

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université saad dahlab de blida 1

Faculté des sciences et de la technologie

Département de Mécanique



Mémoire du Projet de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de **Master 2**

Filière : Génie mécanique

Option : Construction mécanique

***Etude du comportement mécanique des
nanocomposites à base du graphène issue par
exfoliation mécanique***

Réalisé par :
Azrou Isghi Walid
Dahman Rachid

Encadré par :

Mr. Kirad Abdelkader-MCA -Université de blida 1

Promotion 2022

Remerciements

Nous exprimons toute notre gratitude et remercions à Allah de nous avoir donné la force, la volonté et la bénédiction d'accomplir ce modeste travail.

*Nous exprimons toutes les phrases de gratitude et de remerciements pour notre encadreur **Dr Makhlouf Mourad –Maitre de conférences(A)-** Académie militaire de Cherchell et **Dr Kirad-Maitre de conférences(A)-** université de Blida qui ont guidé ce travail.*

Pour leur soutien, leur dévouement et les conseils constructifs qu'ils nous ont donnés pendant tout ce temps.

J'espère que ce petit mot leur donnera la gratitude qu'ils méritent.

Nous donnons notre immense respect et nos plus sincères remerciements à tous les membres du jury.

Nos plus grands remerciements iront à nos parents qui rêvaient de nous envoyer à ce moment, et nous l'avons fait grâce à leurs prières et à leur énorme soutien que nous ne pourrions pas leur rembourser.

À tous nos amis au cours de ces cinq années, nous disons merci beaucoup pour le soutien que vous nous avez apporté

Merci.

Dédicaces

Rien n'est plus beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence

J'ai le grand plaisir de dédier le fruit de mes efforts à :

L'homme de ma vie, mon exemple éternel : A l'âme de mon cher père.

Celle qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie : ma mère.

Mes très chers frères : Yacine, Samir, Mohamed et Oussama.

Mes adorables sœurs : Nadia et Hadil.

Ma fiancée.

Mes amis .

Mes encadreurs : Mr.Kirad

Et à toute la promotion 2022 Construction mécanique.

Azrou Isghi Walid

Dédicaces

Rien n'est plus beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence

J'ai le grand plaisir de dédier le fruit de mes efforts à :

L'homme de ma vie: mon père.

Celle qui a été à mes côtés et ma soutenue durant toute ma vie : ma mère.

Mes très cher frères .

Mes adorables sœurs .

Mes amis .

Mes encadreurs : Mr.Kirad et Mr.Makhlouf.

Et à toute la promotion 2022 Construction mécanique.

Dahman Rachid

Sommaire

<i>Remerciements</i>	2
<i>Dédicaces</i>	3
Introduction générale	1
CHAPITRE I.1 Généralités sur les nanocomposites	6
I.1.1 matériaux composites	6
I.1.1.1 Les renforts :	6
I.1.1.1.1 Les fibres de verre:	7
I.1.1.1.2 Les fibres de carbone:	7
I.1.1.1.3 Les fibres d'aramide:	7
I.1.1.1.4 Les fibres végétales:	7
I.1.1.2 Les matrices:	7
I.1.1.2 Interface fibre/matrice:	8
I.1.1.2.1 Enchevêtrement moléculaire et inter-diffusion :	8
I.1.1.2.3 Attraction électrostatique:	9
I.1.1.2.4 Emboîtement mécanique:	9
I.1.1.2.5 Caractérisation micromécanique:	9
I.1.2 les nanocomposites:	10
I.1.2.1 Nanocomposites à matrice céramique :	11
I.1.2.1.1 Les renforts dans les nanocomposites :	11
I.2.1.1.1 En fonction de leur géométrie :	11
I.2.1.1.1.2 En fonction de leur nature :	12
I.2.1.1.1.2.1 Nanoparticules organiques :	12
I.1.3 propriétés macroscopiques :	13
I.1.4 Procédés d'élaborations des nanocomposites	15
I.1.4.1 Mélange direct en solution	16
I.4.2.2 Mélange dans le polymère fondue	16
I.4.2.3 Polymérisation in-situ	17
Références bibliographiques	19
CHAPITRE II. Nanomatériaux a base de graphène et ses dérivée	
II.1 Introduction :	22
<u>II.2.</u> Graphène & nanocomposites polymère-graphène	23
<u>II.3.</u> Histoire et découverte du graphène	23

II.4 Structure de graphène	25
II.5 Propriété de graphène	26
II.6. Techniques de préparation du graphène	27
II.7 Conclusion du chapitre	31
Références bibliographiques	32
CHAPITRE III. Caractérisation des nanomatériaux et nanocomposites a base du graphène	
III.1 Introduction	35
III.1.1 Identification du nombre et la taille	35
III.1.2 Identification de la structure chimique	35
III.2 Spectroscopie de Raman	37
III.3 Microscopie électronique à balayage	39
III.3 1 Principe générale	39
III.3.2 Interactions électrons matières	39
III.3.2.1 Electrons rétrodiffusés	40
III.3.2.2 Electrons secondaire	40
III.3.2.3 Electrons Auger	40
III.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	42
III.5 Spectrométrie de Fluorescence des Rayons X	43
Références bibliographiques	45
IV. Préparation et caractérisation des échantillons G/PVC	
IV.1Introduction	47
IV.2 Méthodes de préparation du graphène	47
IV.2.1 Lexfoliation mécanique par voie liquide assisté par un surfactant	47
IV.2.1.1 Matériale utilisée	48
IV.2.1.2 Produite et réactifs utilisée	48
IV.2.1.3 Protocole de Préparation	48
IV.3 Méthodes de caractérisation du graphène	48
IV.3.1 Caractérisation par RAMAN	49
IV.3.2 Caractérisation par DRX	51

VI.3.3	Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier (IRTF)	52
VI.3.4	Microscope électronique à balayage (MEB)	53
VI.3.5	Spectromètre de Fluorescence des Rayons X –FRX	54
IV.4	Elaboration du nanocomposite PVC/ G	55
IV.5	Méthodes de caractérisations de nanocomposites PVC/G	55
IV.5.1	Caractérisation par MEB	55
IV.5.2	Spectromètre de Fluorescence des Rayons X -FRX	56
IV.5.3	Caractérisation par FTIR	56
IV.5.4	Caractérisation par ATD	57
	Références bibliographiques	58
Chapitre V : Simulation numérique par« ANSYS »		
V.1-	Introduction	61
V.2	Géométrie de la pièce	62
V-3	maillage de la pièce	62
V-4	les charge appliqué	63
V-4-1	fixation de la pièce :	63
V-4-2-	pression appliqué	63
V-5	Essais de traction:	64
V-5-1	Déformation élastique	65
V-5-3	déplacement total	66
V-6-1	Déformation élastique	66
V-6-2	contrainte équivalent	66
V-6-3	déplacement total	67
V-7	Vérification de la résistance	67
V-8	Vérification de la torsion	67
	Conclusion générale	68
	<i>Résumé</i>	69-71
	Liste des abréviations	72

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Les propriétés principales d'un nanofeuillet de graphène.....	26
Tableau IV.1 : Les valeurs de l'analyse Raman.....	50
Tableau VI.2 : les liaison et les nombre d'onde.....	52
Tableau IV.3 :Les valeurs de l'analyse par FRX.....	56
Tableau IV.4 : Vibrations correspondantes aux pics.....	57
Tableau IV.5 : Températures des pics de décomposition.....	58
Tableau V.I : Caractéristique de composite.....	61

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma illustratif d'un matériau composite.....	6
Figure I.2 : Enchevêtrement moléculaire.....	8
Figure I.3 : Réaction chimique entre les groupes A sur une surface et les groupes B sur l'autre surface.....	8
Figure I.4 : Attraction électrostatique.....	9
Figure I.5 : Emboîtement mécanique.....	9
Figure I.6 : Classification des nanocomposites polymères selon le type de la nanocharge renforçant.....	11
Figure I.7 : Diverse types de matériaux à l'échelle nanométrique.....	12
Figure I.8 : Représentation d'une molécule de fullerène C60.....	12
Figure I.9 : Image de nanotubes de carbone obtenue par microscopie électronique.....	13
Figure I.10 : Représentation schématique de la toutuxisite du trajet.....	14
Figure I.11 : Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution.....	16
Figure I.12 : Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse.....	17
Figure II.1 : Le graphène c'est le bloc de construction de toutes les formes graphitiques, il peut être enveloppé pour former des fullerènes (footballène) de 0D, enroulé pour former des nanotubes de 1D et empilé pour former le graphite 1D.....	24
Figure II.2 : a) Réseau direct du graphène. b) Vue d'ensemble du réseau direct.....	25
Figure II.3 : Représentations schématique de la structure du graphème.....	26
Figure II.4 : Techniques Bottom-Up et Top-Down.....	27
Figure II.5: Le taux de graphène synthétisé par chaque méthode.....	28
Figure II.6 : Schéma du processus de croissance du graphène par CVD (haut) et une photo d'un four pour la production du graphène par CVD (bas).....	29
Figure II.7 : a) Représentation de la décompression progressive d'une paroi d'un nanotube de carbone pour former un graphène nanoruban et b) le mécanisme chimique proposé pour la décompression du nanotube.....	29
Figure II.8 : Les processus Top-Down pour la préparation du graphène ou le graphène modifié en commençant par le graphite naturel.....	30
Figure II.9 : Représentation schématique de l'exfoliation électrochimique (à droite).....	31
Figure III.1 : a) Diffraction des rayons-X de : 1) du graphite, 2) oxyde de graphite et 3) graphène chimiquement réduit ; b) images du MEB du graphène thermiquement réduit et c) image du MEB du graphène chimiquement réduit ; d),e) images du TEM du graphène.....	36
Figure III.2.a : Les spectres de Raman de : 1) le graphite, 2) l'oxyde de graphite et 3) le graphène chimiquement réduit.....	36
Figure III.2.b : Les spectres d'absorption d'UV-Visible d'oxyde de graphite (1) et de graphène chimiquement réduit.....	37
Figure III.2.c : Les spectres de la spectroscopie infrarouge pour : (1) l'oxyde de graphite et (2,3) le graphène chimiquement réduit.....	37
Figure III.3 : Spectroscopie Raman.....	37
Figure III.4 : Représentation schématique de l'instrumentation RAMAN.....	38

Figure III.5 : Représentation des processus impliqués lors de la diffusion de la lumière en spectroscopie RAMAN	38
Figure III.6 : Microscope Electronique à Balayage MEB-EDX (SEM-EDX).....	39
Figure III.7 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage.....	39
Figure III.8 : Diffractomètre des rayons X (DRX).....	40
Figure III.9 : Représentations schématique d'un diffractomètre	41
Figure III.10 : Processus de diffraction des rayons X lors d'interaction avec la matière ..	41
Figure III.11 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ALPHA	42
Figure III.12 : Représentation schématique d'une spectroscopie FT-IR	43
Figure III.13 : Spectrométrie de Fluorescence des Rayons X (Le ZSX Primus II.....)	43
Figure III.14 : Représentation schématique de principe de fonctionnement d'une FRX.	44
Figure IV.1 : Représentation d'une exfoliation mécanique du graphite	47
Figure IV.2 : Principe d'exfoliation mécanique par voie liquide assistée par un Surfactant.....	48
Figure IV.3 : Spectre Raman Théorique du graphite	49
Figure IV.4 : Spectre Raman Théorique du Graphene et Oxyde du Graphene.....	50
Figure IV.5 : Spectre Raman du graphite (Pic D à 1328 cm^{-1} , pic G à 1573 cm^{-1} et pic 2D à 2663 cm^{-1}).....	50
Figure IV.6 : Spectre Raman du graphene (G-M) (Pic D à 1328 cm^{-1} , Pic G à 1574 cm^{-1}).....	50
Figure IV.7 : DRX du Graphite	51
Figure IV.8 : DRX du G-M.....	52
Figure IV.9 : ATR du Graphite	53
Figure IV.10 : ART du G-M.....	53
Figure IV.11 : MEB du Graphite	54
Figure IV.12 : MEB du G-M.....	54
Figure IV.13 : Image MEB du PVC/G.....	56
Figure IV.14 : Spectre FTIR du PVC et PVC/G.....	56
Figure IV.15 : Les thermogrammes ATD du PVC et PVC/G.....	57
Figure v-1 Géométrie de la pièce.....	62
Figure v-2 maillage	62
Figure v-3 fixation de la pièce	63
Figure v-4 pression appliqué.....	63
Figure v-5 les charge appliqué.....	64
Figure v-6 Déformation élastique.....	64
Figure v-7 contrainte équivalent.....	65
Figure v-8 déplacement total.....	65
Figure v-9 Déformation élastique.....	66
Figure v-10 contrainte équivalent.....	66
Figure v-11 déplacement total.....	67

Introduction
Générale

Introduction générale

La nanotechnologie est la compréhension et le contrôle de la matière à des dimensions inférieures à 100 nm, où des phénomènes uniques permettent de nouvelles applications. A l'échelle nanométrique, les propriétés physiques, chimiques et biologiques des matériaux diffèrent de manière fondamentale et précieuse de celles des atomes et des molécules individuelles ou de la matière à l'état massif.

Le domaine des nanocomposites implique l'étude du matériau multi-phasé où au moins l'une des phases constitutives a une dimension inférieure à 100 nm. Des nanocharges comme les nanotubes de carbone. La découverte des nanocomposites polymères par le groupe de recherche de Toyota (1987) a ouvert une nouvelle dimension dans le domaine de la science des matériaux. En particulier, l'utilisation de nanomatériaux inorganiques comme charges dans la préparation de composites polymère /inorganique a attiré un intérêt croissant en raison de leurs propriétés uniques et de nombreuses applications potentielles. A l'heure actuelle, les nanocomposites polymères basés sur les dérivées de carbone comme charges sont dominés par les nanotubes de carbone (NTC).

De nouvelles charges et de nouvelles matrices sont en permanence en cours de développement. Au lieu d'essayer de développer de nouveaux procédés de coût plus Le graphène est un nanomatériau de carbone avec une structure en feuillet à deux dimensions (2D), composé d'atomes de carbone sp^2 disposés en une structure en nid d'abeilles. Il est considéré comme le "matériau le plus mince dans l'univers" avec un potentiel d'application énorme. Ces propriétés intrinsèques du graphène ont suscité un énorme intérêt pour sa mise en œuvre dans l'industrie. Une application très importante qui peut exploiter les propriétés du graphène, c'est son incorporation dans des matrices polymères pour fabriquer des nanocomposites multifonctionnels à très faible taux de chargement. Très récemment, quelques méthodes efficaces ont été développées pour la production des nano-feuillets de graphène en grande quantité sous forme de poudre agglomérée. Grâce à ces méthodes, les nano-feuillets de graphène sont produits par une exfoliation directe du graphite naturel ou bien une exfoliation/réduction d'oxyde de graphite. L'oxyde de graphite est couramment utilisé comme un matériau de départ pour la production des nano-feuillets.

La supériorité des propriétés du graphène en comparaison avec les autres nanomatériaux carboniques (nanotubes et nano-fibres de carbone, noir de carbone, graphite expansé, ...) peut être transposée dans la production des nanocomposites polymères de hautes performances.

La réduction chimique d'oxyde de graphène peut donner facilement des nano-feuillets de graphène sous forme de poudre. Cela permet l'utilisation de l'extrusion classique pour la fabrication de nouveaux nanocomposites polymères à base de graphène. En comparaison avec la méthode de mélange en solution et la polymérisation in-situ, la méthode de mélange à l'état fondu (extrusion) en utilisant des polymères commerciaux et des systèmes d'extrusion classiques, comme les micro-extrudeuses bi-vis, est très attractive. Cette approche offre de nombreux degrés de liberté en ce qui concerne la sélection des grades de polymères et le choix du taux de chargement du graphène.

Cependant, les propriétés globales de cette génération de nanocomposites demeurent encore faibles par rapport aux caractéristiques intrinsèques des NTC. Ces barrières n'ont pourtant pas arrêté l'essor des NTC, malgré la « nouvelle vague » graphène. La réduction chimique d'oxyde de graphène en des nano-feuillets de graphène présente la méthode la plus efficace pour la production des nano-feuillets de graphène sans défauts structuraux et avec une forte surface spécifique et large rapport d'aspect; ce qui rend le graphène un nouveau candidat comme renfort pour les matrices polymères.

En conséquence, la communauté de chercheurs en science des matériaux nanocomposites s'intéresse à la recherche de meilleures méthodes pour disperser les nanotubes dans des polymères depuis que les NTC vierges ont une mauvaise compatibilité avec la plupart des solvants organiques et les polymères thermoplastiques. Pour cette raison, un traitement additionnel de surface est nécessaire pour la fabrication des nanocomposites à base de NTC avec bonne compatibilité à l'interface polymère-NTC.

Ce mémoire se présente sous forme de quatre chapitres :

Chapitre 1: ce chapitre est une étude bibliographique sur les polymères, le graphène (G) et les matériaux nanocomposites.

