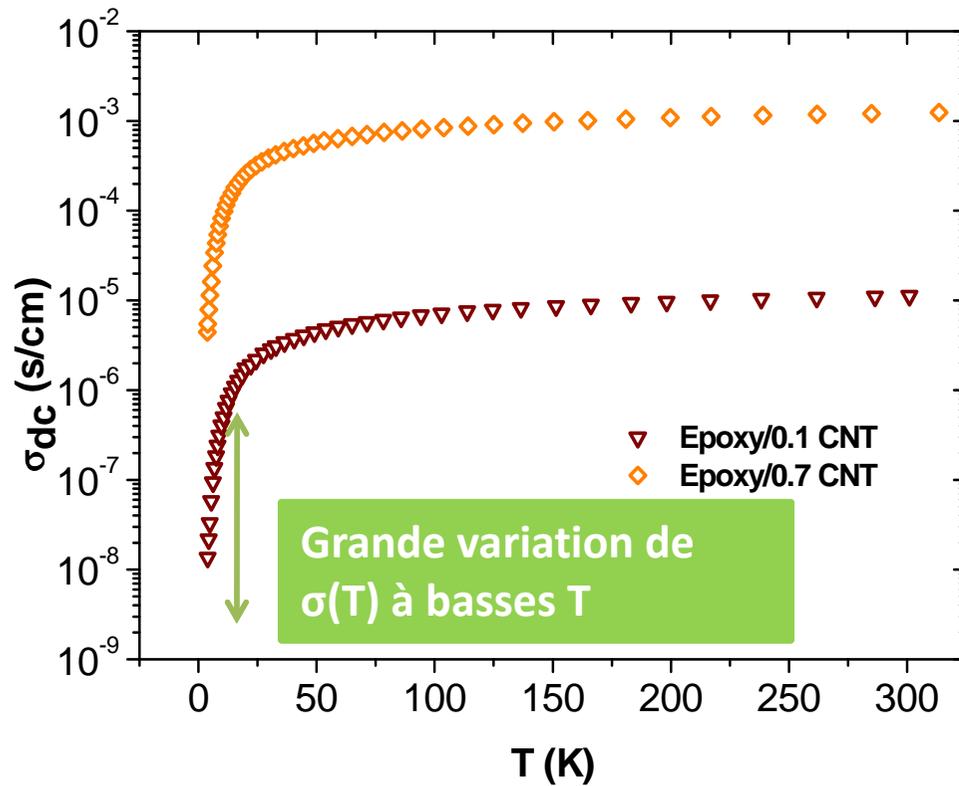
	Epoxy/MWCNT				PE/MWCNT			
CNT (vol.%)	0.1	0.2	0.4	0.7	0.6	1.8	5.0	8.5 MB

