



HAL
open science

Composites multifonctionnels électromagnétiques à base de nanomatériaux de carbone

Delong He, Yu Liu, Jinbo Bai, Olivier Dubrunfaut, Lionel Pichon

► **To cite this version:**

Delong He, Yu Liu, Jinbo Bai, Olivier Dubrunfaut, Lionel Pichon. Composites multifonctionnels électromagnétiques à base de nanomatériaux de carbone. Journées Nationales sur les Composites 2025, LMPS, Jun 2025, Gif-sur-Yvette, France. <hal-05360097>

HAL Id: hal-05360097

<https://hal.science/hal-05360097v1>

Submitted on 12 Nov 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Composites multifonctionnels électromagnétiques à base de nanomatériaux de carbone

Carbon Nanomaterials-based Electromagnetic Multifunctional Composites Materials

Delong He¹, Yu Liu¹, Jinbo Bai¹, Olivier DUBRUNFAUT², Lionel PICHON²

1 : Laboratoire de Mécanique Paris-Saclay
Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, ENS Paris-Saclay, CNRS
3 rue Joliot Curie, 91190 Gif-sur-Yvette, France
e-mail : delong.he@centralesupelec.fr, yu.liu@centralesupelec.fr et jinbo.bai@centralesupelec.fr

2 : Laboratoire Génie électrique et électronique de Paris (GeePs)
Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS, Sorbonne Université,
3 rue Joliot Curie, 91190 Gif-sur-Yvette, France
e-mail : olivier.dubrunfaut@centralesupelec.fr et lionel.pichon@centralesupelec.fr

Résumé

Les composites polymères aux propriétés mécaniques et fonctionnelles améliorées sont essentiels pour des structures légères et multifonctionnelles destinées aux applications électromagnétiques, telles que la protection contre les interférences électromagnétiques (EMI) et l'absorption des ondes électromagnétiques (EMA). Ce travail présente nos récents résultats dans l'incorporation de nanomatériaux de carbone dans des composites à matrice polymère renforcés par des fibres de verre (GF) pour améliorer leurs performances en matière de blindage et d'absorption électromagnétique. Des nanotubes de carbone (CNTs) ont été synthétisés in situ sur des GF via dépôt chimique en phase vapeur, aboutissant à une répartition uniforme des CNTs le long de fibres. Une optimisation systématique des conditions de synthèse a été réalisée pour améliorer la croissance et l'organisation des CNTs. En complément, des GF nickelées (GF@Ni) et des GF nickelées avec CNTs (GF@Ni-CNTs) ont été utilisées pour comparaison. Les CNTs ont considérablement amélioré les propriétés interfaciales entre la matrice polymère et les GF, augmentant les performances mécaniques, électriques et diélectriques. Les composites GF@Ni-CNTs (9,2 % en poids de CNTs) ont affiché les meilleures performances : une efficacité de blindage (> 35 dB de 1–18 GHz et > 50 dB dans la bande X). L'ajout de nickel a permis de réduire la teneur en CNTs pour des performances similaires. Ces composites hiérarchiques présentent un grand potentiel pour l'absorption des ondes électromagnétiques et le blindage EMI.

Abstract

Polymer composites with enhanced mechanical and functional properties are critical for lightweight, multifunctional structures in electromagnetic applications such as interference (EMI) protection and wave absorption (EMA). This work presents our recent advances in incorporating carbon nanomaterials into glass fiber-reinforced polymer composites to improve their electromagnetic (EM) shielding and absorption capabilities. Carbon nanotubes (CNTs) were in-situ grown on glass fibers (GF) via chemical vapor deposition, resulting in CNTs uniformly distributed along fibers hundreds of meters long. Systematic optimization of synthesis conditions was performed to enhance CNT growth and organization. Additionally, nickel-coated GF (GF@Ni) and GF with nickel and CNTs (GF@Ni-CNTs) were used for comparison. CNT grafting significantly improved interfacial properties between the polymer matrix and reinforcements, enhancing mechanical, electrical, and dielectric properties. EMI shielding effectiveness (SE) was studied as a function of CNT content, with GF@Ni-CNTs composites (9.2 wt% CNTs) achieving the best performance: SE > 35 dB from 1–18 GHz and >50 dB in the X-band. Incorporating a nickel layer further reduced CNT requirements for similar performance. These hierarchical composites, integrating in-situ grown CNTs, demonstrate great potential for EM wave absorption and EMI shielding applications.