Chapitre 2 : Nanomatériaux à base du graphène et ses dérivés

Chapitre 3 : dans ce chapitre nous énumérons les caractérisations des nanomatériaux et nanocomposites à base du graphène par différentes méthodes d'analyses

Chapitre 4: ce chapitre décrit en mode de préparation des échantillons G et G/polymère type PVC et par la suite nous étudions le comportement mécanique des composites polymères PVC /G

Enfin, la conclusion générale ainsi que des recommandations, et des perspectives, pour des thèmes de futures recherches pouvant éventuellement, donner suite aux travaux entreprennent dans cette thèse.

Chapitre 5 : simulation numérique Sur « ANSYS »

Chapitre I :
Généralités et
données
bibliographiques

I.1 Généralités sur les nanocomposites

I.1.1 matériaux composites

Un matériau composite est défini comme étant un assemblage d'au moins deux constituants non miscibles, mais ayant une forte capacité d'adaptation. Les qualités respectives des constituants associés se complètent pour former un matériau aux performances mécaniques, thermiques, électriques et/ou physicochimiques améliorées. Le matériau composite est constitué d'un renfort, qui contribue aux propriétés mécaniques de la pièce. Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites qui peuvent être classés suivant différents critères (La nature de la matrice et la nature du renfort), détaillée ci-après ou selon l'objectif recherché via leurs utilisations. Si l'optimisation des coûts est le principal objectif, on parlera de composites „grande diffusion“. En revanche, pour une utilisation dans le but d'optimiser les performances mécaniques ou thermiques, liées à une réduction de poids, on parlera de composite „hautes performances“ [1].

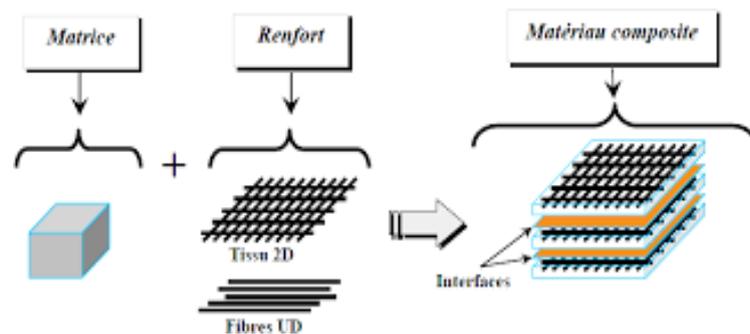


Figure 1.1 : Schéma illustratif d'un matériau composite, [2]

I.1.1.1 Les renforts :

Le renfort du matériau composite est le constituant qui va supporter la plus grosse partie des efforts mécaniques. Il peut se présenter sous différentes formes [3] particulière, charges sous forme de microbilles, de fibres broyées, d'écailles ou de :

- Poudre micro ou nano particulaire, fibres courtes, pour les renforts surfaciques non texturés tel que le mat,
- Fibres continues pour les renforts texturés tels que les tissus (taffetas, sergé et– satin,...), ou les renforts unidirectionnels tels que les nappes.

Il est aussi et surtout choisi en fonction des sollicitations mécaniques que va subir la pièce. Parmi les fibres les plus employées, on peut citer:

I.1.1.1.1 Les fibres de verre:

Qui sont à faible coût de production, et qui constituent le renfort le plus utilisé actuellement (bâtiment, nautisme et autres applications non structurales aéronautiques). Les fibres de verre sont amorphes, ce qui leur confère des caractéristiques mécaniques parfaitement isotropes. Cependant, leur faible module d'élasticité, ainsi que leur densité supérieure aux fibres de carbone limitent leur utilisation pour la fabrication de pièces structurales.

I.1.1.1.2 Les fibres de carbone:

Les fibres de carbone ont de très fortes propriétés mécaniques et sont élaborées à partir d'un polymère de base, appelé précurseur. Actuellement, les fibres précurseur utilisées sont des fibres acryliques élaborées à partir du polyacrylonitrile (PAN).

I.1.1.1.3 Les fibres d'aramide:

(Plus connues sous leurs noms commerciaux Kevlar®, Twaron®, Technora®, Nomex®, etc...) [1], [3], qui sont utilisées pour des applications bien plus ciblées, tel que la protection balistique (gilets pare-balles) ou pour les réservoirs souples de carburant en Formule 1, par exemple.

I.1.1.1.4 Les fibres végétales:

Qui présentent l'avantage d'être particulièrement écologiques car mises en œuvre à partir de produits naturels, tel que le chanvre, le lin, ou le bambou. Ces fibres au prix modeste sont de plus en plus utilisées pour la fabrication des composites dits « d'entrée de gamme » [4] [1].

I.1.1.2 Les matrices:

La matrice a pour principal objectif de transmettre les efforts mécaniques au renfort. Elle doit aussi assurer la protection du renfort vis à vis des diverses conditions environnementales (corrosion, oxydation, vieillissement humide...). Trois catégories de ces matières plastiques peuvent cependant être distinguées :

- Les polymères thermoplastiques (cristallins, semi-cristallins ou amorphes).
- Les polymères thermodurcissables (amorphes).
- Les élastomères (amorphes).

I.1.1.2 Interface fibre/matrice:

La liaison entre fibre et matrice dépend généralement de l'arrangement atomique et moléculaire ainsi que des compositions chimiques de la fibre et de la matrice.

Les propriétés morphologiques et la capacité de diffusion de chaque matériau sont aussi à prendre en compte dans la compréhension des phénomènes inter-faciaux.

I.1.1.2.1 Enchevêtrement moléculaire et inter-diffusion :

Une inter-diffusion peu avoir lieu entre des atomes ou des molécules au niveau de l'interface. Les chaînes de polymère de chaque composant s'enchevêtrent et se mêlent ensemble formant une zone intermédiaire de nature particulière. Les liaisons entre les chaînes, la longueur des chaînes, ainsi que le nombre de liaisons mis en jeu au niveau de l'interface déterminent la force d'adhésion fibre/matrice (Figure I.2) [5].

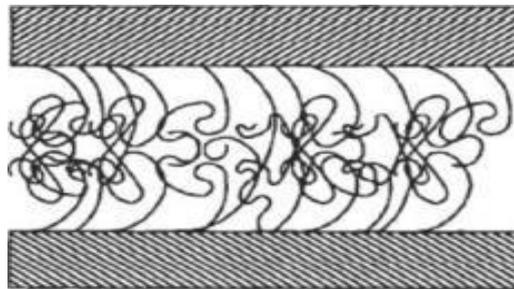


Figure I.2: Enchevêtrement moléculaire [6]

I.1.1.2.2 Réaction chimique:

Cette liaison a lieu lorsque des groupes chimiques d'une surface A réagissent avec des groupes compatibles d'une surface adjacente B (Figure I.3). La force de la liaison dépend étroitement du type de la liaison ainsi que du nombre de liaisons par unité de surface. Par exemple, le traitement d'oxydation des fibres de carbone est largement connu et favorise une meilleure interface avec différent types de polymères [7].

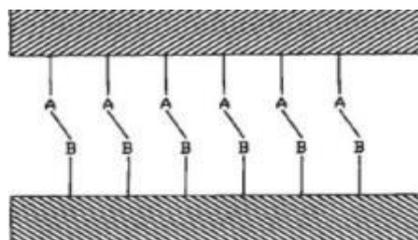


Figure I.3 : Réaction chimique entre les groupes A sur une surface et les groupes B sur l'autre surface [6]

I.1.1.2.3 Attraction électrostatique:

Ce type de liaison peut se produire lorsqu'il y a une différence de charge électrostatique entre les constituants au niveau de l'interface (Figure I.4). La force de liaison dépend dans ce cas de la densité surfacique de charge. Cette force est généralement faible et participe peu à la liaison finale fibre/matrice.

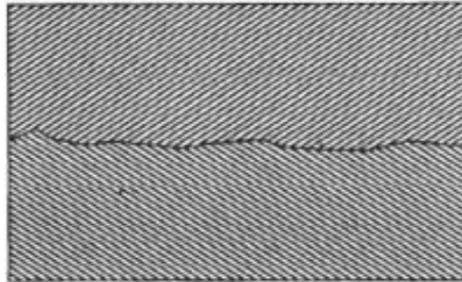


Figure I.4: Attraction électrostatique [6]

I.1.1.2.4 Emboîtement mécanique:

Un verrouillage mécanique intervient lorsque les surfaces sont intimement en contact en épousant les géométries adjacentes. L'existence ou la formation d'ondulations ou d'aspérités au niveau de la surface peut permettre une meilleure adhésion fibre/matrice. Les différentes modifications de la morphologie de surface donnent lieu à des sites d'ancrage (Figure I.5).

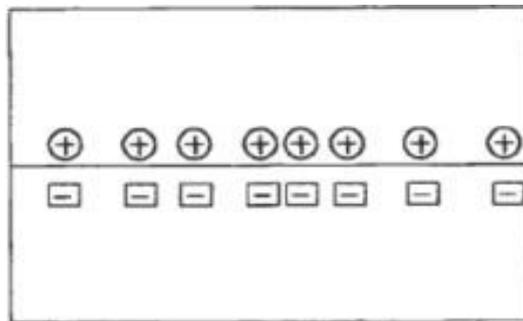


Figure I.5: Emboîtement mécanique [6]

I.1.1.2.5 Caractérisation micromécanique:

Le transfert de charge entre la fibre et la matrice peut être quantifié par résistance au cisaillement inter-facial (IFSS).

Cette caractéristique peut être déterminée en utilisant des essais micromécaniques tel que l'essai de fragmentation, le test de la goutte, le test de pull-out et la micro-indentation sur fibre unitaire.

I.1.2 les nanocomposites:

Les nanocomposites sont l'une des avancées majeures dans le domaine des matériaux. Ils trouvent des applications dans des secteurs aussi variés que l'aéronautique, l'énergie ou encore l'environnement. L'utilisation efficace des nano renforts nécessite cependant des connaissances et des outils nouveaux pour surmonter les difficultés liées à cette échelle et pouvoir ainsi bénéficier des avantages qu'ils apportent.

Nanocomposites présente les progrès récents, académiques et industriels, réalisés dans ce domaine, ainsi que les dernières recherches sur l'utilisation efficace des charges et des renforts nanométriques pour améliorer les performances des nanocomposites avancés.

Il décrit également les techniques et les outils utilisés pour préparer les nanocomposites, y compris les dernières techniques de synthèse et de traitement de surface des nanocharges pour différentes applications. Il détaille enfin le rôle de la nanoscience dans la conception, la caractérisation et la modélisation multi-échelle de ces matériaux, en mettant l'accent sur les phénomènes à l'échelle nanométrique [8].

Les nanocomposites sont également composés d'une matrice et des charges. La différence par rapport aux matériaux composites classiques provient du fait qu'au moins une des charges a une dimension inférieure à 100 nm (on l'appelle la nanocharge). Cette nanocharge peut être monodimensionnelle (les nanotubes et les fibres de carbone), bidimensionnelle (argiles en feuillets et les nano-feuillets de graphène) ou encore tridimensionnelle (nanosphères).

Les nanocomposites présentent plusieurs intérêts par rapport aux composites classiques, Pour un poids donné, les nanoparticules présentent une surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique.

Les nanocomposites ont donc de meilleures propriétés en comparaison avec les composites classiques, comme par exemple une meilleure répartition des contraintes à l'intérieur de la matrice. Bien que l'ajout de charges microscopiques dans une matrice améliore quelques propriétés, cela se fait au détriment d'autres propriétés.

Les nanocomposites présentent souvent des propriétés similaires aux composites classiques mais pour des teneurs en charges jusqu'à 20 fois inférieurs, limitant ainsi la dégradation des propriétés provoquée par l'ajout de charges macroscopiques.

Ces nanocomposites peuvent être classés en deux grandes familles selon la nature de la matrice :

I.1.2.1 Nanocomposites à matrice céramique :

La deuxième grande famille de nanocomposites regroupe les matériaux à matrices polymères. On peut classer les nanocomposites à matrice polymères en quatre sous-familles (ce sont les classes les plus importantes) selon le type de la nanocharge incorporée dans la matrice (Figure I.6) et leur intérêt scientifique.

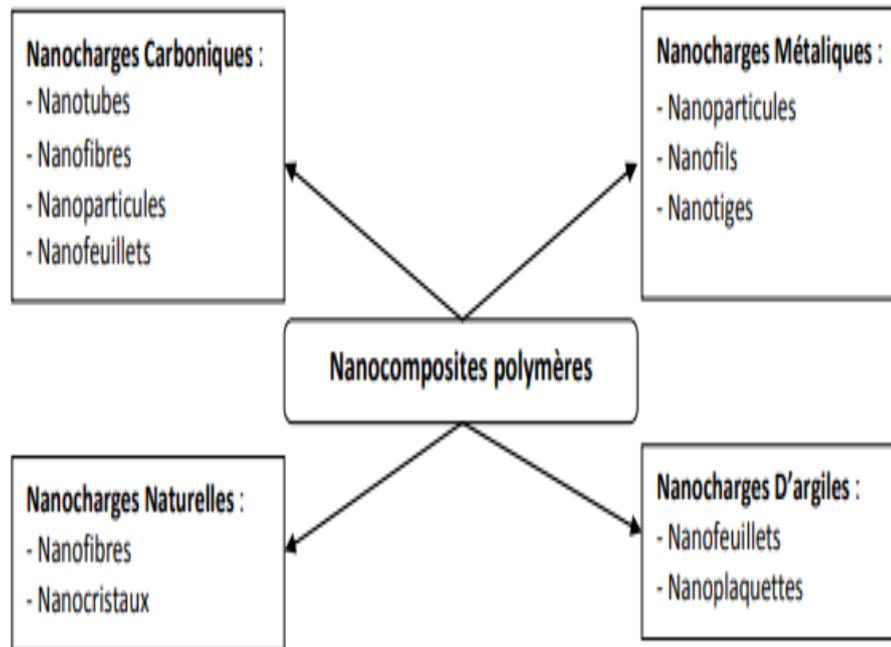


Figure I.6 : Classification des nanocomposites polymères selon le type de la nanocharge renforçante.

Les nanocomposites polymères contenant des nanocharges carboniques forment la plus grande famille de nanocomposites à matrice polymère dû à leurs propriétés spécifiques qui peuvent être atteintes à des faibles pourcentages de nanocharges. Les fibres et le noir de carbone sont bien connus pour leur pouvoir renforçant.

I.1.2.1.1 Les renforts dans les nanocomposites :

On peut classer le renfort dans les nanocomposites en deux manières :

I.2.1.1.1 En fonction de leur géométrie :

Les renforts sont classés en trois catégories en fonction de leur géométrie, comme le montre la Figure I.7 [9], [10].

1. Les nanoparticules : Lorsque les trois dimensions de particules sont de l'ordre du nanomètre, ils sont désignés sous forme de nanoparticules (isodimensionnel) équiaxes ou nanogranules ou nanocristaux.

2. Nanotubes : Lorsque deux dimensions sont dans l'échelle du nanomètre et le troisième est plus grande, formant une structure allongée, ils sont généralement désignés comme des «nanotubes ou nanofibres / moustaches / nanorods.

3. Nanocouches: Les particules qui sont caractérisés par une seule dimension à l'échelle du nanomètre sont nanocouches / nanoargiles / nano-feuillets / nanoplaquettes. Ces particules sont présentes sous la forme de feuilles de un à quelques nanomètres d'épaisseur à des centaines de milliers de nanomètres de longueur.

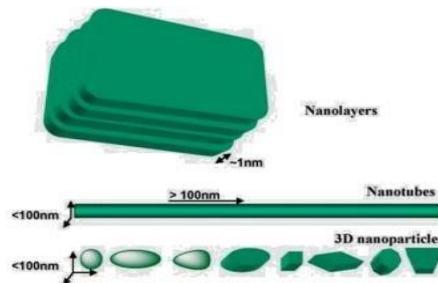


Figure I.7 : Diverses types de matériaux à l'échelle nanométrique [11]

I.2.1.1.1.2 En fonction de leur nature :

On peut classer les nanoparticules en nanoparticules organiques d'une part et inorganiques d'autre part, dont les principales utilisées comme nanocharges dans des matrices polymères sont brièvement présentées dans les paragraphes suivants.

I.2.1.1.1.2.1 Nanoparticules organiques :

Les fullerènes [12] correspondent à une variété allotropique sphérique ou pseudo sphérique du carbone (Figure I.8), découverts en 1985 par Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley (prix Nobel de Chimie en 1996) [14], constituent une classe de matériaux possédant des propriétés uniques. Ils peuvent être soumis à des pressions extrêmes et retrouver leur forme originale lorsque la pression est relâchée.

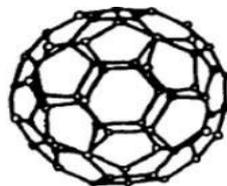


Figure I.8 : Représentation d'une molécule de fullerène C60 [13]

Les nanotubes de carbone (Figure I.9 :), [15]. Ils sont constitués de feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes sous la forme de tubes mono-feuillets ou multi-feuillets selon les conditions d'élaboration. Ils présentent de remarquables propriétés électriques, thermiques,

mécaniques et chimiques et offrent ainsi d'immenses possibilités pour le développement de nouveaux matériaux [16], [17].