# Mécanismes de conduction électronique – Mesure de $\sigma(T)$ par la technique 4 points

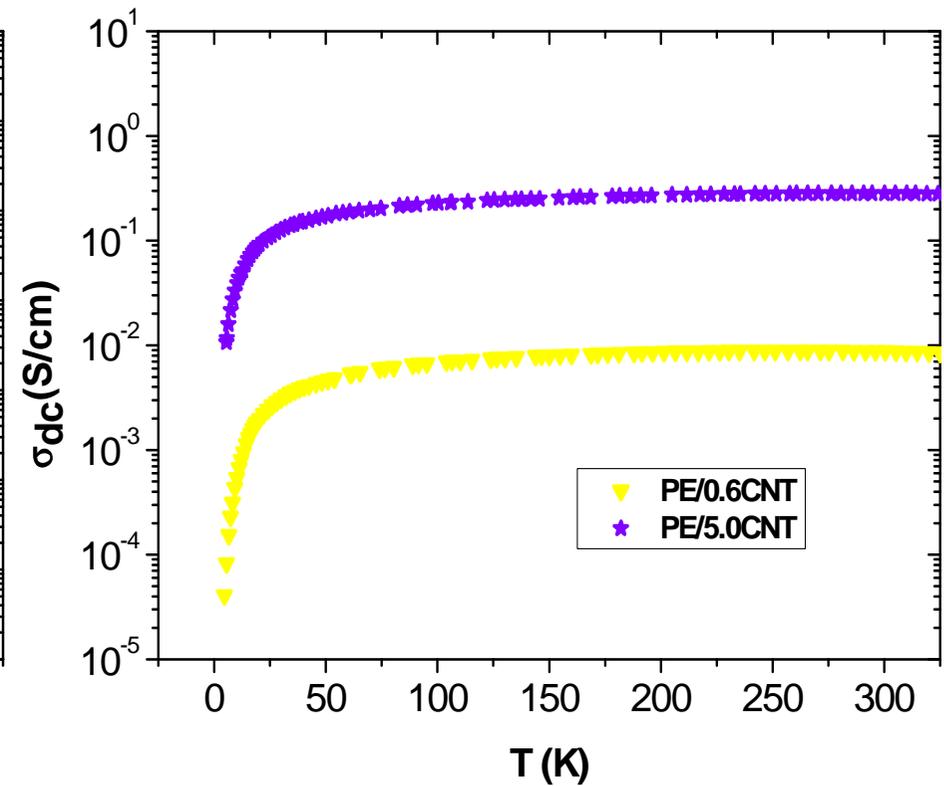


4 K < T < 300 K

### Epoxy/MWCNT



### PE/MWCNT



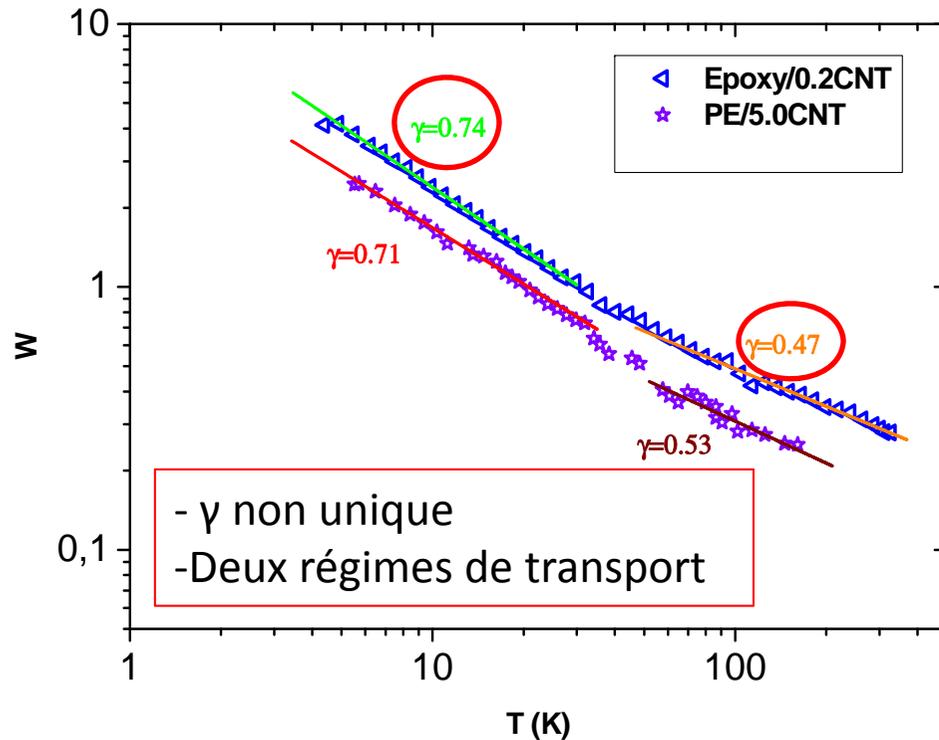
# Mécanismes de conduction électronique – Etude avec le modèle VRH (variable Rang Hopping)

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right]$$

¼ transport en 3D

1/3 transport en 2D

½ transport en 1D

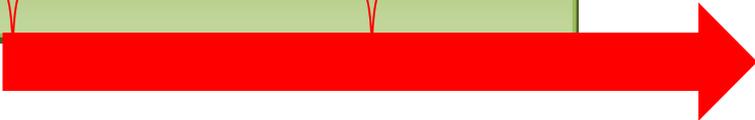


$\gamma$  est obtenu en traçant:  
 $W = (\Delta \ln \sigma / \Delta \ln T)$  vs  $T$  in Log-Log plot  
 $W$  (Energie d'activation réduite)

Nouveau modèle

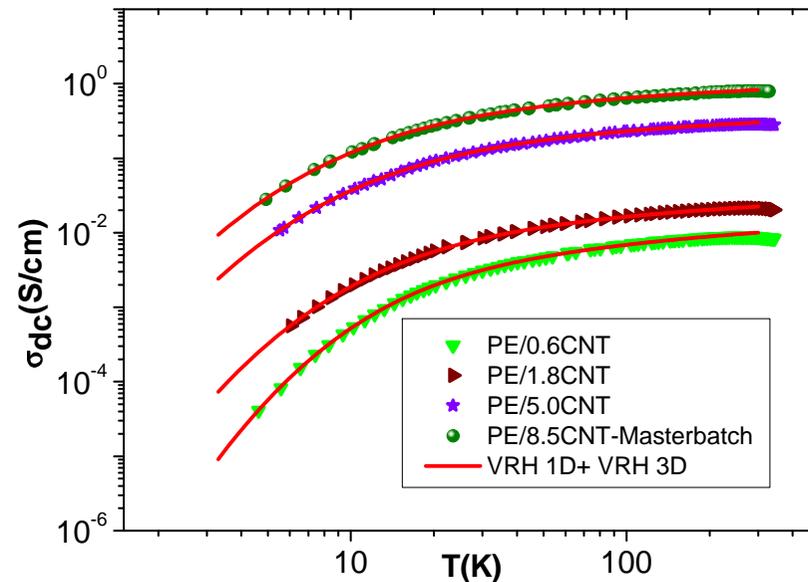
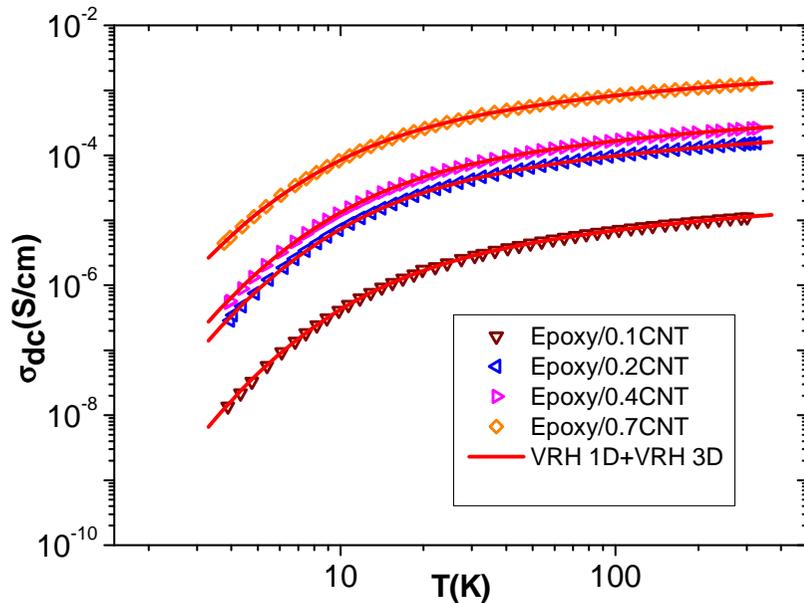
# Mécanismes de conduction électronique – Etude avec le nouveau modèle VRH