Mots Clés : Nanotubes de carbone, composites multifonctionnels, absorption et blindage électromagnétiques

Keywords : Carbon Nanotubes, Multifunctional Composites, Electromagnetic absorption and shielding

1. Introduction

Les composites polymères avancés jouent un rôle de plus en plus crucial dans des domaines tels que la microélectronique, l'aérospatiale, l'automobile et les énergies renouvelables, grâce à leur légèreté et à leurs propriétés supérieures. Pour répondre à la demande croissante de protection des dispositifs électroniques et des humains contre la pollution électromagnétique, il est devenu essentiel d'intégrer des capacités de protection et d'absorption des interférences électromagnétiques (EMI) dans les composites. Parmi les diverses solutions, l'intégration de nanotubes de carbone (CNTs) constitue une approche prometteuse pour développer des polymères renforcés de fibres de verre (GFRPs) électroconducteurs, offrant une conductivité ajustable tout en conservant leurs propriétés structurelles intrinsèques [1, 2]. Ces GFRPs montrent également un potentiel pour des applications d'absorption et de protection électromagnétiques [3, 4]. Cependant, les CNTs ont tendance à s'agglomérer, ce qui entraîne des défauts qui dégradent les propriétés mécaniques et limitent leurs effets de renforcement. De plus, leur addition augmente la viscosité de la résine, compliquant ainsi le processus de fabrication [5, 6]. Par conséquent, parvenir à intégrer efficacement des propriétés fonctionnelles sans compromettre les performances structurelles reste un défi majeur dans la recherche sur les composites polymères avancés.

Différentes stratégies ont été explorées pour améliorer la dispersion des CNTs dans les matrices polymères. La fonctionnalisation de surface, une méthode largement utilisée, consiste à attacher des groupes chimiques aux CNTs par des moyens chimiques, physiques ou électrochimiques [7, 8]. Cependant, la fonctionnalisation covalente perturbe la conjugaison π , introduit des défauts et raccourcit les nanotubes, impactant négativement les propriétés mécaniques, thermiques et électriques. Les méthodes non covalentes, comme l'enroulement polymère ou l'utilisation de surfactants, sont limitées par une faible stabilité thermique, des performances mécaniques insuffisantes et des problèmes de compatibilité. L'hybridation des CNTs avec des matériaux microscopiques offre une solution prometteuse pour intégrer des fonctionnalités dans les composites conventionnels renforcés par des fibres. Ce travail présente des avancées récentes dans le développement de composites multifonctionnels en utilisant des structures hybrides à base de CNTs et de fibres de verre (CNTs-GF). Les propriétés électriques, diélectriques et électromagnétiques de ces composites ont été étudiées de manière systématique, en mettant l'accent sur leurs performances en matière de protection et d'absorption des EMI [9, 10].

2. Experimental

2.1 Préparation de GF@Ni et Croissance des CNTs sur GF

Les GF utilisées étaient de grade S2, tissage croisé 6/1, avec un diamètre moyen de filament de 9 μm et 200 filaments par fil. Tous les réactifs étaient de qualité analytique et utilisés tels quels. Une couche de nickel a été déposée sur la surface des GF selon une méthode standard [11] : les GF ont été sensibilisées dans une solution de SnCl_2/HCl pendant 30 minutes, activées dans une solution de PdCl_2/HCl pendant encore 30 minutes, puis soigneusement rincées à l'eau distillée. Les GF traitées ont été immergées dans un bain de dépôt contenant $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,94 g), $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,646 g), $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et NH_4Cl (8,344 g). Le temps de dépôt a permis de contrôler l'épaisseur de la couche de nickel, un processus de 20 minutes à 45°C ayant été utilisé dans cette étude.

Les CNTs ont été cultivés sur les GF par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), comme décrit précédemment [10]. En bref, le processus a été réalisé à 600-650°C pendant 10 à 20 minutes. Deux types d'échantillons ont été produits : des GF avec ou sans couche de nickel, désignées respectivement par GF@Ni-CNTs et GF-CNTs.

2.2 Fabrication des composites

La résine époxy 1080S et l'agent de durcissement 1084 (Resoltech, France) dans un ratio massique de 3:1 ont été utilisés comme matrice. Les composites ont été fabriqués par une méthode de revêtement et de durcissement [10], produisant quatre types : GF/époxy d'origine, GF@Ni/époxy, GF-CNTs/époxy et GF@Ni-CNTs/époxy. Tous les composites ont été découpés selon des dimensions spécifiques pour les tests.