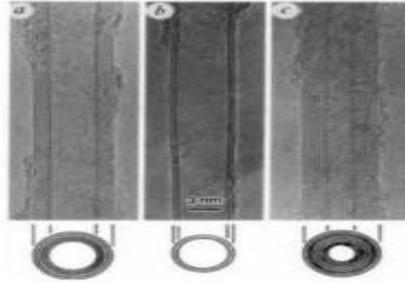


Figure I.9 : Image nanotubes de carbone obtenue par microscopie électronique en transmission [15].

I.2.1.1.1.2.2 Nanoparticules inorganiques :

Les boîtes quantiques semi-conductrices ou quantum-dots (telles que CdTe, CdSe/ZnS, CdS, ZnS) se caractérisent en général par une forte intensité de fluorescence dont la longueur d'onde dépend de la taille des nanocristaux[19], [18],[20], [21].

Les nanoparticules de métaux nobles sont étudiées pour diverses applications : l'optique et la photonique [22]. Les nanoparticules d'argent : optiques et électriques du polymère [23] ou de conférer au polymère des propriétés antibactériennes [24].

Les argiles (montmorillonite, vermiculite, hectorite, CaCO_3 ...), qui se présentent sous la forme de nanoparticules, permettent d'obtenir des nanocomposites dont les propriétés de barrière, les propriétés mécaniques et la résistance au feu sont améliorées par rapport au polymère non chargé [25].

Les nanoparticules d'oxydes (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Al_2O_3 , ZnO, SnO_2 , SiO_2 , TiO_2 , $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$, BaTiO_3 ...). Elles sont étudiées pour leur capacité à modifier les propriétés de la matrice ou à lui en conférer de nouvelles : magnétiques [26], [27], optiques [28], électrochimiques [29], mécaniques [30], électriques [31], ou piézoélectriques [32].

I.1.3 propriétés macroscopiques :

I.1.3.1 Propriétés thermiques

Les principes amélioration recherchées par l'incorporation de l'argile à des polymères sont la stabilité thermique et la tenue au la feu. En effet, l'ajout de ces charges améliore et stabilise les polymères thermiquement. Cette stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermogravimétrie sous atmosphère inerte ou oxydante. L'existence d'une argile ou silicates lamellaire exfoliés dans une matrice polymérique augmente sa température de dégradation [33, 34], ce qui valorise le polymère et permet sont utilisation a

de plus hautes températures. Un autre objectif souvent désire est l'augmentation de la résistance à la chaleur ou au feu. Les polymères organiques supportent mal les températures élevées et se décomposent rapidement. Pour améliorer ce comportement, les charges doivent augmenter la tortuosité dans la matrice, diminuant ainsi la diffusion ou bien réagir lors de la montée en température en subissant des transformations endothermiques. C'est le cas par exemple du polyamide 6 dont la tenue thermique a été améliorée de 87°C par l'ajout de 4% de montmorillonite organophile.

I.1.3.2 Propriété électrique

Les polymères sont caractérisés par leurs effets isolants notamment les thermoplastiques, dans le but de diminuer leur résistivité afin d'assurer des propriétés conductrices et antistatiques, ils sont renforcés par des nanocharges de noir de carbone ou des particules qui ont de bonnes propriétés électriques, permettant la réduction de l'accumulation de charges statiques de surface, et la diminution des effets des radiations électromagnétiques sur les équipements électroniques.

I.1.3.2 .1 Retardateur des flammes

Les composés halogénés sont les matériaux les plus répandus dans ce type d'utilisation. Mais la toxicité de leurs produits de combustion et la fumée dégagée présentent un danger en soi.

I.1.3.3 Propriétés barrière

La perméabilité aux gaz et liquides est une propriété essentielle pour les polymères notamment membranes, le facteur de forme élevé de l'argile finement dispersée dans la matrice polymère réduit considérablement cette perméabilité. Cet effet est fortement dépendant de l'état de dispersion des feuillets au sein de la matrice. Plus ils sont exfoliés, plus la tortuosité du trajet des molécules diffusant dans les polymères est accentuée, (voir la figure I.10)

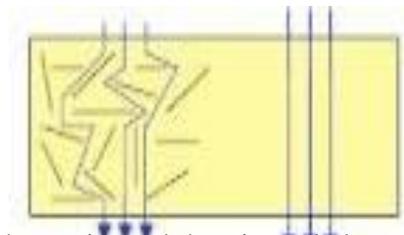


Figure I.10 : représentation schématique de la tortuosité du trajet suivi par les molécules gazeuses.

I.1.3.4 propriétés mécaniques

I.1.3.4 .1 Rigidité

L'apport des silicates lamellaires sur les propriétés mécaniques des polymères a été largement étudié. Le module de Young, qui caractérise la rigidité des matériaux est très largement augmenté lorsque le nanocomposit présente une morphologie exfoliée, quelle que soit la matrice polymère dans laquelle l'argile organophile est dispersée. Ce module est influencé notamment par les facteurs de forme des argiles.

I.1.3.4.2 Résistance à la rupture

Les variations de la contrainte maximale en traction semblent ne pas être dépendantes uniquement de la morphologie du nanocomposite mais également de l'adhésion interfaciel entre le polymère et la charge. La contrainte des nanocomposites à la rupture est améliorée et plus importante dans une matrice élastomère que dans une matrice vitreuse. Le mécanisme d'alignement des plaquettes proposé par l'an.

I.1.4. Procédés d'élaborations des nanocomposites

Elles ont en règle générale tendance à former des agrégats stabilisés par divers types d'interactions (ioniques, ponts hydrogène, Van der Waals, etc.). Ces interactions sont le plus souvent plus importantes que les interactions entre la surface des nanoparticules et celle de la matrice organique dans laquelle on souhaite les disperser. Ces types d'interactions conduisent par exemple les nanotubes de carbone à s'agglomérer en fagots. De la même façon, ces interactions, plus particulièrement d'attraction anioniques dans le cas des feuillets de montmorillonite, maintiennent ces feuillets stables créant ainsi un espace inter-feuille hautement hydrophile empêchant la pénétration d'un grand nombre de molécules organiques bien souvent hydrophobes.

Il existe alors plusieurs techniques d'élaboration des nanocomposites à matrice polymères. Les principales sont :

- le mélange direct du polymère et des nanoparticules en solution (aqueuse ou solvant)
- le mélange dans le polymère fondu,
- la polymérisation *in situ* en présence de nanoparticules.

I.1.4.1 Mélange direct en solution

La voie directe, qui consiste à mélanger la matrice polymère avec les phyllosilicates sans aucun changement dans le procédé existant, semble la méthode la plus simple pour obtenir un polymère nanocomposite.

Cette méthode, dont le procédé est schématisé sur la Figure I.11, consiste à préparer d'une part le polymère en milieu solvant selon son procédé habituel, et d'autre part une dispersion d'argile dans ce même solvant. Ensuite, on mélange le tout pour obtenir le nanocomposite.

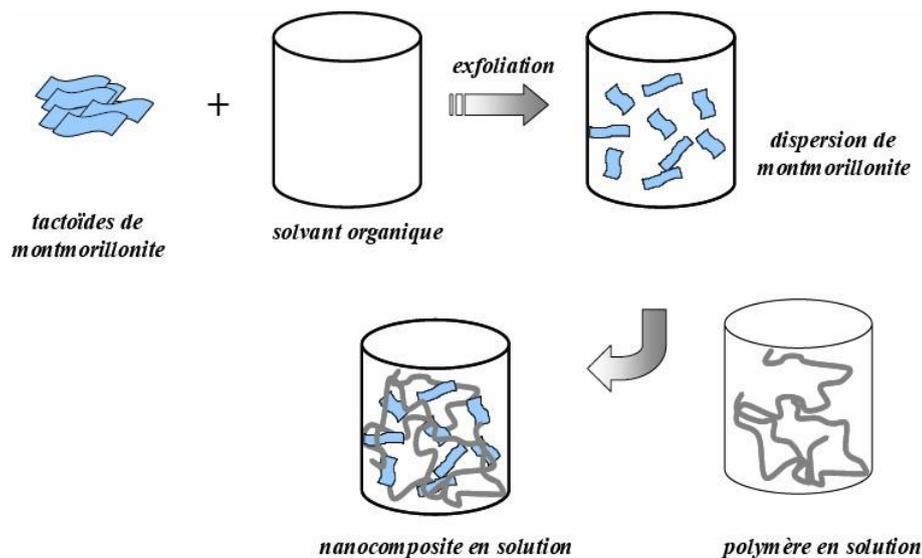


Figure I.11. Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution

Le grand avantage de cette méthode est qu'elle permet de synthétiser des nanocomposites intercalés à base de polymères faiblement ou non polaires.

Malheureusement, cette technique est inappropriée en milieu industriel, car l'emploi de grandes quantités de solvant est source de nombreux problèmes.

I.4.1.2 Mélange dans le polymère fondue

Cette méthode s'apparente à la voie directe en solution mais le milieu a cette fois une haute viscosité. C'est pourquoi, pour gérer les interactions polymère – nanocharges, il est souvent nécessaire de faire intervenir un agent comptabilisant, qui peut être un copolymère à blocs, un polymère fonctionnel ou un polymère greffé.

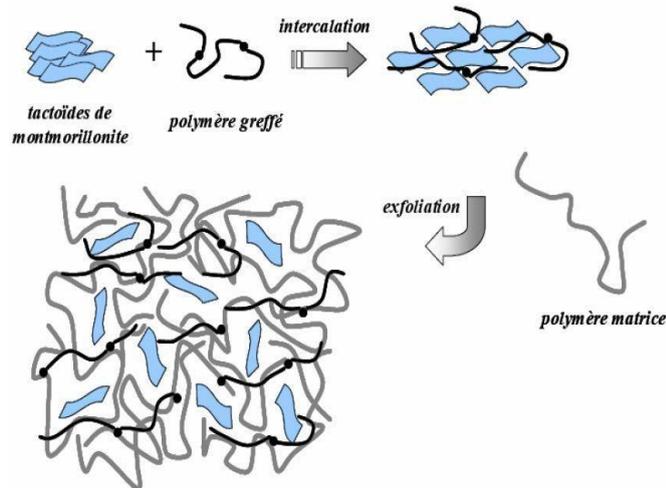


Figure I.12. Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse.

La Figure I.12 schématise la voie dite « fondu » pour l'élaboration de nanocomposite lamellaire avec pour agent compatibilisant un polymère greffé. Il s'agit de mélanger un thermoplastique fondu avec une argile organophile afin d'optimiser les interactions polymère-argile. Ensuite le polymère est ajouté et le mélange est recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère matrice, aboutissant à la formation d'un nanocomposite. Afin de disperser les charges, un cisaillement doit être appliqué dans le fondu grâce à des mélangeurs ou des disperseurs. En général des agitateurs à haute vitesse sont utilisés. Mais pour certaines applications des extrudeuses, des broyeurs à billes ou des calandres peuvent être nécessaires en raison de la très haute viscosité des mélanges.

L'identification du rôle de la température de mélange et de la masse moléculaire de la matrice a été proposée dans le cas du polystyrène par Varia et al, grâce à une étude de cinétique d'intercalation par suivi de l'évolution de l'intensité des pics de diffraction de l'argile. Une élévation de température tout comme une diminution de la masse moléculaire augmente la cinétique de l'intercalation.

L'intercalation par mélange à l'état fondu est maintenant appliquée à de nombreuses matrices polymères. On peut citer, par exemple, le polypropylène (PP).

I.4.1.3 Polymérisation in-situ

La polymérisation *in-situ* a été la première méthode utilisée pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile à base de polyamide 6. Elle consiste à mélanger intimement des molécules de monomères et des feuillets d'argile.

Conclusion du chapitre :

Dans ce chapitre bibliographique, Cette étude mène à conclure que les interactions polaires entre le monomère et la surface des feuillets d'argiles sont nécessaires pour avoir des nanocomposites par polymérisation in situ avec des structures exfoliées.

Références bibliographiques

- [1] :J.L. BILLOËT “Introduction aux matériaux composites à hautes performances” Edition Broché, 1993
- [2] : S. H. Chae and Y. H. Lee, “Carbon nanotubes and graphene Towards soft electronics,” Nano Convergence, vol. 1, no. 1, pp. 1–26, 2014.
- [3] :G. CHRETIEN “Matériaux composites” Edition Technique et Documentation Lavoisier, ISBN 2 85206 325 5, 1986
- [4] :C. BALAY, Y. GROHENS and I. PILLIN “Etat de l’art sur les matériaux composites biodégradables” Revue des Composites et des Matériaux Avancés, vol.14, p.135-166, 2004
- [5]:J.M. PARK, S.T. QUANG, B.S. HWANG and K.D.V. LAWRENCE “Interfacial evaluation of modified Jute and Hemp fibers/polypropylene (PP)-maleic anhydride polypropylene copolymers (PP-MAPP) composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission”Composites Science and Technology, vol.66, p.2686–2699, 2006
- [6] :J.K. KIM and Y.W. MAL, “Engineered interfaces in fiber reinforced composites” Elsevier Science, 1998
- [7] :X.CHEN, M. FARBER, Y. GAO, I. KULAOTS, E. M. SUBERG and R. H. HURT “Mechanisms of surfactant adsorption on non-polar, air-oxidized and ozone-treated carbon surfaces” Original Research Article Carbon, Vol.vol.41, Issue.8, p.1489-1500, 2003
- [8] :Nanocomposites, coordonné par Jinbo BAI. © ISTE Editions 2021. Jean-François GÉRARD INSA Lyon, Lyon, France
- [9] :M. ALEXANDRE and P. DUBOIS “Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials” Mater. Sci.Eng., vol.28, p.1–63, 2000
- [10] :N. HERRON and D.L. THORN “Nanoparticles: uses and relationships to molecular clusters” Adv. Mater., vol.10, p.1173–1184, 1998
- [11] :A.P. KUMAR, D. DEPAN, NS. TOMER and RP. SINGH “Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-Trends and future perspectives”bProgress in Polymer Science, vol.34, p.479-515, 2009
- [12] :M.S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, PC EKLUND, and D.E.H. JONES “Science of fullerenes and carbon nanotubes” Academic Press New York,p.965, 1996
- [13] :K.E. GECKELER and S. SAMAL “Syntheses and properties of macromolecular fullerenes, a review” Polymer international, vol.48 (9), p.743–757, 1999A.P.
- [14] :H.W. KROTO, J.R. HEATH, S.C. O’BRIEN, R.F. CURL, and R.E. SMALLEY. “C 60: buckminsterfullerene” Nature, vol.318 (6042), p.162–163, 1985
- [15] :S. IJIMA ET al. “Helical microtubules of graphitic carbon” Nature, vol.354(6348), p.56–58, 1991“Science of fullerenes and carbon nanotubes” Academic Press New York, p.965, 1996
- [16] :E.T. THOSTENSON, Z. REN and T.W. CHOU “Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review». Composites Science and Technology, vol.61 (13), p.1899–1912, 2001
- [17] :J.D. FIDELUS, E. WIESEL, F.H. GOJNY, K. SCHULTE and H.D. WAGNER» Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxynano composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing”vol.36 (11), p.1555–1561, 2005
- [18] :K. SOOKLAL, L.H. HANUS, H.J. PLOEHN and C.J. MURPHY “A blueemitting
-

Chapitre II :
Nanomatériaux à
base du graphène et
ses dérivés

II.1. Introduction :

Les matériaux nanocomposites (matrice polymère incorporant des renforts de dimension nanométrique) sont étudiés depuis une vingtaine d'années. Cette nouvelle classe de matériaux présente notamment des propriétés mécaniques supérieures aux autres classes de composites. Cette amélioration des propriétés mécaniques est due à l'augmentation des interactions entre la matrice et le renfort au niveau de l'interface mais aussi à la capacité de moduler cette interaction [1]. Il existe dans la littérature une variété de renforts de taille nanométrique qui entre dans la composition de cette nouvelle classe de composites, tels que : les argiles lamellaires, les nanotubes de carbone ou le graphène, les nanoparticules de silice.

L'élaboration de nanocomposites (composites incorporant des charges minérales dont au moins une dimension est de l'ordre du nanomètre) permet généralement des améliorations significatives des propriétés mécaniques de ces matériaux polymères [2], de leur stabilité thermique [3] ou de leur conductivité électrique [4] pour de faibles taux de charges introduites. Le graphène fait partie des nanocharges les plus utilisées ces dix dernières années pour le développement de nanocomposites de haute performance [5]. L'incorporation de graphène et de ses dérivés est particulièrement étudiée, en raison des propriétés exceptionnelles de ces nouveaux matériaux et de leur capacité à modifier celles des polymères. Les biomatériaux élaborés à partir de polysaccharides marins sont également concernés par ces développements récents.