$$\sigma(T) = 1 / \left[ \rho_{01} \exp\left(\frac{T_1}{T}\right)^{\gamma_1} + \rho_{02} \exp\left(\frac{T_2}{T}\right)^{\gamma_2} \right]$$



Deux termes résistifs en séries

Le meilleur fit est obtenu pour  $\gamma_1=0.25$  et  $\gamma_2= 0.5$  qui correspondent aux deux régimes de transport ,VRH-3D et VRH-1D respectivement



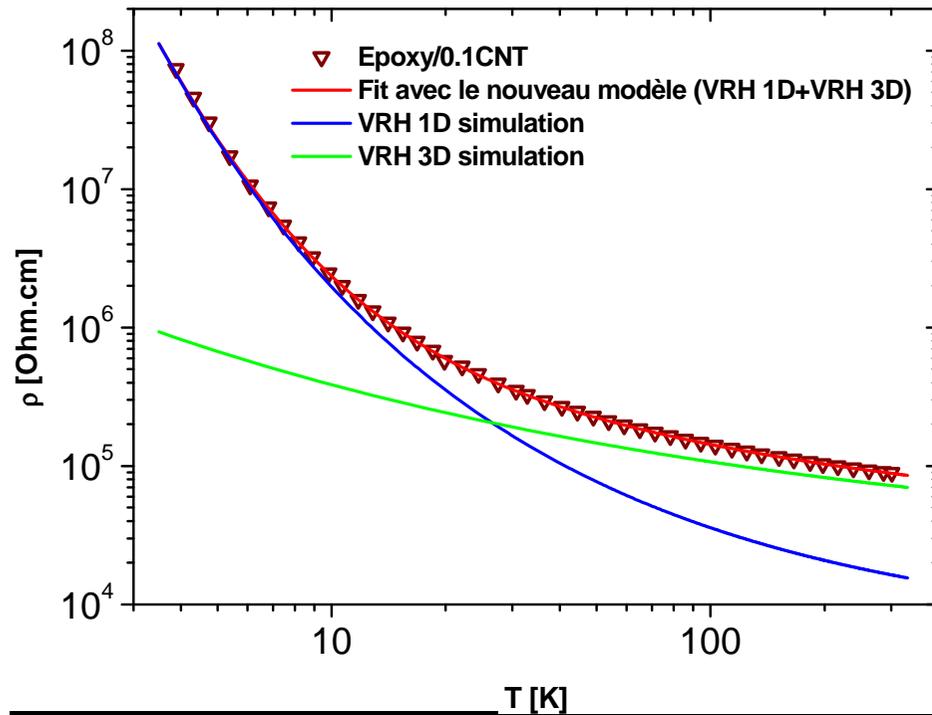
# Mécanismes de conduction électronique – Vérification avec le nouveau modèle