2.3 Caractérisations

La fraction massique de CNTs sur les GF a été analysée par analyse thermogravimétrique (TGA, NETZSCH STA 449 F3). La morphologie et la microstructure des échantillons ont été examinées par microscopie électronique à balayage (SEM, LEO 1530 Gemini). La structure de la couche de nickel a été caractérisée par diffraction des rayons X (XRD, Bruker D2 PHASER avec X-Flash 430). Les propriétés de blindage contre EMI ont été mesurées dans la gamme de fréquences 1-18 GHz à l'aide d'un analyseur de réseau (Keysight E8364C). Les échantillons, d'un diamètre de 7 mm et d'une épaisseur inférieure à 1 mm, ont été polis et placés dans un support métallique entre deux guides d'ondes coaxiaux connectés à l'analyseur. Les paramètres de réflexion (S_{11} , S_{22}) et de transmission (S_{21} , S_{12}) ont été enregistrés, et l'efficacité du blindage (SE) a été calculée à l'aide des formules suivantes :

$$SE_R = -10 \lg(1 - |S_{11}|^2) \quad (\text{Eq. 1})$$

$$SE_A = -10 \lg \left(\frac{|S_{21}|^2}{1 - |S_{11}|^2} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$SE_T = SE_R + SE_A + SE_M \quad (\text{Eq. 3})$$

Où SE_T représente l'efficacité totale de blindage, SE_R la contribution par réflexion, SE_A la contribution par absorption, et SE_M la contribution due aux multi-réflexions, cette dernière étant

3. Résultats et discussion

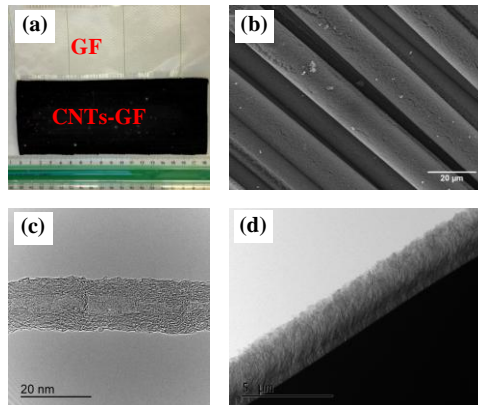


Fig. 1. (a) Images du tissu GF pristine et de celui après la croissance de 2 wt.% de CNTs ; (b) images SEM des CNTs sur le tissu GF, et (c-d) images TEM d'un nanotube et d'un hybride CNTs-GF, respectivement.

Comme illustré sur la Fig. 1a, la couleur du tissu de GF blanc d'origine est passée au noir après la croissance de 2 % en poids de CNTs. L'image SEM montre que les nanotubes ont poussé perpendiculairement et de manière homogène sur toute la surface du tissu ainsi que sur chaque fibre (Fig. 1b). Chaque fibre de GF était recouverte d'une coque cylindrique continue composée de nanotubes alignés. Les images TEM (Fig. 1c-d) confirment en outre que les CNTs synthétisés se sont développés de manière alignée, chaque nanotube étant perpendiculaire à la surface de la fibre de verre, avec une longueur d'environ 2,5 μm pour une teneur en CNTs de 2 % en poids, au lieu de s'entrelacer de manière aléatoire. Le diamètre des CNTs synthétisés était compris entre 10 et 20 nm.

Ce type d'organisation bien alignée des nanotubes favorise la diffusion de la résine polymère par capillarité lors de la fabrication des composites [13, 14].

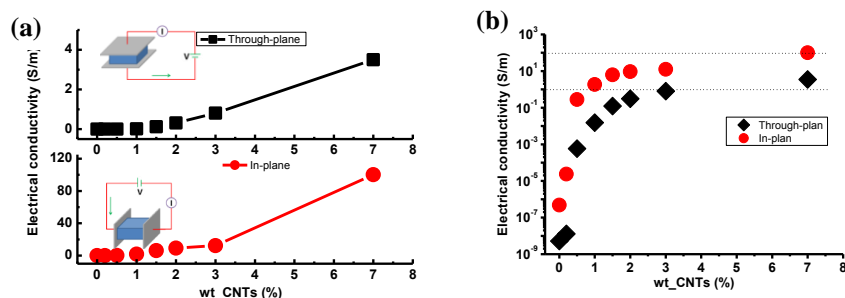


Fig. 2. Conductivités électriques en plan et à travers le plan des composites en fonction de la fraction massique de CNTs croissant in-situ à la surface du tissu GF.