Ce deuxième chapitre a pour objectif de présenter, dans un premier temps, le graphène et son utilisation comme renfort pour les matrices polymères ainsi qu'une revue bibliographique sur ses techniques de synthèse et de caractérisation. Puis, une courte revue sur les nanocomposites polymères avec le graphène en présentant leurs techniques de préparation et de caractérisation, ainsi que les propriétés physico-chimiques. Dans un deuxième temps, une présentation générale sur les nanotubes de carbone et leurs applications dans le domaine de nanocomposites polymères est donnée en décrivant les processus de fonctionnalisation non-covalent des nanotubes de carbone et l'effet de cette fonctionnalisation sur la stabilité et la dispersion de nanotubes dans les solvants organiques et les matrices polymères.

II.2. Graphène & nanocomposites polymère-graphène

Actuellement, les nanocomposites polymères à base de nanomatériaux carboniques comme renforts sont dominés par les nanotubes de carbone (NTC). Cependant, le coût élevé des NTC et la difficulté de leur dispersion et orientation dans les matrices polymères peuvent limiter les efforts vers la réalisation des matériaux nanocomposites contenant des NTC bien dispersés avec des orientations préférées [6]. Nouvelles nanocharges et procédures sont continuellement en développement afin de produire de nouveaux nanocomposites multifonctionnels. En effet, au lieu d'essayer de développer de nouvelles méthodes de moindre coût pour la synthèse des nanotubes de carbone, les chercheurs ont travaillé avec diligence pour développer avec faible coût, des nouveaux nanomatériaux carboniques autre que les NTC et qui présentent des propriétés comparables avec les NTC. Cette évolution a conduit à la découverte de processus pour la production de nanoplans individuels de graphite (nanofeuillet de graphène) et des nanostructures de feuillets multiples de graphène qui sont appelées des nanoplaquettes de graphène.

II.3. Histoire et découverte du graphène

Le graphène est un plan unique d'atomes de carbone en arrangement nid d'abeilles. Il a été isolé pour la première fois en 2004 par exfoliation mécanique par André Geim et Konstantin Novoselov. Grâce à ses propriétés exceptionnelles (électroniques, thermique, mécaniques et optiques) des qualités qui sont rarement associées dans un seul matériau, le graphène trouve déjà beaucoup d'applications dans tous les domaines (électronique, médical, énergétique, aérospatiale, nanotechnologie...), il peut être un constituant important de technologie future de par ses propriétés et ses capacités d'applications sans limite.

Le graphène est une couche à l'échelle atomique, un feuillet bidimensionnel (2D) composé d'atomes de carbone sp^2 disposés en une structure en nid d'abeilles (Figure II.1). Il a été considéré comme le bloc de construction de toutes les autres allotropies de carbone graphitique à différentes dimensionnalités [7]. Par exemple, le graphite (allotropie de carbone de 3 D) est constitué de feuilles de graphène empilées les unes sur les autres et séparées par une distance de $3,4 \text{ \AA}$ (Figure I.2). Le fullerène (allotropie de carbone de 0 D) peut être envisagé pour être fait en enveloppant une section de feuillet de graphène.

Les nanotubes de carbone (NTC) et les nanorubans (allotropies de carbone de 1 D) peuvent être réalisés respectivement par l'enroulement et le découpage des feuilles de graphène. En réalité ces allotropies de carbone, à l'exception des nanorubans, ne sont pas synthétisées à

partir de graphène. Le graphite est un matériau naturel, il a été premièrement découvert dans un gisement près de Borrowdale[8], en Angleterre, en 1555, mais sa première utilisation a commencé 4000 ans avant cette date [9]. Les nanotubes de carbone ont été premièrement synthétisés en 1991 [10] suite à la découverte du fullerène en 1985 [11]. En 1940, il a été établi théoriquement que le graphène est le bloc de construction (par empilement) de graphite [12]. En 2004, Geim et ses collègues à l'Université de Manchester a réussi à réaliser expérimentalement une seule couche de graphène dans une expérience de table simple, lorsque le graphène a été séparée à partir de graphite en utilisant le clivage micromécanique [13]. En 2010, le prix Nobel de physique a d'ailleurs été remis à André Geim et Konstantin Novoselov pour cette découverte.

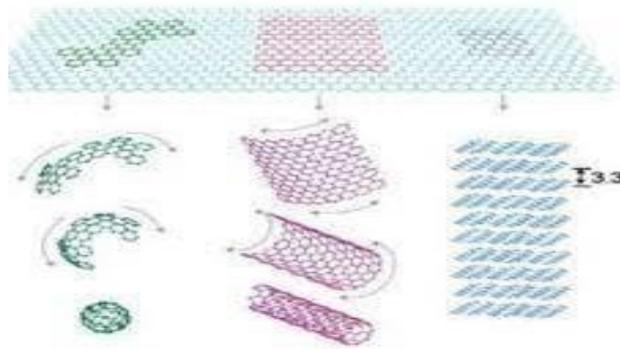


Figure II.1 : Le graphène c'est le bloc de construction de toutes les formes graphitiques, il peut être enveloppé pour former des fullerènes (footballène) de 0D, enroulé pour former des nanotubes de 1D et empilé pour former le graphite 1D [7].

Le graphène est un des allotropes du carbone, comme les nanotubes de carbone, les fullerènes ou le diamant. Il se présente sous la forme d'une monocouche à deux dimensions de carbone au sein de laquelle les atomes de carbone en configuration sp^2 forment une structure en nid d'abeilles (Figure II.1).[14]

Pour distinguer le graphène du graphite qui est une source minérale du graphène, il est considéré dans la littérature qu'au-delà de dix feuillets superposés, l'objet observé correspond à du graphite[15]. La distance entre deux feuillets de graphène est de $3,4 \text{ \AA}$.

Cette structure cristalline en nid d'abeilles est un réseau triangulaire plan (Figure II.2) dont le motif de répétition est constitué de deux atomes de base A et B en position $(0,0)$ et $(1/3 ; 1/3)$. Dans la structure hexagonale résultante, les liaisons entre atomes de carbone sont des liaisons covalentes, la distance interatomique est $a = 1.42 \text{ \AA}$.

Les orbitales libres pz, contenant le dernier électron de valence, sont perpendiculaires à ce plan et vont s'hybrider avec les plus proches voisins, pour former des liaisons π liantes et π^* anti-liantes.



a.

b.

Figure II.2: a) Réseau direct du graphène. b) Vue d'ensemble du réseau direct du graphène.

Cette structure confère au graphène des propriétés très intéressantes, comme une haute mobilité électronique à température ambiante, ainsi que des propriétés thermiques [16] et mécaniques supérieures [17].

II.4 Structure du graphène

Dans la structure en nid d'abeille du graphène, les atomes de carbone s'organisent dans une structure cristalline bidimensionnelle et forment des hexagones avec une hybridation sp^2 des atomes de carbone. Les liaisons hybridées sp^2 pointent vers les sommets d'un triangle et forment des angles de 120° entre elles. L'orbitale pz restante est disposée verticalement par rapport à ce plan. Le recouvrement des orbitales atomiques entre carbones voisins conduit à la formation de trois liaisons σ et d'une liaison π . Ces liaisons sont responsables de la grande stabilité mécanique du graphène et de sa solidité. Les orbitales pz perpendiculaires au plan du graphène forment des liaisons π qui sont responsables de la conduction électronique du graphène tandis que les liaisons sigma sont responsables de la rigidité et des propriétés mécaniques du graphène.

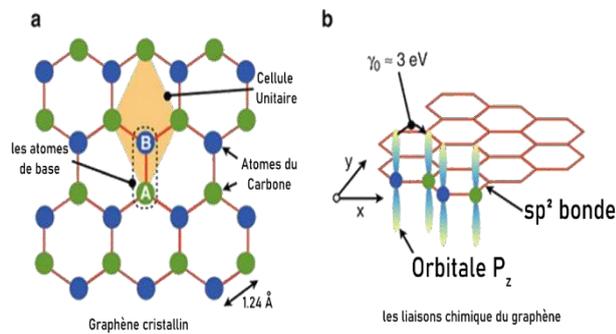


Figure II.3: Représentations schématic de la structure du graphène.

II.5 Propriétés du graphène

Avec un module de Young de 1 TPa et une résistance mécanique de 130 GPa, le graphène est le matériau le plus résistant mécaniquement [18]. Il a une conductivité thermique de 5000 W/(m.K), qui correspond à la limite supérieure des valeurs les plus élevées reportés pour les nanotubes de carbones à simple-parois (SWNT) [19]. En outre, le graphène présente une très haute conductivité électrique, jusqu'à 6000 S/cm [20], et contrairement aux NTC, la chiralité n'est pas un facteur dans sa conductivité électrique.

Aussi, le graphène a une forte surface spécifique (la valeur mesurée théoriquement est 2600 m²/g) et une grande imperméabilité aux gaz [21]. Les propriétés les plus importants d'un nanofeuillet de graphène sont résumées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Les propriétés principales d'un nanofeuillets et de graphène.

proprieties	Valeurs
Dimensionnalité	2D[7]
Module de Young	~1(TPa)[18]
Résistance	~130(MPa)[18]
Mécanique	5. 10 ³ W/(m.K)[19]
Conductivité thermique	6.10 ³ (S/cm)[20]
Conductivité électrique	~2.10 ⁵ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
Modilité des charges	[24]2600(m ² /g)[25]
Surface spécifique [¥]	Impermeable[21]
Perméabilité aux gaz	

Ces excellentes propriétés indiquent le fort potentiel de graphène pour améliorer des propriétés physico-chimiques de polymères dans le domaine de nanocomposites. Dû au grand intérêt généré par les propriétés exceptionnelles de feuillets de graphène et le développement de nouvelles méthodes pour leur production, plusieurs chercheurs ont commencé à travailler sur le graphène et ses applications.

II.6 Techniques de préparation du graphène

Depuis la découverte de ses propriétés, de nombreuses études ont été menées afin de développer de nouvelles techniques de préparation du graphène et de ses dérivés. Malgré ses propriétés fascinantes, le graphène est difficilement exploitable à cause des problèmes liés à sa préparation. Le défi est de développer une mise en œuvre facile du matériau avec un rendement élevé de production tout en préservant ses caractéristiques intrinsèques.

Conformément à la classification des méthodes de synthèse des nanomatériaux [22], les techniques de synthèse du graphène peuvent être classifiées en deux catégories : une approche ascendante dite « Bottom-Up » ou descendante dite « Top-Down ». L'approche « Top-Down » offre une possibilité de production en grande quantité, tandis que la technique « Bottom-Up » permet de produire des films de graphène de très bonne qualité mais en faible quantité.

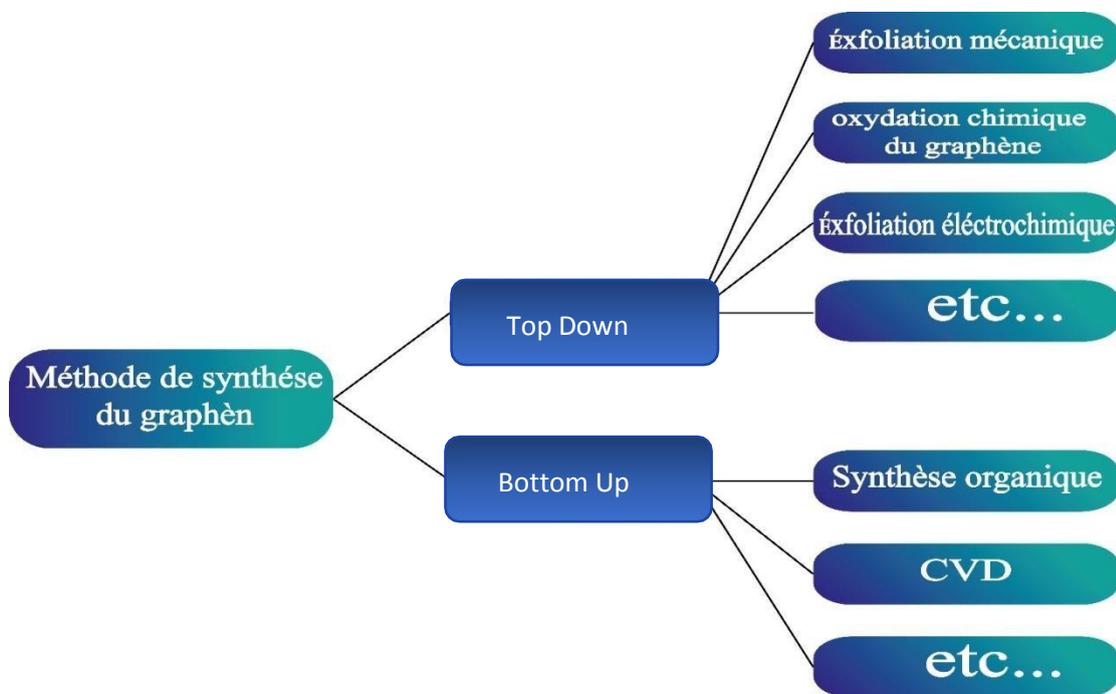


Figure II. 4: Techniques Bottom-Up et Top-Down.

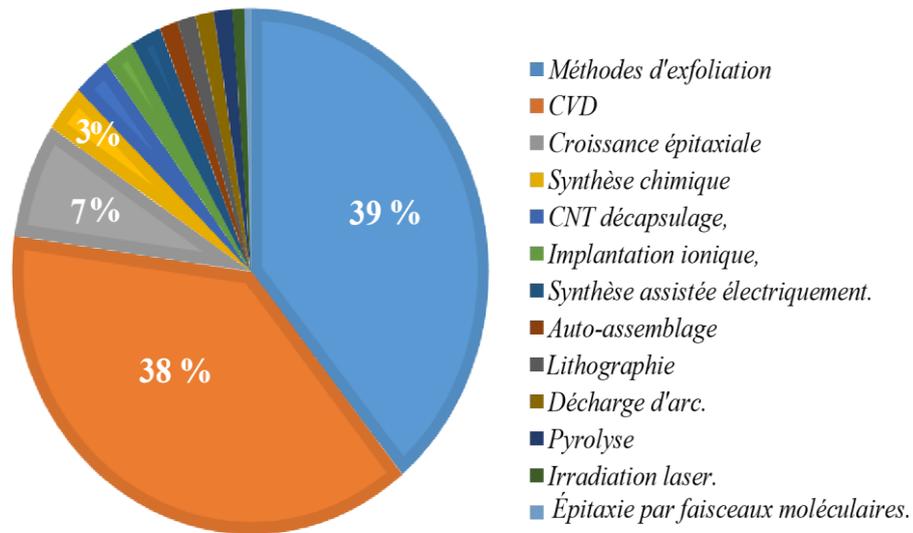


Figure II. 5: Le taux de graphène synthétisé par chaque méthode.

Les deux méthodes les plus utilisées sont l'exfoliation et la technique de dépôt de vapeur chimique (CVD).

- **Techniques « Bottom-Up »**

Dans les processus « Bottom-Up », le graphène peut être préparé par une variété de techniques expérimentales telles que : la technique de dépôt de vapeur chimique (CVD) [26-27], décharge d'arc [28-29], la croissance épitaxiale sur un substrat de SiC [30- 31], conversion chimique [32-33], réduction de CO [34], ouverture de nanotube de carbone [35 -36] et auto-assemblage de surfactants [37]. Les techniques CVD et croissance épitaxiale permettent la préparation des faibles quantités de feuillets de graphène avec une large taille latérale et sans défauts structuraux. Elles sont plus attractives que le clivage micromécanique pour la production de graphène pour les études fondamentales et les applications électroniques, mais elles ne sont pas des sources souhaitables pour la production des nano-feuillets de graphène pour les nanocomposites polymères qui nécessitent une grande quantité de graphène sous forme de poudre.

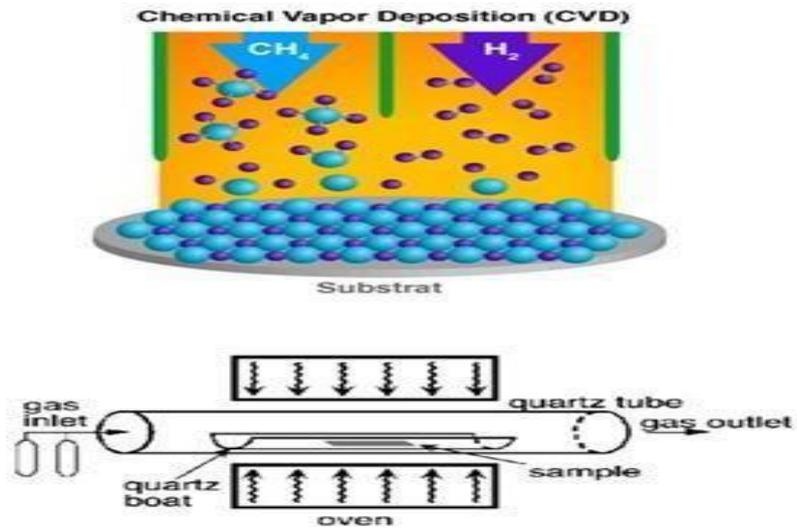


Figure II.6: Schémat du processus de croissance du graphène par CVD (haut) et une photo d'un four pour la production du graphène par CVD (bas) [26].