¼ pour un transport en 3D @ haute T

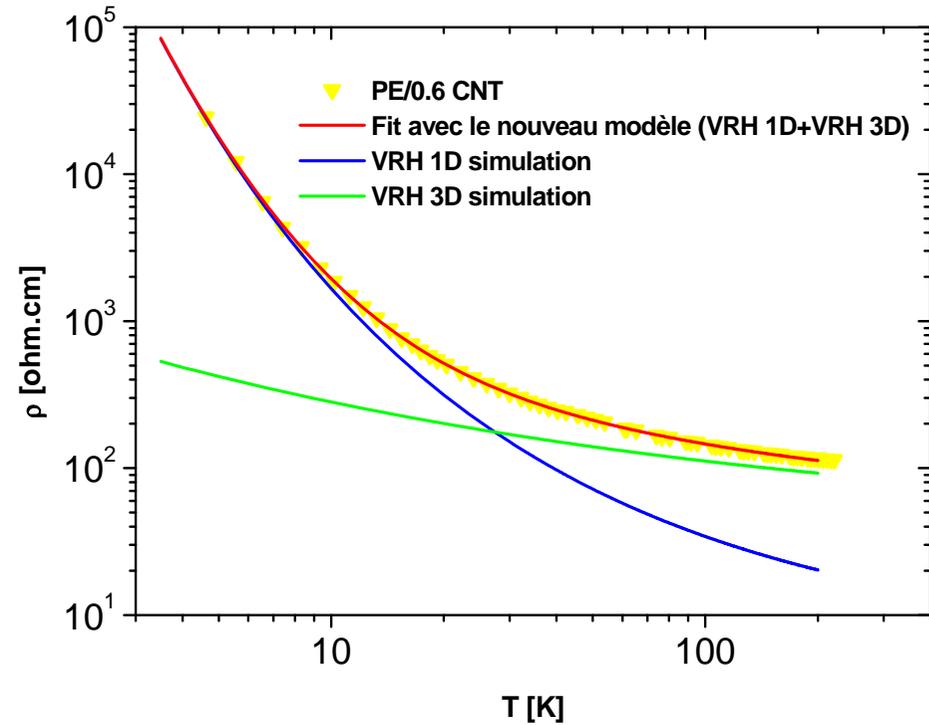
$$\sigma(T) = 1 / \left[ \rho_{01} \exp\left(\frac{T_1}{T}\right)^{\nu_1} + \rho_{02} \exp\left(\frac{T_2}{T}\right)^{\nu_2} \right]$$

½ pour un transport en 1D @ basse T

Epoxy/MWCNT (0.1 vol.%)



PE/MWCNT (0.6 vol.%)



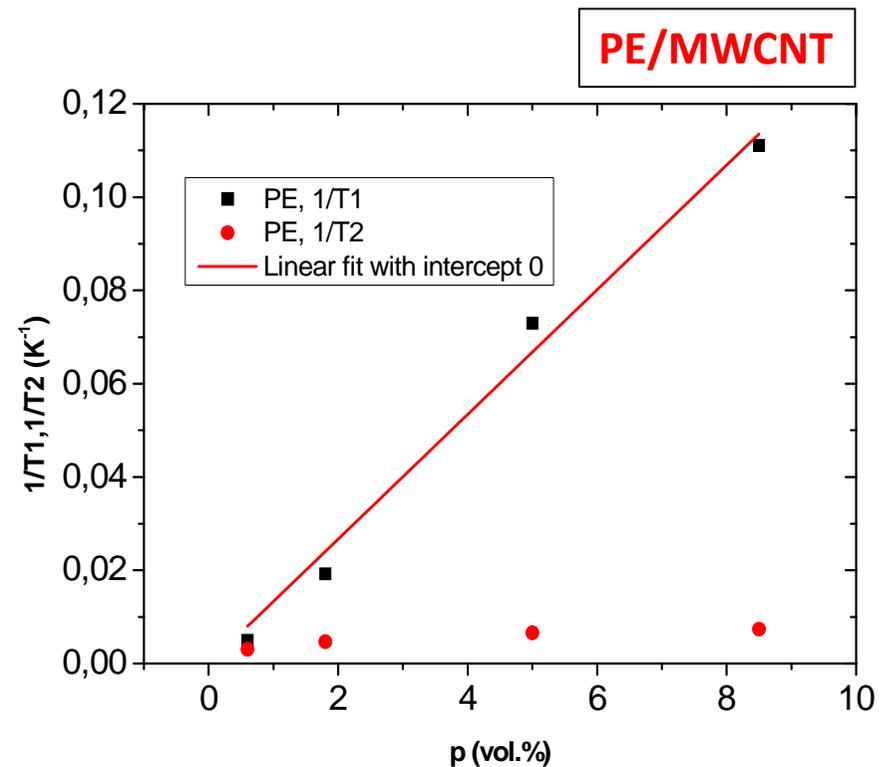
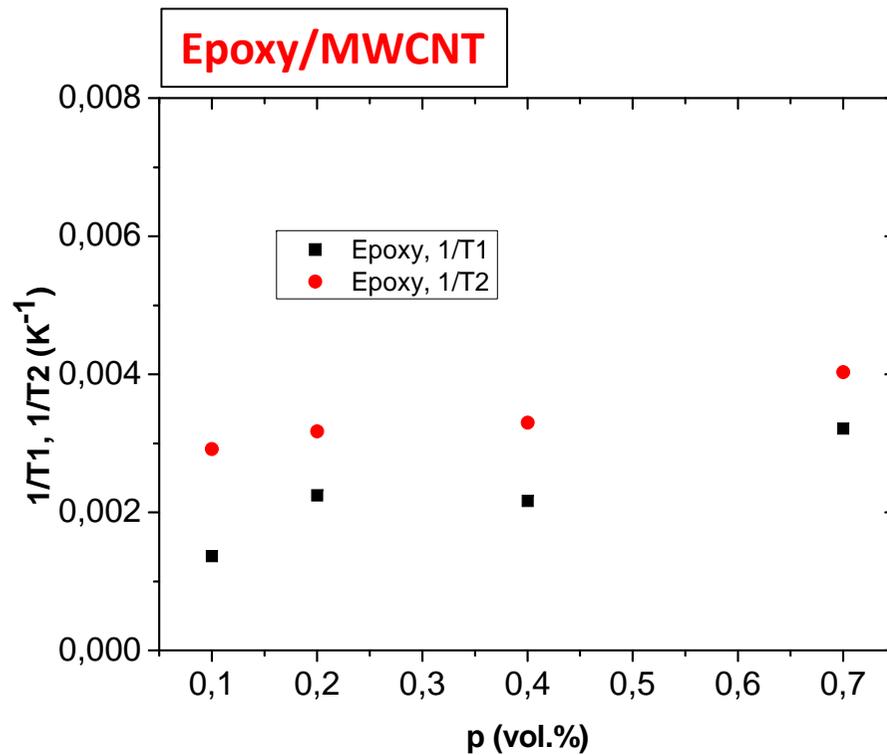
$$\sigma(T) = 1/[\rho_{01} \exp(\frac{T_1}{T})^{\gamma_1} + \rho_{02} \exp(\frac{T_2}{T})^{\gamma_2}]$$