La conductivité électrique des composites CNTs-GF/Époxy est illustrée sur la Fig. 2a. Il apparaît que les conductivités électriques dans le plan et à travers le plan augmentent avec la fraction massique de CNTs croissant sur les tissus de GF. La conductivité électrique à travers le plan est passée de 5×10^{-9} S/m à 3,5 S/m lorsque la fraction massique de CNTs (wt_{CNT}) a varié de 0 % à 7 %. Parallèlement, la conductivité dans le plan a augmenté de 5×10^{-7} S/m à 100 S/m pour la même variation de wt_{CNT} . On observe également que les conductivités dans le plan et à travers le plan augmentent simultanément avec wt_{CNT} , suivant une tendance similaire. Comme indiqué sur la Fig. 2b, une amélioration marquée des conductivités est observée lorsque wt_{CNT} dépasse 0,5 %. De plus, les mesures des propriétés diélectriques montrent que les composites se comportent comme des matériaux diélectriques à $wt_{CNT} = 0,2$ %. Cependant, une augmentation significative de la constante diélectrique et du facteur de perte est constatée à $wt_{CNT} = 0,5$ %. Cela indique que la croissance des CNTs sur les tissus de GF permet de moduler la conductivité électrique des composites sur une très large plage, allant de pratiquement isolant à diélectrique élevé, puis à fortement conducteur. Cette capacité d'ajustement est particulièrement souhaitable pour concevoir des propriétés de composites, telles que la constante diélectrique ou la conductivité, en fonction des besoins spécifiques d'utilisation.

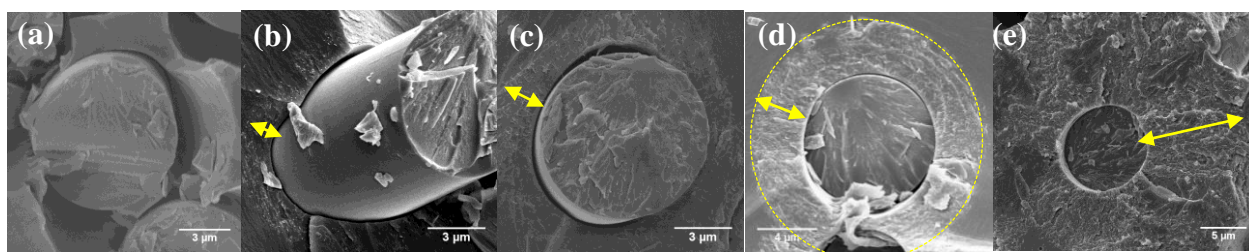


Fig. 3. Images SEM de l'interface/interphase dans le composite GF/Epoxy (a), et des zones annulaires (indiquées par des flèches) constituées de nanotubes alignés autour des fibres de verre dans les composites CNTs-GF/Epoxy: (b) $wt_{CNT}=0.5$ %, (c) $wt_{CNT}=1.5$ %, (d) $wt_{CNT}=3$ % and (e) $wt_{CNT}=7$ %.

Les microstructures des composites CNTs-GF/Époxy ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (SEM). Les sections transversales des composites avec différentes fractions massiques de CNTs, après rupture dans l'azote liquide, sont présentées sur la Fig. 3. Premièrement, peu de défauts visibles, tels que des pores ou des agrégats de CNTs, sont observés dans les structures, ce qui indique une bonne qualité des composites. Deuxièmement, une région annulaire distincte est clairement visible autour de chaque fibre de verre (GF) en SEM lorsque la fraction massique de CNTs dépasse 0,5 %. Cette région relie les fibres de verre au volume de matrice, formant une interphase distincte avec des propriétés différentes de celles de la matrice en vrac. Dans

notre cas, la concentration volumique de CNTs dans les zones d'interphase annulaire est plus élevée que dans les autres parties de la matrice en vrac, et l'alignement des CNTs sur les fibres de verre dans les composites est conservé par rapport aux CNTs-GF synthétisés. De plus, l'épaisseur de la région d'interphase augmente progressivement avec la fraction massique et l'épaisseur de la couche de CNTs croissant sur les fibres de verre. En conséquence, à des fractions massiques de CNTs plus élevées, l'interconnexion entre les régions d'interphase adjacentes génère un nombre accru de chemins de conduction électrique, ce qui entraîne une augmentation significative de la conductivité électrique.