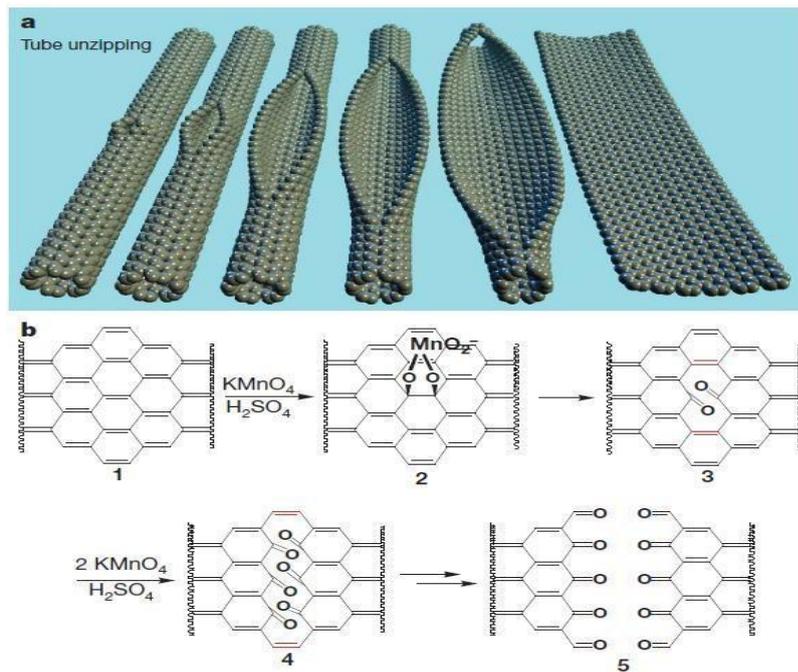


Figure II.7: (a) Représentation de la décompression progressive d'une paroi d'un nanotube de carbone pour former un graphène nanoruban et (b) le mécanisme chimique proposé pour la décompression du nanotube [35]

• **Techniques « Top-Down »**

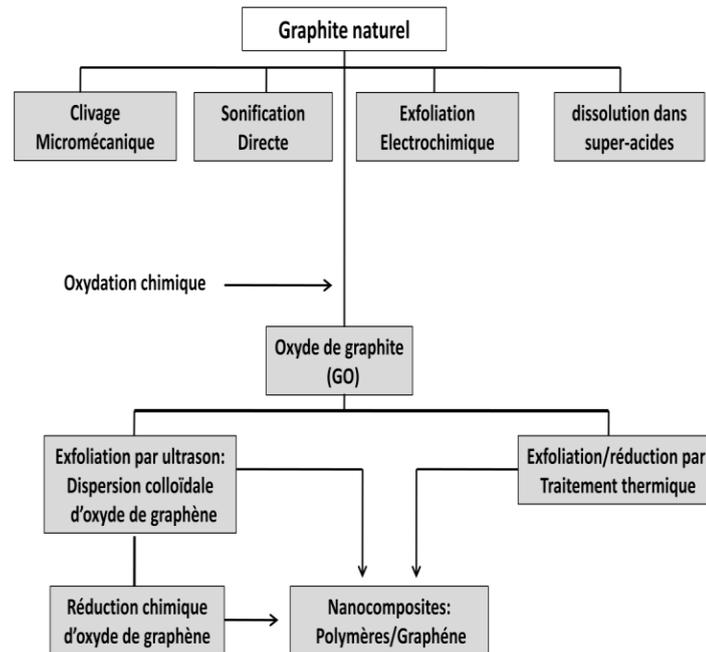


Figure II.8: Les processus Top-Down pour la préparation du graphène ou le graphène modifié en commençant par le graphite naturel.

Dans les processus « Top-Down », les nano-feuillets de graphène ou graphène modifié peuvent être produits par l'exfoliation directe de graphite ou d'oxyde de graphite.

En général, ces processus, à l'exception du clivage micromécanique, sont souhaitables pour la production d'une large quantité des nano-feuillets de graphène qui sont nécessaires pour la fabrication des nanocomposites polymères. Les techniques « Top-Down » présentent plusieurs avantages économiques que ceux « Bottom-Up ». Dans la Figure II.9 nous schématisons les processus « Top-Down » dans lequel on utilise le graphite ou l'oxyde de graphite comme des matériaux de départ pour la production des nano-feuillets de graphène en large quantité. Ces approches Top-Down seront discutées en détail dans les sections suivantes.

• **Exfoliation directe du graphite :**

Le clivage micromécanique du graphite constitue la première méthode expérimentale utilisée pour la production du graphène [23]. Grâce à cette approche, des feuillets de graphène de grande taille latérale et de haute qualité structurale peuvent être produits, mais en quantités très limitées, ce qui ne convient que pour des études fondamentales ou des applications électroniques [23].

Cependant, plus récemment le graphite a été directement exfolié en des nano-feuillets de graphène individuels ou multiples via un traitement d'ultra sonification en présence des surfactants tels que le polyvinylpyrrolidone (PVP) [38] ou N-méthylpyrrolidone (NMP) [39]. Une dissolution du graphite dans des super-acides présente aussi une méthode d'exfoliation directe qui permet l'obtention des nano-feuillets de graphène [40]. D'autant plus, une exfoliation électrochimique du graphite en présence des liquides ioniques a été développée comme une technique efficace pour produire des nano-feuillets de graphène fonctionnalisés en grande quantité [41]. L'avantage de cette dernière méthode, c'est qu'elle permet de produire des nano-feuillets de graphène fonctionnalisés avec des groupements d'imidazolium qui peut assister la dispersion des nano-feuillets dans des solvants aprotiques [41].

L'exfoliation directe du graphite via la sonification a l'avantage de produire des nano-feuillets en grande quantité qui peuvent être utilisés dans les applications de nanocomposites, mais la séparation de nano-feuillets exfoliés à partir de la quantité non exfoliée du graphite présente un problème majeur, parce que cette technique ne permet pas une exfoliation totale du graphite [38-39]. D'autre part, la méthode de dissolution du graphite dans l'acide chlorosulfonique[40] a le potentiel de production des nano-feuillets de graphène en grande quantité, mais la nature dangereuse de l'acide utilisé et le coût de son élimination peut limiter l'efficacité de cette technique exfoliation du graphène chimiquement modifié à partir d'une anode de graphite [41].

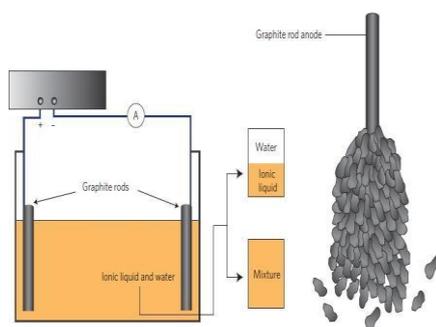


Figure II.9: Représentation schématique de l'exfoliation électrochimique

II.7 Conclusion du chapitre :

Ce deuxième chapitre a été consacré majoritairement à décrire l'état des connaissances sur les matériaux les plus proches de ceux de notre étude.

Dans un premier temps; histoire et découverte du graphène et la structure du graphène ont été présentées, et siter les différentes techniques de préparation du graphène.

Références bibliographiques

- [1] :Ajayan, P.M., Schadler, L.S., Braun, P.V. Nanocomposite science and technology. Weinheim : Wiley, 2006, p. 239.
- [2]:Potts, J.R., Dreyer, D.R., Bielwaski, C.W., Ruoff, R.S. Polymer, 2011, 52, 5 .
- [3]:Veca, L.M., Meziani, M.J., Wang, W., Lu, F., Zhang, P. Adv. Mater., 2009, 21, 2088.
- [4] :Hu, K., Kulkarni, D.D., Choi, I., Tsukruk, V.V. Prog. Polym.Sci., 2014, 39, 1934.
- [5] :A) Das, P., Schipmann, S., Malho, J.M., Zhu, B., Klemradt, U., Walther, A. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, 5, 3738. B) Podsiadlo, P., Tang, Z., Shim, B.S., Kotov, N.A. Nano Lett., 2007, 7, 1224. C) Jiang, C., Markutsya, S., Tsukruk, V.V. Adv. Matter, 2004, 16, 157
- [6] :N. A. Kotov. Nature (2006); vol. 442: p. 254.
- [7] :A. K. Geim, K. S. Novoselov. Nature Mater. (2007); vol. 6: p. 183.
- [8] :A. Lax, R. Maxwell. Natl. Trust Ann. Archaeol.Rev. (1998-1999), 18.
- [9] :S. S. Weinberg. The Stone Age in the Aegan, 10th ed.; Cambridge University Press: Cambridge (2007); vol. 1.
- [10] :S. Iijima. Nature (1991); vol. 354: p. 56.
- [11] :H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al. Nature (1985); vol. 318: p. 162.
- [12] :P. R. Wallace. Phys Rev (1947); vol. 71: p. 622.
- [13] :K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al. Science (2004); vol. 306: p. 666.
- [14] :Slonczewski, J.C., Weiss, P.R. Phys. Rev., 1958, 109, 272
- [15] :Lotya, M., Hernandez, Y., King, P. J., Smith, R. J., Nicolosi, V., Karlsson, L.S., Blighe, F. M., De, S., Wang, Z., McGovern, I.T., Duesberg, G. S., Coleman, J. N. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 3611
- [16] :A) Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morosov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigoria, I.V. Nature, 2005, 315, 1379. B) Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morosov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V. Science, 2004, 306, 666
- [17] :Lee, C., Wei, X., Kyar, J.W., Hone, J. Science, 2008, 321, 385
- [18] :C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar et al. Science (2008); vol. 321: p. 385.
- [19] :A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao et al. Nano Lett. (2008); vol. 8: p. 902.
- [20]:X. Du, I. Skachko, A. Barker et al. Nature Nanotechnol. (2008); vol. 3: p. 491.
- [21] :J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden et al. Nano Lett. (2008); vol. 8: p. 2458.
- [22] :Yussof A.R., Graphene optoelectronics: synthesis, characterisation, properties, and applications. Edition John Wiley& Sons, 2014.
- [23] :K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al. Science (2004); vol. 306: p. 666.
- [24] :K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang et al. Solid State Commun. (2008); vol. 146: p. 351.
- [25] :M. D. Stoller, S. J. Park, Y. W. Zhu et et al. Nano Lett. (2008); vol. 8: p. 3498.
- [26] :A. Reina, X. Jia, J. Ho et al. Nano Letters (2009); vol. 9: p. 30.
- [27] :W. Xianbao, Y. Haijun, L. Fangming et al. Chem. VaporDep. (2009); vol. 15: p. 53.
- [28] : N. Li, Z. Wang, K. Zhao et al. Carbon (2009); vol. 48: p. 255.
- [29] : S. Karmakar, N. V. Kulkarni, A. B. Nawale et al. J. Phys. D: Appl. Phys. (2009);
- [30] : E. Rollings, G.-H. Gweon, S. Y. Zhou et al. J. Phys. Chem. Solids (2006); vol. 67: p. 2172.
- [31] :M. Sprinkle, P. Soukiassian, W. A. de Heer et al. Phys. Status Solidi RRL (2009); vol. 3: p. A91.
- [32] :C. Yannick, K. Wim. Chem. Phys. Chem. (2006); vol. 7: p. 1770.
- [33] :L. Zhi, K. Muellen. J. Mater. Chem. (2008); vol. 18: p. 1472.
- [34] :C.-D. Kim, B.-K.Min, W.-S. Jung. Carbon (2009); vol. 47: p. 1610.

Chapitre III :

Caractérisations des nanomatériaux et nanocomposites à base de graphène

III.1 introduction

Lorsqu'on parle de graphène, il faut toujours le définir par ses caractéristiques tant il existe de « types » de graphène différents selon le procédé de croissance utilisé. Or, que ce soit à propos du nombre de couches, du niveau de dopage et de contrainte ou de sa structure, ces caractéristiques ont une forte influence sur les propriétés du graphène et, par extension, sur la performance des dispositifs utilisant du graphène. Le contrôle des caractéristiques du graphène formé est donc un enjeu majeur pour améliorer la maîtrise de la synthèse et ainsi pouvoir concevoir du graphène qui a les caractéristiques souhaitées, donc il est nécessaire de savoir mesurer correctement les caractéristiques du graphène.

Dans ce chapitre, nous présentons brièvement les techniques les mieux adaptées pour la caractérisation des feuilles de graphène en large quantité.

III.1.1 Identification du nombre et la taille :

- La diffraction des rayons-X est utilisée pour la confirmation de l'intercalation du graphite (oxyde de graphite) et aussi pour la confirmation de l'exfoliation totale des nano-feuillets de graphène (**Figure III.1.a**) [1-3].
- Le microscope électronique à balayage (MEB) peut donner un aperçu qualitatif de la structure tridimensionnelle de feuilles de graphène comme illustré sur les **Figures III.1.b** et **III.1.c**[4].

III.1.2 Identification de la structure chimique

- La spectroscopie UV-visible est utilisée pour confirmer la réduction chimique d'oxyde de graphène en des nano-feuillets de graphène (**Figure III.2.b**) [2]. Elle peut être aussi utilisée pour vérifier l'efficacité d'un solvant à disperser les dérivés du graphène [5].
- La spectroscopie Raman peut être utilisée pour quantifier la transformation d'hybridation sp^3 à celle sp^2 dans le cas de la réduction de l'oxyde de graphène en graphène [2;6].

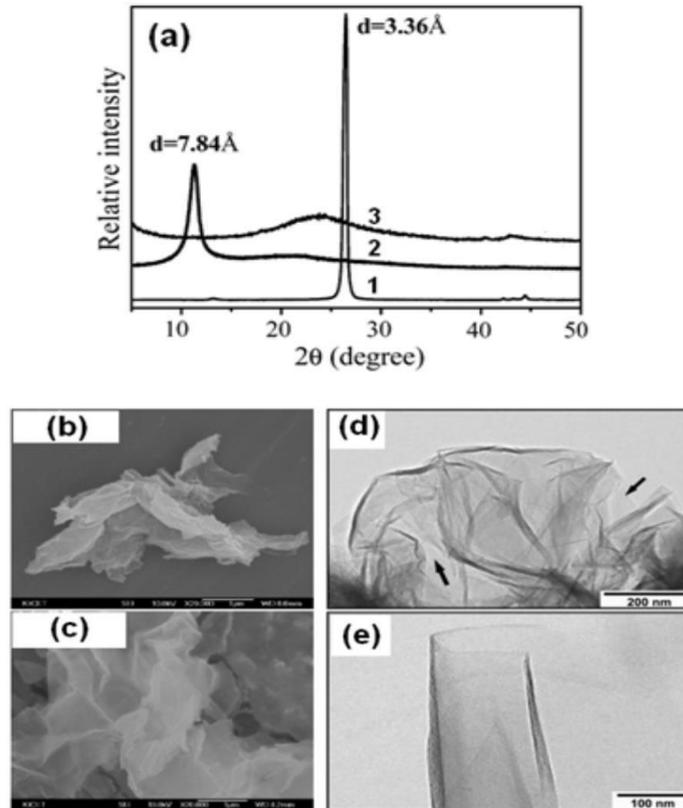


Figure III.1 : (a) Diffraction des rayons-X de : (1) du graphite, (2) graphène chimiquement réduit [2].
(b) images du MEB du graphène thermiquement réduit et (c) image du MEB du graphène chimiquement réduit [4].
(d),(e) images du TEM du graphène chimiquement réduit [7].

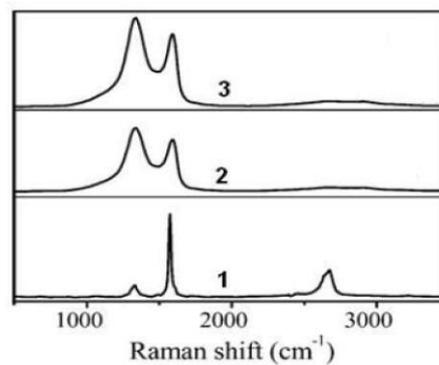


Figure III.2.a : Les spectres de Raman de : (1) le graphite, et (2) le graphène chimiquement réduit [2].

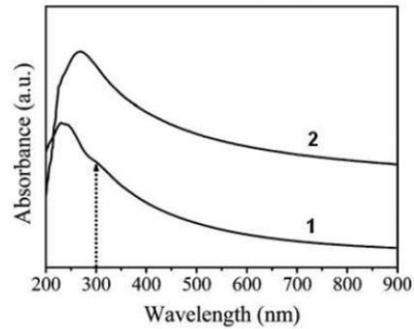


Figure III.2.b : Les spectres d'absorption d'UV-Visible d'oxyde de graphène (1) et de graphène chimiquement réduit [2].

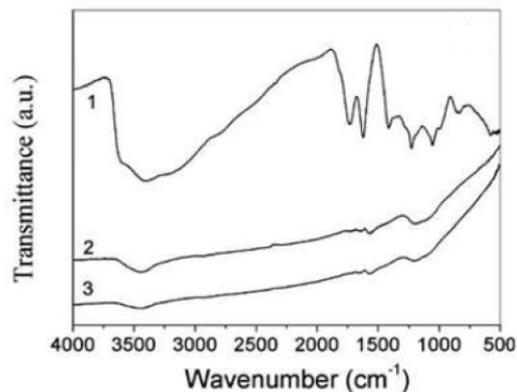


Figure III.2.c : Les spectres de la spectroscopie infrarouge pour :
(1) le graphène chimiquement réduit [8].