1/T1 et 1/T2 [CNT vol.%]

	Epoxy/MWCNT				PE/MWCNT			
CNT (vol.%)	0.1	0.2	0.4	0.7	0.6	1.8	5.0	8.5 MB
$\rho_{01}$ (ohm.cm)	20698 ±367	1830 ±25	1058 ±18	237 ±2	34 ±1	18	1.5	0.57
$T_1$ (K)	733 ±47	445 ±25	462 ±30	311 ±13	200 ±22	52 ±9	14 ±4	9.0 ±1.5
$\gamma_1$	0.25							
$\rho_{02}$ (ohm.cm)	5618 ±218	407 ±12	250 ±9	64.0 ±1.5	5.6	4.4	0.46	0.17
$T_2$ (K)	343 ±4	315 ±3	303 ±3	248 ±2	322 ±3	213 ±3	152 ±3	135.2 ±1.7
$\gamma_2$	0.5							

## ModèleVRH:

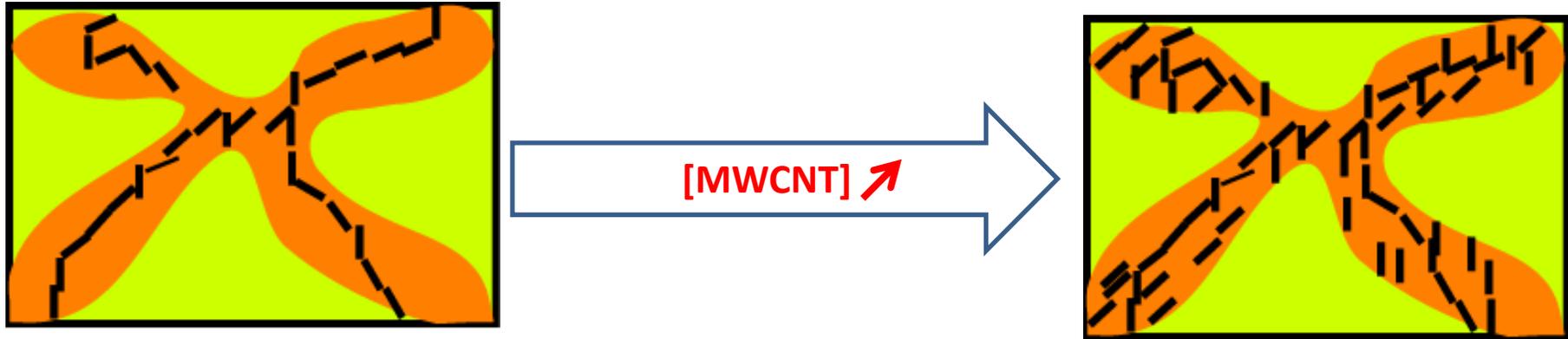
- $1/T1$  doit être proportionnel à la fraction volumique locale des CNTs  
( $\propto$  aux états électroniques au niveau de Fermi)
- $1/T2$  reflète les propriétés individuelles des CNTs et doit être indépendant de leur fraction volumique dans le composite



$1/T1 \propto [CNT]$  dans le cas de PE/MWCNT

➤  $1/T1$  varie fortement dans le cas PE/MWCNT

Une augmentation de la fraction volumique locale des MWCNTs dans les régions Semi-conducteurs en gardant le volume de ces régions approximativement constant