Les tests de traction sur fibres uniques et faisceaux de fibres ont également démontré que l'influence de la procédure de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et du greffage des CNTs sur les propriétés mécaniques des fibres de verre est négligeable dans les conditions étudiées. Par ailleurs, les tests de fragmentation sur fibres uniques montrent que le greffage des CNTs sur les fibres de verre peut améliorer les propriétés interfaciales entre les fibres de verre et la matrice.

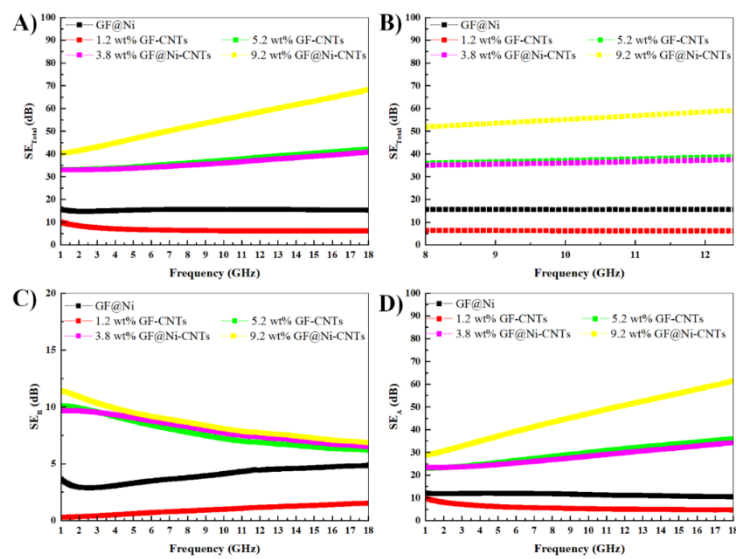


Fig.4. SE total à (A) toute la plage de fréquence testée allant de 1 à 18 GHz et (B) bande X (8,2-12,4 GHz), (C) SE de la partie réflexion et (D) SE de la partie absorption des composites.

La Fig. 4A illustre l'efficacité de blindage EMI (SE_T) des composites dans la gamme de fréquences 1–18 GHz. La valeur de SE_T augmente légèrement avec la fréquence, atteignant un pic de 70 dB à 18 GHz pour le composite GF@Ni-CNTs/époxy avec une fraction massique de 9,2 %. La teneur élevée en CNTs forme une couche dense autour des fibres de verre, créant un réseau conducteur efficace. À 18 GHz, le composite GF@Ni-CNTs/époxy à 3,8 % atteint une SET de 40 dB, comparable à celle du composite GF-CNTs/époxy à 5,2 %, soulignant l'avantage de la couche de nickel. Le revêtement en nickel fournit une surface conductrice continue, renforçant le réseau avec une quantité moindre de CNTs. En revanche, le composite GF@Ni/époxy montre une SE_T de 15 dB, surpassant celle du composite GF-CNTs/époxy à 1,2 %, dont le réseau conducteur incomplet atteint seulement 5 dB de SET. La Fig. 4B montre les performances EMI dans la bande X (8,2–12,4 GHz), où le composite GF@Ni-CNTs/époxy à 9,2 % dépasse 50 dB de SET, tandis que les composites GF@Ni-CNTs à 3,8 % et GF-CNTs à 5,2 % dépassent 35 dB. La transparence aux ondes de la matrice permet aux ondes électromagnétiques de traverser l'interface air-matrice. Les CNTs alignés verticalement et la structure en forme de fleur des GF@Ni-CNTs induisent des réflexions multiples et une diffusion, convertissant les ondes électromagnétiques en chaleur. De plus, l'enveloppe Ni-CNTs forme un réseau conducteur 3D, tandis que la structure cœur-enveloppe des GF revêtues de nickel piège et dissipe efficacement les ondes électromagnétiques.