III.2 Spectroscopie Raman



Figure III.3 : Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique qui a été découverte par Sir C.V. Raman et Krishnan, ils furent les premiers à observer le phénomène de diffusion inélastique en 1928. Il fit passer la lumière dans un filtre photographique afin de créer une lumière monochromatique. Il observa qu'une faible portion de cette lumière. Ce type d'analyse permet entre autres d'acquérir des informations concernant les vibrations moléculaires pouvant mener à l'identification de la structure chimique de composé tant organique qu'inorganique ainsi que leur quantification.

Le principe de fonctionnement illustré à la **Figure III.4** indique qu'une source de lumière monochromatique est envoyée sur un échantillon. Trois phénomènes se produisent lorsque les photons entrent en contact avec l'échantillon, la diffusion, l'absorption et enfin la transmission de la lumière faisant parvenir au détecteur l'information est ensuite envoyée à un microprocesseur.

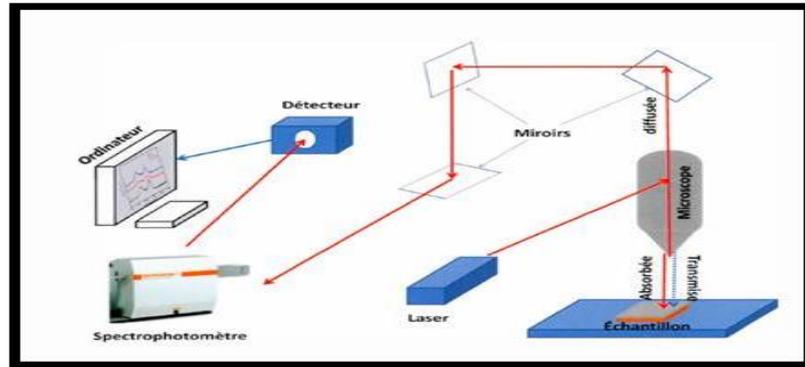


Figure III.4 Représentation schématique de l'instrumentation RAMAN.

Cette technique consiste essentiellement à observer les modes vibrationnels et rotationnels dans un matériau. La lumière diffusée est de deux types élastique et inélastique. Ces différents types de diffusion sont illustrés en **Figure III.5**

a) Lors de la diffusion élastique les photons diffusés possèdent la même fréquence que les photons provenant de la source, par contre une variation de la polarisabilité de la molécule est quand même observée. Cette diffusion est plus communément appelée diffusion Rayleigh. [9].

b) La diffusion inélastique correspond à un décalage de la fréquence du photon diffusé à de plus basse ou plus haute fréquences induisant ainsi l'apparition de bandes Stokes et anti-stokes. Pour plus de précision, la raie Stokes correspond à un état vibrationnel ayant une énergie plus élevée que l'énergie de l'état fondamentale d'une molécule. La raie anti-stokes représente l'effet contraire [9].

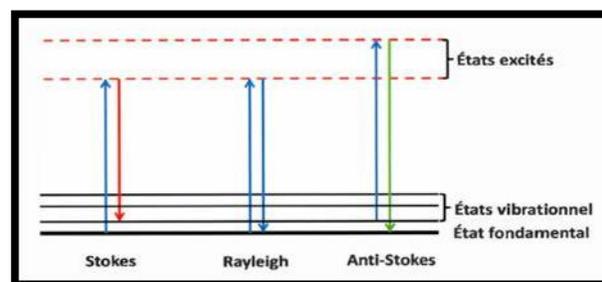


Figure III.5 : Représentation des processus impliqués lors de la diffusion de la lumière en spectroscopie RAMAN [9].

III.3 Microscopie électronique à balayage



Figure III.6 : Microscope Electronique à Balayage MEB-EDX (SEM-EDX).

III.3.1 Principe général

La microscopie électronique à balayage permet plusieurs types d'analyses telles que l'étude de l'aspect topographique, les distances interatomiques ainsi que l'analyse des caractéristiques micros structurales d'objets solides. Les analyses se basent sur la détection des électrons secondaires survenant des interactions électron-matière à la surface de l'échantillon, balayé par quelques électrons incidents primaires. La diffusion de ces électrons primaires peut engendrer deux types d'interactions. Tout d'abord des interactions électrostatiques entre les électrons et le noyau nommées diffusion élastique ou une diffusion inélastique. Ceci permettra entre autres l'obtention d'images de hautes résolutions comme il est illustré en **Figure III.7[10;11]**.

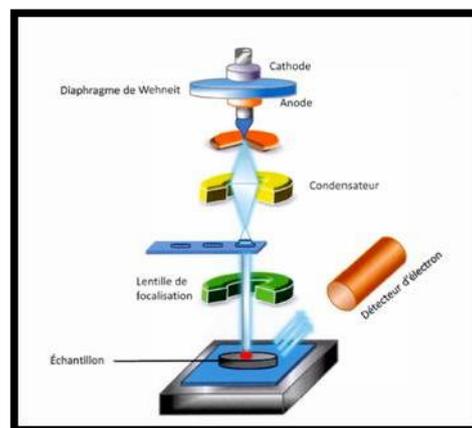


Figure III.7 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage[10].

III.3.2 Interactions électrons matière

Durant l'envoi du faisceau d'électrons, une variété de signaux peut être récoltés lors de la décélération des électrons incidents dans l'échantillon. Lorsque le faisceau de lumière atteint la matière, il se produit plusieurs types d'interaction électrons-matière pouvant

conduire à des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des émissions Auger et enfin des émissions de rayons X[10;11].

III.3.2.1 Électrons rétrodiffusés

Ils sont obtenus lors de choc élastique entre des électrons primaires avec le noyau atomique et certains chocs inélastiques avec des électrons orbitaux. Ce type d'électron est émis avec une faible perte d'énergie $E_0 \approx E_1$ soit 30KeV. Les images produites sont de faible résolution (de l'ordre du μm) et sont généralement sensibles aux numéros atomiques des atomes présents dans un échantillon. [10;11].

III.3.2.2 Électrons secondaire

Ce sont des électrons de faible énergie (10-50 eV), ils résultent de chocs inélastiques entre un électron primaire et les atomes de l'échantillon. Le phénomène qui se produit est que l'électron primaire va céder de l'énergie à un électron de la bande de valence de l'atome. Ceci provoque entre autres l'éjection par ionisation de l'atome d'un électron secondaire. [10;11].

III.3.2.3 Électron Auger

Pour l'obtention d'un électron Auger, un électron primaire est bombardé, ce qui entraîne l'éjection d'un électron des couches interne de l'atome. L'atome entre ainsi dans un état excité. Le produit du processus de désexcitation fait en sorte que la place vacante peut être remplie par un électron d'une couche de plus haute énergie. Provoquant ainsi un dégagement d'énergie. Cette énergie sera absorbée par un électron qui sera éjecté de l'atome. [10;11].

III.3 Diffraction des rayons X



Figure III.8 : Diffractomètre des rayons X (DRX)

La méthode de diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interatomiques lors de l'étude de corps cristallin. L'appareillage utilisé est généralement un Goniomètre

qui comme il est illustré en **Figure III.9** est constitué d'une source de rayons X (tube à rayon X), d'un monochromateur et d'un détecteur.

Lors de l'interaction des rayons X avec la matière, trois phénomènes principaux se produisent, l'effet photoélectrique, la diffusion incohérente (perte d'énergie de collision des photons incidents) et la diffusion cohérente [12].

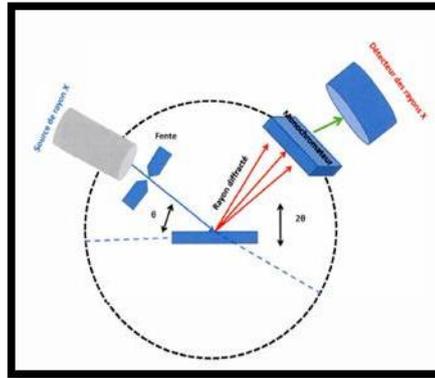


Figure III.9 : Représentations schématique d'un diffractomètre[12].

Le principe de cette méthode est le suivant : les rayons X sont générés dans un tube sous vide en chauffant une cathode en tungstène par une tension électrique. Par la suite, la surface de l'échantillon représentée par un empilement de plans est bombardée par ces rayons X. Les rayons diffusés auront la même fréquence que les rayons de la source ; ceci est connu sous le nom de diffusion cohérente ou diffusion Rayleigh. Dans ce cas précis et comme illustré en figure III.10, l'angle de réflexion est égal à l'angle incident et l'énergie du photon diffracté est plus faible que celle du photon incident ceci est une caractéristique du phénomène de diffraction qui suit la loi de Bragg[12].

$$2d\sin \theta = n\lambda$$

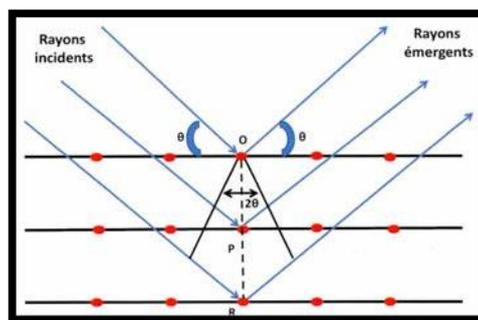


Figure III.10 :Processusde diffraction des rayons X lors d'interaction avec la matière[12].

III.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)



Figure III.11 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ALPHA.

La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est une façon moins intuitive d'obtenir la même information, plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde.

Le faisceau décrit ci-dessus est produit à partir d'une source de lumière à large bande, contenant l'ensemble du spectre des longueurs d'onde à mesurer. La lumière passe par un interféromètre (un ensemble de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants dans une certaine configuration, dont l'un est déplacé par un moteur de façon à faire varier le trajet parcouru par la lumière). Au fur et à mesure que le miroir se déplace, chaque longueur d'onde se trouve périodiquement bloquer ou transmise par l'interféromètre, par interférences. Différentes longueurs d'onde sont ainsi modulées à des vitesses différentes, de sorte que, à chaque instant, le faisceau sortant de l'interféromètre possède un spectre différent. Comme mentionné précédemment, un traitement par ordinateur est nécessaire pour convertir les données brutes en données directement exploitables (lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde).

Ce procédé requiert un algorithme commun, la transformation de Fourier, qui donne son nom à cette technique.

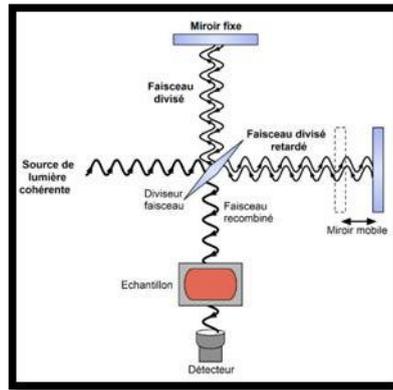


Figure III.12 : Représentation schématique d'une spectroscopie FT-IR.

III.5 Spectrométrie de Fluorescence des Rayons X



Figure III.13 : Spectrométrie de Fluorescence des Rayons X
(Le ZSX Primus II de Rigaku)

La FRX est une méthode d'analyse spectrométrique de la matière, sur la base du principe de la fluorescence des rayons X. Elle est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour la détermination qualitative et quantitative de la composition élémentaire d'un échantillon liquide, solide ou en poudre.

Un électron des couches internes est excité par un photon de la région des rayons X. Pendant le processus de désexcitation, un électron saute d'un niveau d'énergie supérieur pour remplir la lacune ainsi formée. La différence d'énergie entre les deux couches apparaît comme *un rayon X secondaires* ou *fluorescents* émis par l'atome.

Le spectre des rayons X accumulé pendant ce processus révèle un certain nombre des pics caractéristiques. Les énergies des pics nous permettent d'identifier les éléments présents dans l'échantillon (analyse qualitative), tandis que les intensités des pics fournissent la concentration relative ou absolue (analyse semi-quantitative ou quantitative).

Le principe de la fluorescence X est montré par la **Figure III.14** :

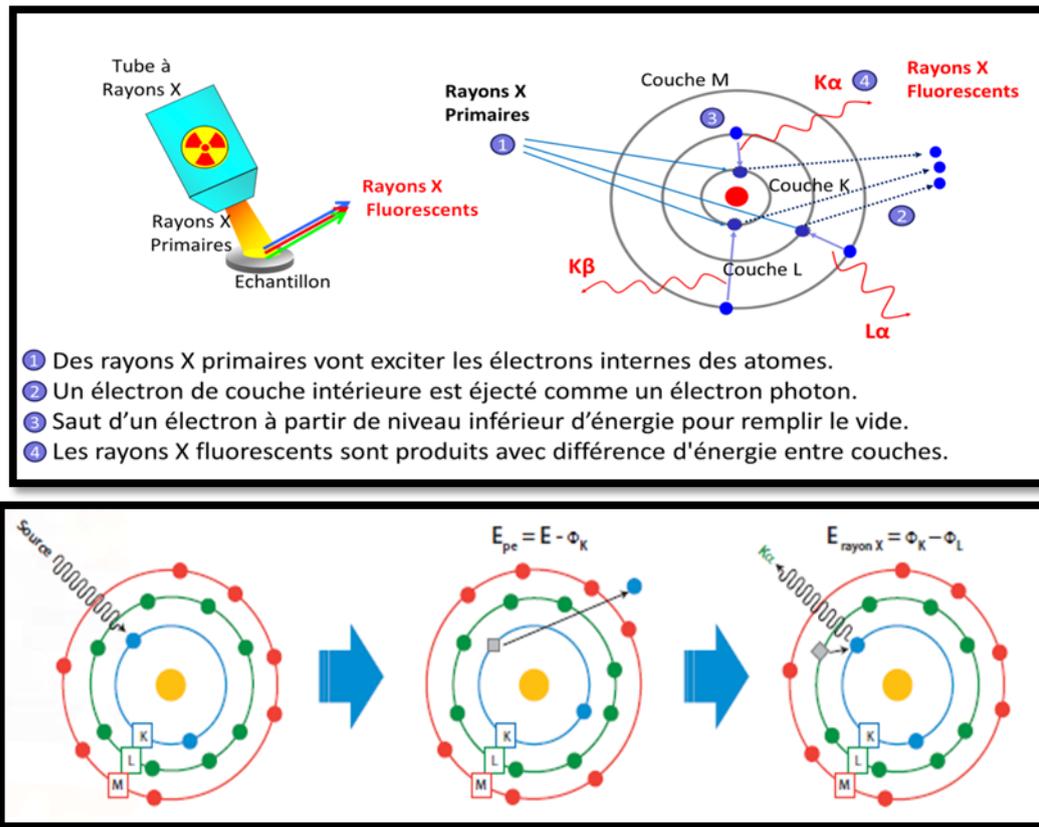


Figure III.14 : Représentation schématique de principe de fonctionnement d'une FRX

Références bibliographiques

- [1].H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister et al. *J. Phys. Chem. B* (2006); vol. 110, p.8535.
- [2].X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen. *Macromolecules*(2010);vol. 43,p. 2357.
- [3].H. B. Zhang, W.-G. Zheng, Q. Yan et al. *Polymer*(2010);vol. 5: p.1191.
- [4].H.M. Ju, S. H. Huh, S.-H. Choi, H.-L. Lee. *Mat. Lett.* (2010);vol. 64: p. 357.
- [5].J.I. Parades, S. Villar-Rodil, A. M. Alonso et al. *Langmuir* (2008);vol. 24 : p. 10560.
- [6]. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner et al. *Carbon* (2007);vol. 45: p. 1558.
- [7]. G. Wang, J. Yang, J. Park et al. *J. Phys. Chem. C* (2008);vol. 112: p. 8192.
- [8]. D. Chen, H. Zhu, T. Liu. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2010);vol. 2: p. 3702.
- [9]. Douglas A. Skoog, T.A.N., F. James Holl er. (2003b). Spectroscopie Raman. Dans Boeck, D. (di r.), *Principe d'Analyse instrumentale* (p. 430-443).
- [10]. Jacky, R. (20 13). Microscopie électronique à balayage Principe et équipement. [Article de base documentaire]. *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie, base documentaire : TIB387DUO*(ref. article : p865).
Récupéré de [http ://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesure -analyses-th1/techniques-d-analyse-par- imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p865/](http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesure -analyses-th1/techniques-d-analyse-par- imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p865/)
- [11]. Sylvain, L. et Éric, M. (2 007). Spectrométries laser en analyse et caractérisation. [Article de base documentaire]. *Techniques de l 'ingénieur Spectrométries, base documentaire : TIB390DUO* (ref.Article : p2685). Récupéré de<http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesure -analyses-th1/spectrometries-42390210/spectrometrie-laser-en-analyse-et-caracterisation-p2685/>
- [12].Douglas A. Skoog, T.A.N., F. James Holler. (2003a). Spectrometry atomique par rayon X Dans Boeck, D. (dir.), *Principes d 'analyse instrumentale* (p. 278-280).