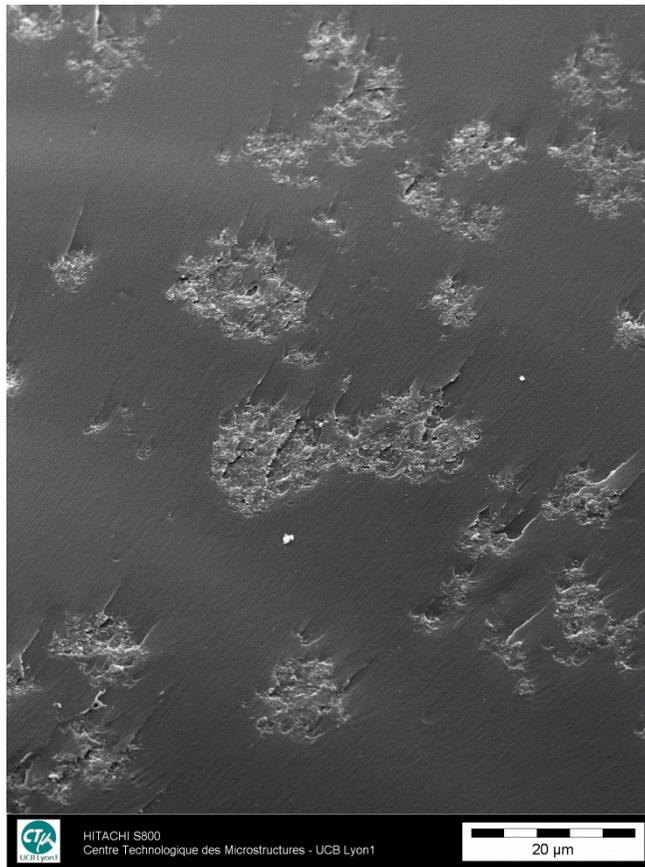
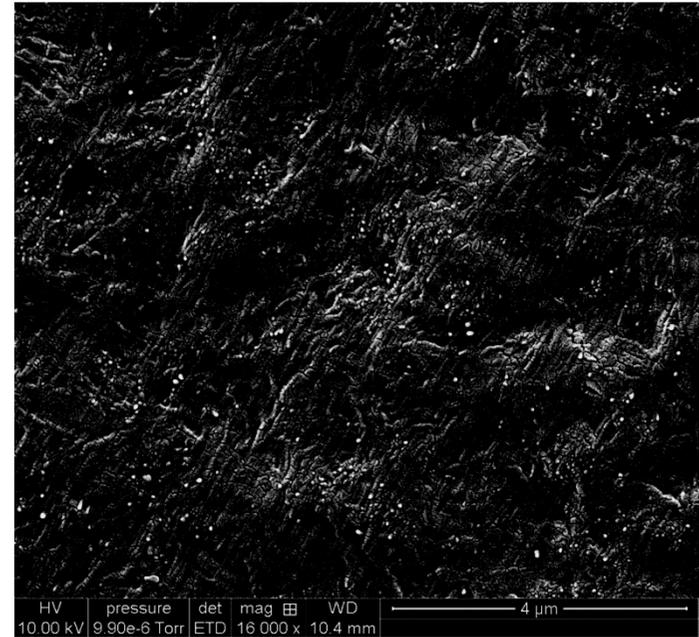
➤  $1/T1$  est approximativement constant dans le cas Epoxy/MWCNT

Augmentation du volume relatif des régions semi-conductrices en gardant la même fraction volumique locale des MWCNTs