4. Conclusions

En résumé, des CNTs ont été synthétisés avec succès in situ sur un tissu en fibres de verre longues via un processus CVD en une étape, formant une structure unidimensionnelle "cœur-coque" avec des CNTs uniformément et perpendiculairement alignés sur chaque fibre. La fraction massique et la longueur des CNTs ont été précisément contrôlées en ajustant les conditions de CVD. Ces structures hiérarchiques CNT-GF ont été utilisées pour fabriquer des composites structuraux multifonctionnels aux propriétés améliorées. La conductivité électrique des composites a augmenté de manière significative avec la teneur en CNTs, atteignant 100 S/m à 7 wt% de CNTs. Les tests thermo-mécaniques et de flexion ont montré une amélioration des propriétés structurelles tout en conservant 100 % de la stabilité thermique initiale. Une performance EMI optimale a été atteinte avec 9,2 wt% de GF@Ni-CNTs comme charges, offrant une efficacité de blindage (SE) supérieure à 35 dB sur la plage de 1 à 18 GHz et dépassant 50 dB dans la bande X. Une couche de nickel sur les fibres de verre a permis de réduire la quantité de CNTs nécessaire pour atteindre des performances EMI similaires, avec des composites à 3,8 wt% GF@Ni-CNTs et 5,2 wt% GF-CNTs atteignant 35 dB de SE dans la bande X. Ces résultats démontrent que les GF@Ni avec CNTs alignés améliorent significativement les performances EMI des GFRPs conventionnels, élargissant ainsi leurs applications potentielles dans les secteurs automobile, aérospatial et autres industries connexes.

Références

- [1] L. Liao, X. Wang, P. Fang, K.M. Liew, C. Pan, Interface Enhancement of Glass Fiber Reinforced Vinyl Ester Composites with Flame-Synthesized Carbon Nanotubes and Its Enhancing Mechanism, *ACS Applied Materials & Interfaces* 3(2) (2011) 534-538.
- [2] A. Warrior, A. Godara, O. Rochez, L. Mezzo, F. Luizi, L. Gorbatikh, S.V. Lomov, A.W. VanVuure, I. Verpoest, The effect of adding carbon nanotubes to glass/epoxy composites in the fibre sizing and/or the matrix, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41(4) (2010) 532-538.
- [3] A.Y. Boroujeni, M. Tehrani, M. Manteghi, Z. Zhou, M. Al-Haik, Electromagnetic Shielding Effectiveness of a Hybrid Carbon Nanotube/Glass Fiber Reinforced Polymer Composite, *Journal of Engineering Materials and Technology* 138(4) (2016) 041001-041001.
- [4] S.E. Lee, W.J. Lee, K.S. Oh, C.G. Kim, Broadband all fiber-reinforced composite radar absorbing structure integrated by inductive frequency selective carbon fiber fabric and carbon-nanotube-loaded glass fabrics, *Carbon* 107 (2016) 564-572.
- [5] F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer, K. Schulte, Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 36(11) (2005) 1525-1535.
- [6] Z. Fan, M.H. Santare, S.G. Advani, Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39(3) (2008) 540-554.
- [7] K. Balasubramanian, M. Burghard, Chemically functionalized carbon nanotubes, *Small* 1(2) (2005) 180-192.
- [8] M. Moniruzzaman, K.I. Winey, Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes, *Macromolecules* 39(16) (2006) 5194-5205.
- [9] D. He, B. Fan, H. Zhao, M. Yang, H. Wang, J. Bai, W. Li, X. Zhou, J. Bai, Multifunctional polymer composites reinforced by carbon nanotubes–Alumina hybrids with urchin-like structure, *Materials Today Communications* 11 (2017) 94-102.
- [10] D. He, B. Fan, H. Zhao, X. Lu, M. Yang, Y. Liu, J. Bai, Design of Electrically Conductive Structural Composites by Modulating Aligned CVD-Grown Carbon Nanotube Length on Glass Fibers, *ACS Applied Materials & Interfaces* 9(3) (2017) 2948-2958.
- [11] J. Lee, B.M. Jung, S.B. Lee, S.K. Lee, K.H. Kim, FeCoNi coated glass fibers in composite sheets for electromagnetic absorption and shielding behaviors, *Applied Surface Science* 415 (2017) 99-103.
- [12] T.K. Gupta, B.P. Singh, S.R. Dhakate, V.N. Singh, R.B. Mathur, Improved nanoindentation and microwave shielding properties of modified MWCNT reinforced polyurethane composites, *Journal of Materials Chemistry A* 1(32) (2013) 9138-9149.
- [13] M. De Volder, S.H. Tawfick, S.J. Park, D. Copic, Z. Zhao, W. Lu, A.J. Hart, Diverse 3D Microarchitectures Made by Capillary Forming of Carbon Nanotubes, *Advanced Materials* 22(39) (2010) 4384-4389.
- [14] X. Wang, Z.Z. Yong, Q.W. Li, P.D. Bradford, W. Liu, D.S. Tucker, W. Cai, H. Wang, F.G. Yuan, Y.T. Zhu, Ultrastrong, Stiff and Multifunctional Carbon Nanotube Composites, *Materials Research Letters* 1(1) (2013) 19-25.