Chapitre IV :

Préparation et caractérisation des échantillons G et G/PVC

IV.1 Introduction

Dans ce présent chapitre, les résultats obtenus en termes de caractérisation du graphène seront présentés.

Les nanofeuillets de graphène ont été obtenus par exfoliation mécanique du graphite assistée par un surfactant.

Les nanocomposites de type G/PVC ont été obtenus par polymérisation du chlorure de Polyvinyle (PVC) et dibutyl sebacate (DBS)

Ces procédures expérimentales sont décrites en détail dans ce Chapitre.

IV.2 Méthodes de préparation du graphène

IV.2.1 L'exfoliation mécanique par voie liquide assistée par un surfactant

Cette méthode est un véritable vivier de recherche [3-5] car celle-ci présente tous les avantages nécessaires à l'utilisation du graphène dans l'industrie avec une production massive de graphène, peu coûteuse, facilement stockable.

Le principe de l'exfoliation liquide est de partir d'une poudre de graphite que l'on incorpore dans une solution. On apporte ensuite de l'énergie mécanique pour séparer les feuilles de graphène du bloc de graphite.

Il faut donc comprendre comment choisir les solvants et l'apport énergétique, avant de pouvoir réaliser des feuillets de graphène en suspension.

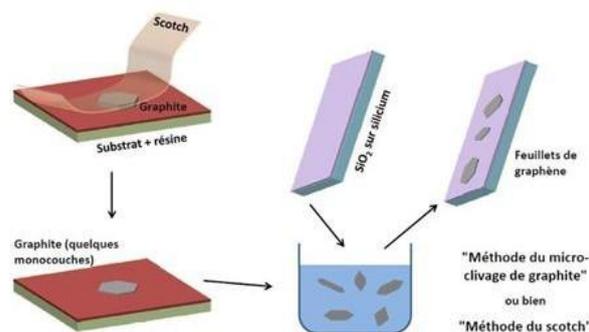


Figure IV.1 : Représentation d'une exfoliation mécanique du graphite

Cathelineet al[6]., rapportent que l'avantage de cette méthode est la diminution du nombre de défauts apporté aux feuillets lors de l'exfoliation, comparativement aux ultrasons.

L'obtention de feuillets à l'aide d'un mixeur est récente, Coleman et al. [7] ont montré que cette méthode permettait d'obtenir des feuillets de qualité moindre mais en très grande quantité, pour un investissement faible et des conditions de travail facilitées.

L'exfoliation par voie liquide crée très peu de mono feuillet ; il y a une majorité de multi-feuillets et de morceaux de graphite. Pour sélectionner les feuillets les plus fins, une étape de centrifugation est réalisée pour créer un gradient d'épaisseur dans la solution[8].

IV.2.1.1 Matériel utilisée

Mixeur, centrifugeuse, étuve, éprouvette, et bécher.

IV.2.1.2 Produit et réactifs utilisée

Poudre en graphite, cetyl trimethyl ammonium bromide CTABr et eau déminéralisée.

IV.2.1.3 Protocole de Préparation

Dans notre expérience, nous avons préparé dans un bécher le tensioactif ionique cetyl trimethyl ammonium bromide CTABr par agitation de 1 g de ce dernier dans une quantité d'eau de 50 ml pendant 15 min, puis on ajout 4 g de graphite a la solution aqueuse.

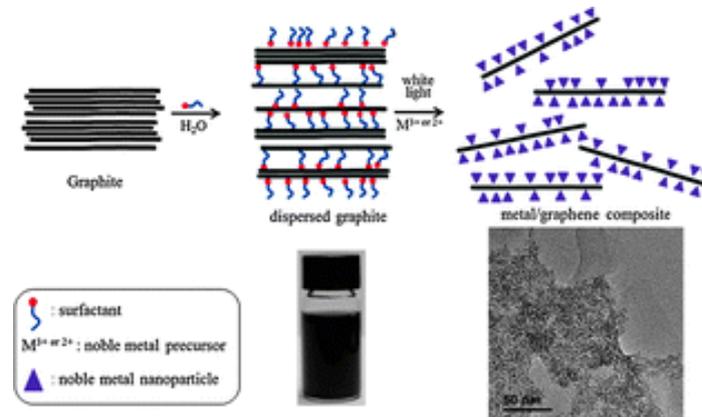


Figure IV.2 : Principe d'exfoliation mécanique par voie liquide assistée par un surfactant [9]

Après agitation de 2 heures sous une vitesse d'agitation de 5000 tr/min, On obtient alors une répartition des feuillets où les plus petits et les plus fins sont en haut de la solution (le "surnageant") et les plus gros et épais sont en bas de la suspension (le "fond"). Par la suite on prélève le surnageant qui est notre produit final. L'avantage de réaliser une centrifugation est l'obtention rapide de feuillets de graphène peu épais.

Par contre cela rend la production de feuillet de graphène peu efficace vu que seulement 5% de la poudre de graphite utilisée initialement est récupérée lors de cette étape.

IV.3 Méthodes de caractérisation du graphène

Par l'utilisation d'une variété de techniques d'analyse (RAMAN, DRX, IR-TF, MEB, et FRX), nous avons caractérisés les différents matériaux préparés, afin de confirmer, les

processus d'oxydation/exfoliation de graphite et l'obtention des nano-feuillets de graphène et ceux d'oxyde de graphène.

IV.3.1 Caractérisation par Raman

La spectroscopie Raman, sensible aux structures géométriques, est utilisée dans l'étude des allotropes de carbone, car ils ne diffèrent que par la nature de la liaison et la position des atomes de carbone. Il est également capable de différencier les graphènes multicouches et les graphènes monocouches. Les spectres présentent des structures simples caractérisées par deux bandes principales G et D. Pour confirmer la bonne qualité du graphène, spectre Raman a été enregistré et analysé à l'aide d'un laser à 633 nm.

Les spectres Raman de nos matériaux montrent généralement deux pics distincts - les pics D et G. Les paramètres des deux pics (position, largeur et intensité) sont utilisés pour la caractérisation du film mince. L'augmentation du rapport I_D / I_G est attribuée à une augmentation du nombre et / ou la taille de sp^2 grappes.

La bande G apparaissant autour de 1565 cm^{-1} à 1587 cm^{-1} dans le spectre du graphène est le mode de vibration dans le plan de la bande G qui implique des atomes de carbone hybrides sp^2 qui constituent la feuille de graphène.

La bande D apparaissant autour de 1320 cm^{-1} à 1345 cm^{-1} dans le spectre du graphène. Cette bande est généralement faible en graphite et en graphène de haute qualité. Seuls les matériaux défectueux ont une bande D significative et ont également une bande résonante à comportement dispersif. Par conséquent, il est important d'utiliser la même fréquence laser d'excitation pour toutes les mesures si la bande D est utilisée, car la position et la forme de la bande peuvent varier de manière significative avec différentes fréquences laser d'excitation.

L'existence de bandes D et G confirme la formation de graphène. En outre, une augmentation de l'intensité de la raie D autour de 1355 cm^{-1} indique la formation des nano-feuillets de graphène ayant avec une structure cristalline hautement orientée.

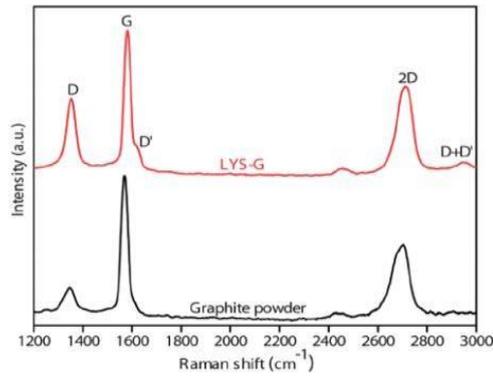


Figure IV.3 : Spectre Raman Théorique du graphite

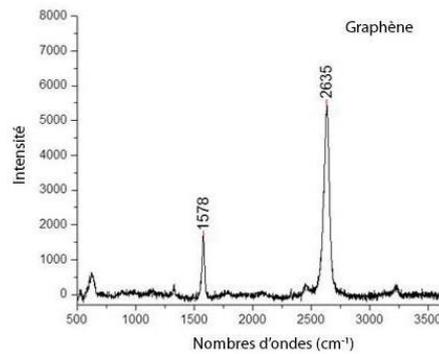


Figure IV.4 : Spectre Raman Théorique du Graphene

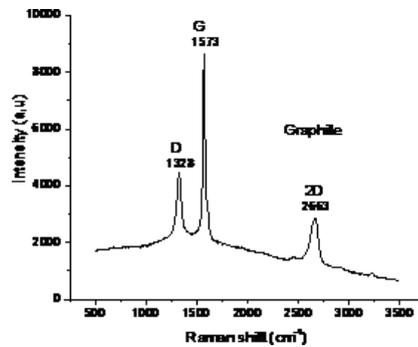


Figure IV.5 : Spectre Raman du graphite (Pic D à 1328 cm⁻¹, pic G à 1573cm⁻¹ et pic 2Dà 2663cm⁻¹)

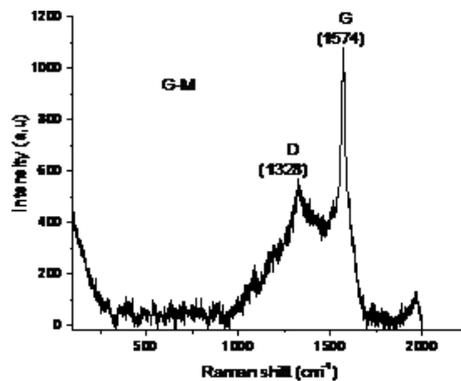


Figure IV.6 :Spectre Raman du graphene (G-M)
(Pic D à 1328 cm^{-1} , pic G à 1574 cm^{-1})

	<i>D- position (Cm^{-1})</i>	<i>D - Intensité (u.a)</i>	<i>G- position (Cm^{-1})</i>	<i>G - Intensité (u.a)</i>	<i>ID/IG</i>
<i>Graphite</i>	<i>1328</i>	<i>4411</i>	<i>1573</i>	<i>8565</i>	<i>0.52</i>
<i>G-M</i>	<i>1322</i>	<i>2427</i>	<i>1573</i>	<i>2260</i>	<i>1.07</i>

Tableau IV.1 : Les valeurs de l'analyse Raman

La diminution du rapport des intensités des bandes D et G (rapport ID / IG) et le déplacement de leur position vers des longueurs d'onde inférieures indiquent un domaine graphitique moins étendu, attribué à une augmentation du degré de désordre des liaisons sp^2 , et une augmentation du nombre de liaisons sp^3 dans la structure. Plus le rapport ID / IG est inférieur (graphite) cela se traduit par une augmentation de la densité de défauts [10].

IV.3.2 Caractérisation par DRX

L'analyse par diffraction des rayons-X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'exfoliation chimique totale des nano-feuillets de graphène a été confirmée par la diffraction des rayons X (DRX).

Le spectre des rayons-X de la poudre de graphite (**Figure VI.7**) montre la structure hexagonale selon l'orientation (002), comme a été révélé par le seul pic à $2\theta=25^\circ$ qui correspond à un espacement d'environ $3,4\text{ \AA}$ entre les plans de graphite.

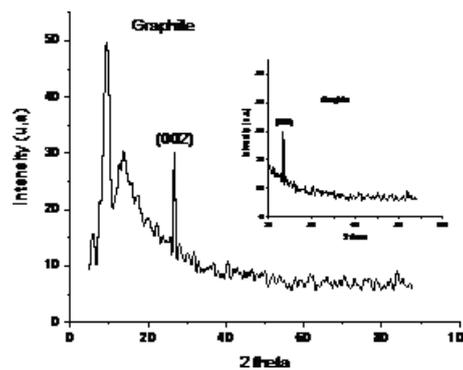


Figure IV.7 : DRX du Graphite

Le spectre des rayons-X du Graphène (GM) (**Figure IV. 8**) montre l'absence du pic de diffraction en comparaison avec le graphite ($2\theta = 26,4^\circ$). Ce qui indique l'enlèvement de la périodicité dans la structure du Graphène exfolié. En effet, l'augmentation de l'espacement intercalaire suite à l'oxydation du graphite vient de l'intercalation des groupes contenant l'oxygène entre les couches du graphite affaiblissant ainsi les forces de

van der Waals entre les couches ce qui permet une exfoliation facile via sonification dans un milieu aqueux.

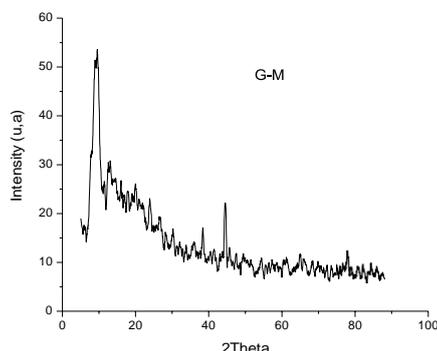


Figure IV.8 : DRX du G-M

IV.3.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier (IRTF)

Les analyses Infra-Rouge (IR) permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques dans les matériaux. Cette analyse est basée sur l'excitation des liaisons moléculaires d'un échantillon par des radiations infrarouges (2,5 à 50 μm) de fréquences comprises entre 4000 et 200 cm^{-1} . Des absorptions spécifiques situées dans cette gamme de fréquence permettent d'obtenir des informations riches sur la structure des composés.

Cette technique a été utilisée pour étudier les compositions chimiques de différents matériaux. Dans les spectres du graphène et oxyde du graphène, on peut observer un signal large situé à 3500-2800 cm^{-1} attribué à la vibration dans les groupes hydroxyle et les molécules d'eau, ainsi qu'un signal à 1038 cm^{-1} due à la vibration de déformation dans C-OH, une bande de 1624 cm^{-1} représenté par des groupes C=O et un pic environ 950 cm^{-1} des groupes époxy.

Un signal à 1566 cm^{-1} des liaisons C = C. Pumera[11] suggère qu'un grand pic à 1600 cm^{-1} correspond aux régions sp^2 non oxydées mais en fait, un signal légèrement supérieur à 1600 cm^{-1} est plus souvent attribué aux groupes OH, tandis que le signal aux alentours de 1580 cm^{-1} , très fréquent dans les régions moins graphite oxydées, peut résulter de domaines sp^2 [12]. Les signaux faibles situés à 2160 et 1960 cm^{-1} peuvent appartenir à des composés azotés et à des noyaux aromatiques, respectivement

Tableau IV.2 : les liaisons et les nombres d'onde

Liaison	Nombre d'onde
Liaison C-H	985 et 910 cm^{-1}
Liaison $\equiv\text{C-H}$	Entre 600 et 700 cm^{-1}
Liaison C-OH alcool primaire	Entre 1000 et 1080 cm^{-1}
Double liaison C=C aromatique	2 bandes vers 1600 cm^{-1} et 1 bande vers 1500 cm^{-1}

Liaison C-H	Vers 3050 cm ⁻¹
Acides carboxyliques ionisés C=O	1ère bande entre 1550 et 1630 cm ⁻¹
Liaison C-H de CHO	Entre 2700 et 2900 cm ⁻¹

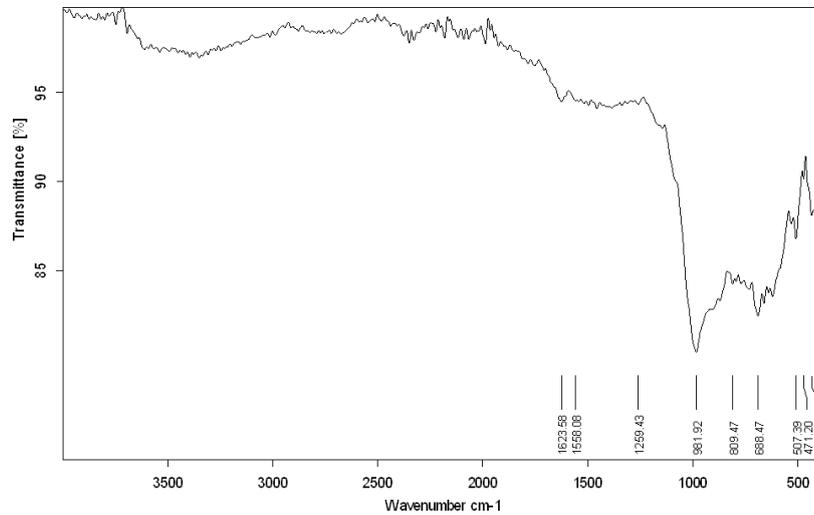


Figure IV.9 : ATR du Graphite

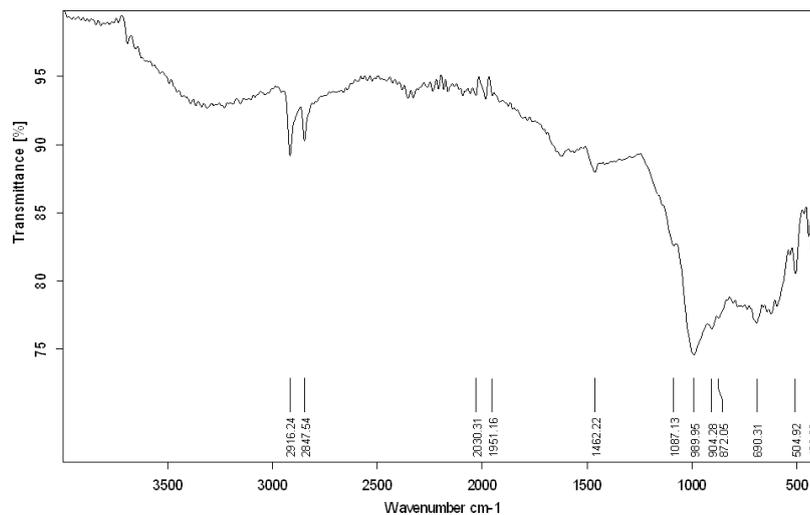


Figure IV.10 : ATR du G-M

IV.3.4 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images de surface, pratiquement de tous les matériaux solides. Il est l'un des instruments les plus disponibles pour étudier et analyser les caractéristiques structurales des nanocomposites à l'échelle micrométrique. Dans cette étude, les observations par le MEB ont été utilisées pour analyser la morphologie et les caractéristiques structurales des « échantillons nano- composites, afin de vérifier l'état de nos matériaux étudiés.