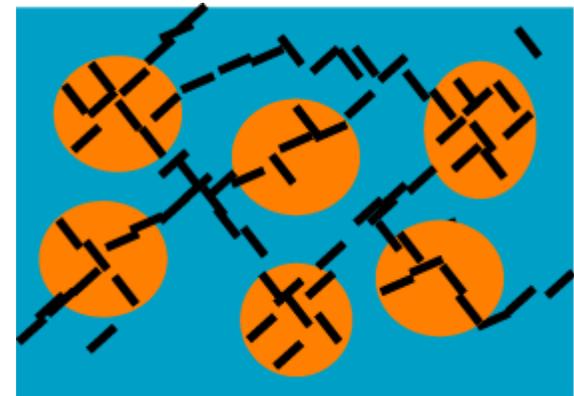




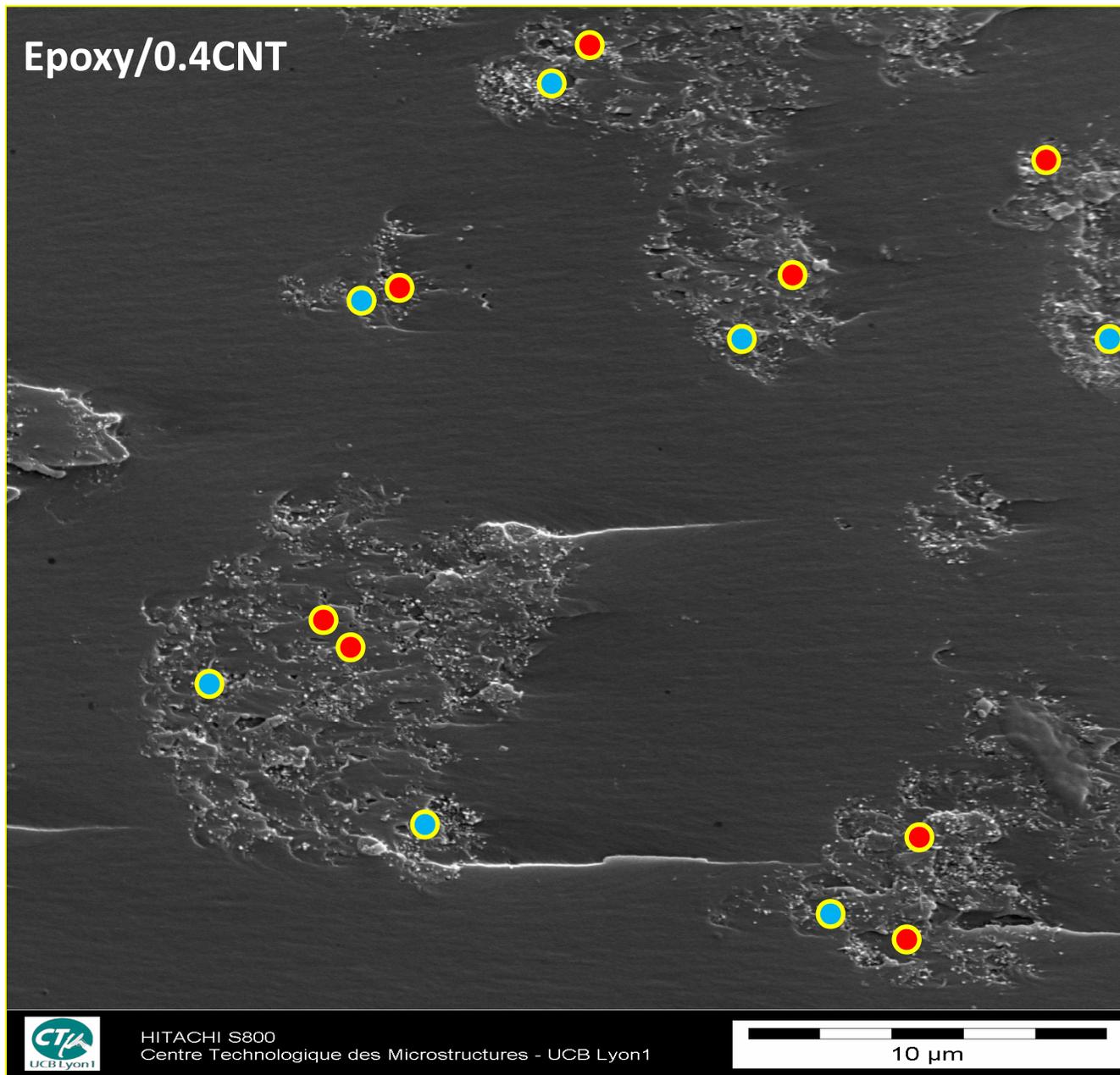
PE/MWCNT



Epoxy/MWCNT



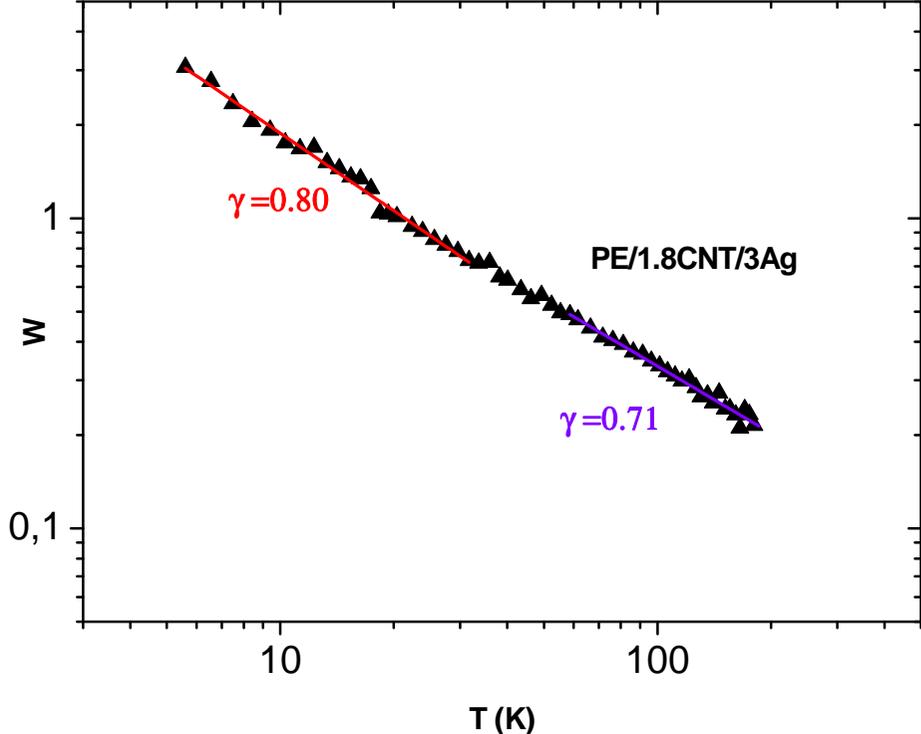
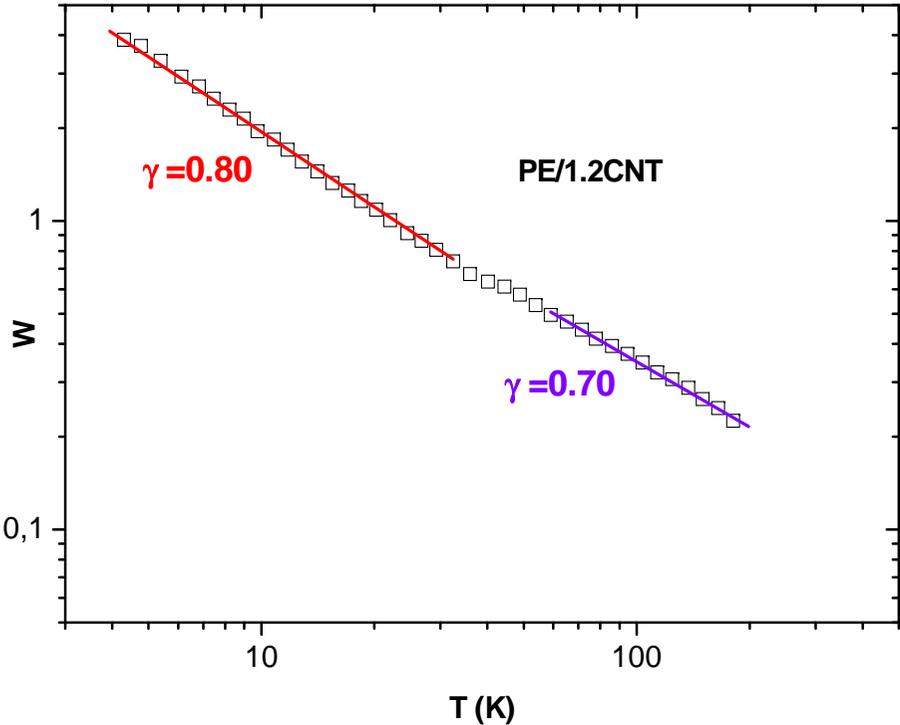
● = e<sup>-</sup> @ basse temperature



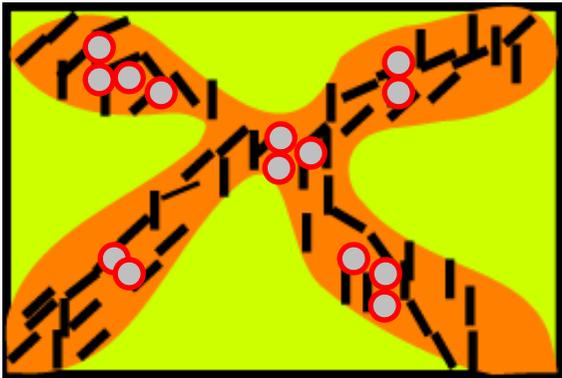
● = e<sup>-</sup> @ haute temperature

\*Représentation en 2D

# Mécanismes de conduction électronique – PE/MWCNT/3Ag



+ Ag-NPs(3 vol.%)



- Une combinaison de deux régimes de transport correspondant à **un VRH -1D et 3D est nécessaire pour décrire nos systèmes**
- Des modèles de morphologie ont été proposés à partir de leurs analyses
- La matrice Epoxy amorphe (hydrophile) présente **un seuil de percolation dix fois plus faible** (MWCNTs) que la matrice PE semi-cristalline (hydrophobe)

Nanocomposites PE/MWCNT

Nanocomposites PE/Ag-NPs

Nanocomposites hybrides PE/MWCNT/Ag-NPs

Nanocomposites Epoxy/MWCNT

Etudes des mécanismes de conduction électronique dans les NCPC  
PE/MWCNT & Epoxy/MWCNT

~~Caractérisations des NCPC par RMN solide haute résolution~~

Conclusions & perspectives

## Conclusion générale et perspectives

❖ Elaboration des NCPC présentant **faibles seuils de percolation électriques** et bonnes propriétés conductrices: **PE/MWCNT, PE/Ag-NPs, PE/MWCNT/Ag-NPs** et **Epoxy/MWCNT**

Composite	$P_c$ (vol.%)	$\sigma_{max}$ (S/cm)	$\lambda_{max}$ (W/K.m)	$\lambda_{matrice/ charge}$ (W/K.m)
PE/MWCNT	0.39	6.3E-5 (@ 5 vol.%)	0.78	PE=0.333
PE/Ag-NPs	9.9	5.8E-2 (@ 22 vol.%)	2.13 (@ 22 vol.%)	PE=0.333 Ag-NPs= 430
PE/MWCNT/3Ag-NPs	0.39	5E-3 (@ 5vol.% CNT-3vol.% Ag)	0.93 (@ 5vol.% CNT-3vol.% Ag)	MWCNT= 160-6000
Epoxy/MWCNT	0.05	5E-4 (@ 0.7 vol.%)	0.27 (@ 0.7 vol.%)	Epoxy=0.27

❖ L'analyse des mécanismes de conduction électronique a permis de montrer **une différence dans la structuration du réseau percolant selon la matrice.**

❖ Les matrices amorphes, hydrophiles (Epoxy) peuvent être plus favorables que les matrices semi-cristallines, hydrophobes (PE) pour donner des NCPC avec de bonnes propriétés électriques.

## ❖ Application de la RMN solide haute résolution sur les NCPC:

- Détection d'un **effet d'écran**, origine de la perte du signal RMN dans les composites

PE/Ag-NPs

## Perspectives ...

- Stratégie pour préparer Epoxy/MWCNT/Ag avec une bonne dispersion des nanocharges
- Envisager d'autres combinaisons matrices/charges pour des matériaux présentant d'autres propriétés de fonction
- TEM pour confirmer nos hypothèses sur la morphologie des systèmes
- Caractérisation de composites modèles pour évaluer les interactions charge-matrice en RMN solide , analyse de la dynamique moléculaire de ces systèmes
- Utilisation d'une extrudeuse haute vitesse