La **Figure IV.11** montre l'agrandissement des grains de graphite. Cette image de microscopie électronique à balayage montre une expansion plus homogène sur l'échantillon broyé.

D'après les **Figures IV. 12** On voit bien que les images de nos produits montrent la forme dynamique du graphène et confirme l'existence d'homogénéité dans la structure microscopique.

Ces images de microscopie électronique à balayage montrent des feuillets G-M larges et intacts enchevêtrés les unes sur les autres. Avec un grossissement plus important. L'observation de l'image (**Figure IV.12**) montre la présence de plis et d'îlots du graphène multicouche.

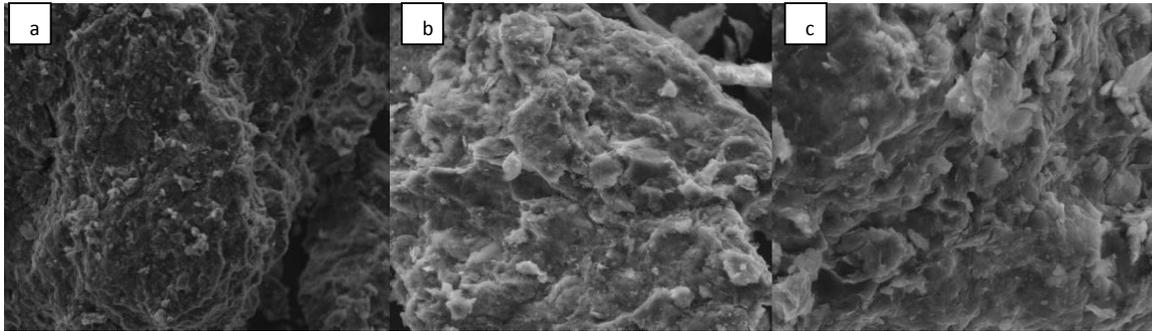


Figure IV.11 : MEB du Graphite

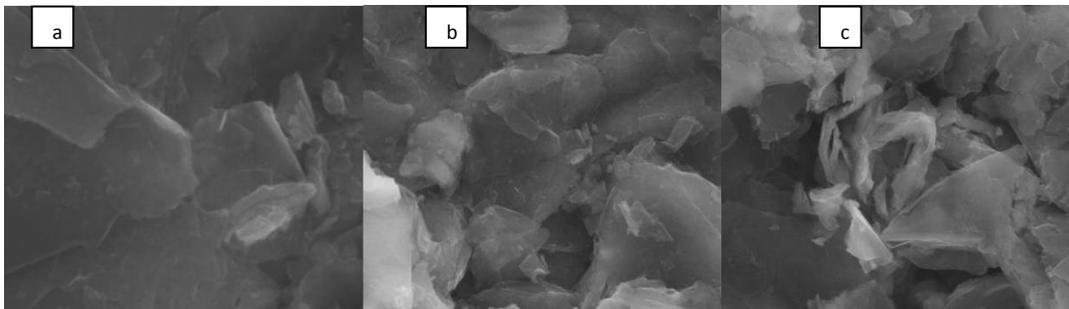


Figure IV.12 : MEB du G-M

IV.3.5 Spectromètre de Fluorescence des Rayons X –FRX

Tableau IV.2 : Les valeurs de l'analyse par FRX

Sample	C wt. %	O wt %	Autres %
Graphite	50.1	31.1	18.8
G-M	56.1	24.3	19.6

D'après ces résultats en remarque que le pourcentage massique en carbone est supérieur à celui de l'oxygène dans le cas de G-M (56.1% C, 24.3% O) qui confirme bien que nos échantillons sont du graphène par exfoliation direct de notre graphite.

IV.4 Elaboration du nanocomposite PVC/ G

Matériel utilisée

Moule en acier, cristallisateur en acier, bain ultrason spatule, étuve.

Produit et réactif utilisé

Polychlorure de vinyle (pvc), DBS, oxyde de graphène

Protocole de préparation

Afin d'étudier l'effet des charges sur les propriétés du PVC, une série de nanocomposites a été faite et les compositions élaborés sont résumés dans le tableau suivant :

PVC %	DBS %	G %	Composite %
45%	55%	0%	100 %
45%	52%	3%	100 %
45%	50%	5%	100 %
45%	45%	10%	100 %

La préparation des nanocomposites se fait de la manière suivante :

D'abord on mélange l'oxyde de graphène avec le DBS et on fait une sonication pendant 30 min afin de bien disperser le graphène et d'éviter son agglomération ensuite on ajoute le PVC.

Le mélange est coulé dans le moule et mis à l'étuve pendant 1h30 à 155 C°.

IV.5 Méthodes de caractérisation du nanocomposite PVC/G

IV.5.1 Caractérisation par MEB

Les résultats de la caractérisation au MEB sont présentés dans la **figure IV.13**, ces derniers montrent une surface compacte, lisse et cohérente. Cet aspect peut être expliqué par une densification du polymère lors de la réticulation en présence du graphène. Ces nanomatériaux sont connus pour leur grande élasticité et leur capacité de pontage avec les polymères, ce qui leur procure une meilleure densité avec un volume occupé plus faible.

Les pontages formés entre les chaînes de PVC et constitués par le graphène restent très flexibles. Des caractérisations plus approfondies (XPS et TEM) sont nécessaires pour mettre en évidence ce comportement unique.

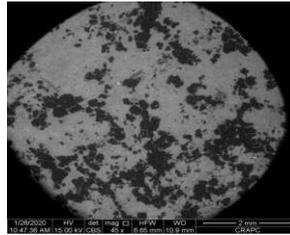


Figure IV.13 : Image MEB du PVC/G.

IV.5.2 Spectromètre de Fluorescence des Rayons X -FRX

Tableau IV.3 : Les valeurs de l'analyse par FRX.

Eléments	Pourcentage %	Autre
Carbone (C)	58.5%	20%
Chlore (Cl)	10.8%	
Oxygène(O)	9.8%	

En analysant l'échantillon qui a 40% de graphène on remarque que le pourcentage de carbone (C) est élevé parce que le graphène est une chaîne carbonique ainsi que l'oxygène (O). Les autres éléments sont moins élevés, par ailleurs le Cl est en présence de PVC.

IV.5.3 Caractérisation par FTIR

L'analyse a été effectuée en utilisant le mode transmission et les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante:

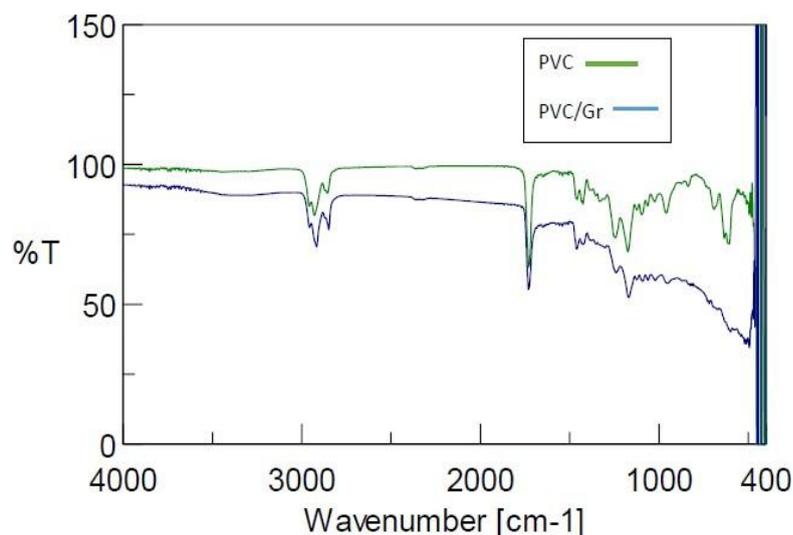


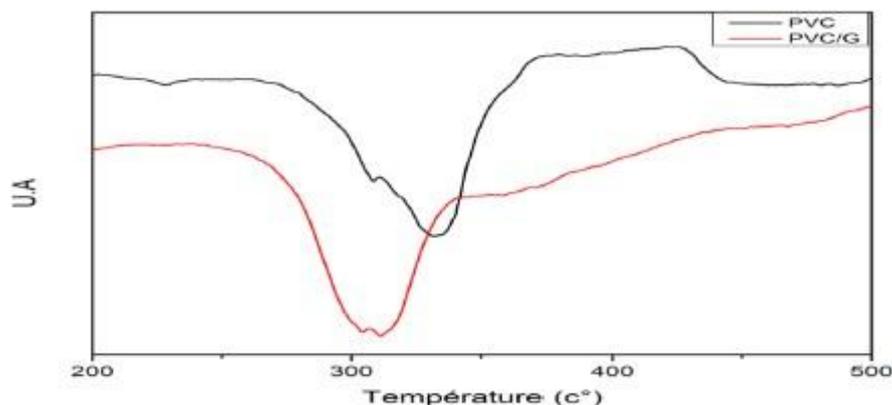
Figure IV.14 : Spectre FTIR du PVC et PVC/G.

Tableau IV.4: Vibrations correspondantes aux pics.

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Vibrations
2958,3	Elongation asymétrique de CH ₃
2930,4	Elongation asymétrique de CH ₂
2858,5	Elongation faible de C-H
1732,2	Elongation forte de C-O
1461	Déformation dans le plan de CH ₂
1246,6	Elongation de C-C
1175	Elongation de C-C
1096,3	Elongation de C-C
1071,2	Elongation de C-O
1025,6	Elongation de C-O
963,4	Déformation hors plan de C-H
830,6	Déformation hors plan de C-H
738,8	Elongation de C-Cl
692,2	Elongation de C-Cl

IV.5.4 Caractérisation par ATD

La mesure consiste à déterminer et mesurer la variation de flux de thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température. Ces mesures fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur les transformations thermiques [13]. La caractérisation par ATD a été faite pour le nanocomposite PVC/G et le PVC seul et la superposition des thermogrammes obtenus est montrée dans la figure suivante :

**Figure IV.15 :** Les thermogrammes ATD du PVC et PVC/G.

Les thermogrammes ATD présentent deux pics endothermiques qui correspondent à la décomposition du PVC. La première décomposition qui apparaît à T= 300 c° est attribuée à la dégradation du PVC et l'élimination de HCl et la formation des doubles liaisons

conjuguées, tandis que la deuxième décomposition correspond au craquage thermique des séquences de polymère carboné.

La superposition des deux thermogrammes montre une diminution de la température de décomposition lors de l'insertion du graphène, qui est attribuée à l'effet catalytique de ce dernier.

Les températures des pics sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.5 : Températures des pics de décomposition.

Formulation	Température du 1 ^{er} pic (°C)	Température du 2 ^{eme} pic (°C)
PVC	308.5	331.9
PVC/G	304.4	311.2

Références bibliographiques

- [1]: W. S. Hummers Jr. and R. E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958.
- [2]: RandhirSinghet. al./ *Materials Today: Proceedings* 5 (2018) 973–979
- [3]:K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R. J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lo tya, O. M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H.Pettersson, E. Long, J. Coelho, S. E. O'Brien, E. K. McGuire, B.M. Sanchez, G. S. Duesberg, N. McEvoy, T. J. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi, et J. N. Coleman, « Scalable production of large quantities of defectfree fewlayer grapheneby shear exfoliation inliquids », *Nat. Mater.*, vol. 13, no 6, p.624-630, juin 2014.
- [4]: Y. Wei et Z. Sun, « Liquid- phase exfoliation of graphite for mass production of pristine fewlayer graphene », *Curr. Opin.Colloid Interface Sci.*,vol. 20, no 56, p. 311-321, oct. 2015.
- [5] Y. Cao, G. Li, et X. Li, « Graphene/layered double hydroxide nanocomposite: Properties, synthesis, and applications », *Chem. Eng. J.*, vol. 292, p. 207-223, mai 2016.
- [6] :A. Catheline, L. Ortolani, V. Morandi, M. MelleFranco, C. Drummond, C. Zakri, et A. Pénicaud,« Solutions of fully exfoliatedindividual graphene flakes in low boiling point solvents », *Soft Matter*, vol. 8, no 30, p. 7882-7887, juill. 2012.
- [7]: M. Yi et Z. Shen, « Kitchen blender for producing highquality fewlayer graphene », *Carbon*, vol. 78, p. 622-626, nov. 2014.
- [8]: A. A. Green et M. C. Hersam, « Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation », *Nano Lett.*, vol. 9, no12, p. 4031-4036, 2009.
- [9] :GyoungHwaJeong et al - Direct synthesis of noble metal/graphene nanocomposites from graphite in water: photo-synthesis- *Chem. Commun.*, 2011, 47, 12236–12238
- [10] :Lucchese, M. M.; Stavale, F.; Ferreira, E. H.; Vilani, C.; Moutinho, M. V. O.; Capaz, R. B.; Achete, C. A.; Jorio, A. *Carbon* 2010, 48, 1592-1597.
- [11] :Chua C.K., Sofer Z., Pumera M.: Effects of Permanganate and Chlorate Oxidants on the oxygen composition, *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, 13453-13459
- [12] :Shulga Y.M., Martynenko V.M., Muradyan V.E., Baskakov SA, Smirnov V.A., Gutsev G.L.: Gaseous products of thermo- and photo-reduction of graphite oxide, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, 498, 287–291.
- [13]: S. Liebman, C. Foltz, J. Reu, and R. OBREMESKI, "Laser Raman studies of polyvinylchloride," *Macromolecules*, vol. 4, no. 1, pp. 134-138, 1971

Chapitre V :
Simulation numérique
Par
« ANSYS »

V.1 Introduction

Ce chapitre est une présentation détaillée de la modélisation numérique du problème sur ANSYS.

Tableau V.1 : Caractéristique de composite

	MASSE VOLIMIQUE Kg / m ³	Coefficient de poissons	MODULE DE YOUNG E(Gap)	Résistance élastique d'un traction Ue (Mpa)
PVC	1400	0.38	0.35-----2.5	50MPa
G	2500	0.25	1(Tpa)=10 ³ (Gpa)	130 GPa

- Pour calculer le module de Young **E_c**, le coefficient de Poisson **μ_c** la contrainte élastique **U_{ec}** et la masse volumique **M_{Vc}** d'un matériau composite, on applique la loi de mélange

- $E_c = E(\text{matrice}) \cdot m(\text{matric}) + E(\text{renfort}) \cdot m(\text{renfort}) + (C_{\text{Tabr}})$.

On a : 45%(pvc) + 10%(G) + 45(C_{Tabr}) = 100%.

La solution ionique s'évapore, donc la masse de ce produit est négligeable.

$$m(\text{pvc}) = 1,811 \cdot 45(\text{pvc}) = 81,81\% ; m(\text{G}) = 1,811 \cdot 10(\text{G}) = 18,19\% ;$$

- Module de Young **E_c**.

$$E_c = 0,8181 \cdot 0,35 + 0,1819 \cdot (10^3) = 182,18 \text{ Gpa} ;$$

- Coefficient de Poisson **μ_c**

$$\begin{aligned} \mu_c &= \mu(\text{pvc}) \cdot m(\text{pvc}) + \mu(\text{G}) \cdot m(\text{G}) \\ &= 0,38 \cdot 0,8119 + 0,25 \cdot 0,1818 = 0,36 ; \end{aligned}$$

- contrainte élastique **U_{ec}**

$$U_{ec} = U_e(\text{pvc}) \cdot (0,8119) + U_e(\text{G}) \cdot (0,1818) = 23647,595 \text{ MPA}$$

- La masse volumique d'un mélange **M_{Vc}**

$$M_{Vc} = (1400 \cdot 0,8119) + (2500 \cdot 0,1818) = 1591,16 \text{ KG/m}^3$$

V.2. Géométrie de la pièce :

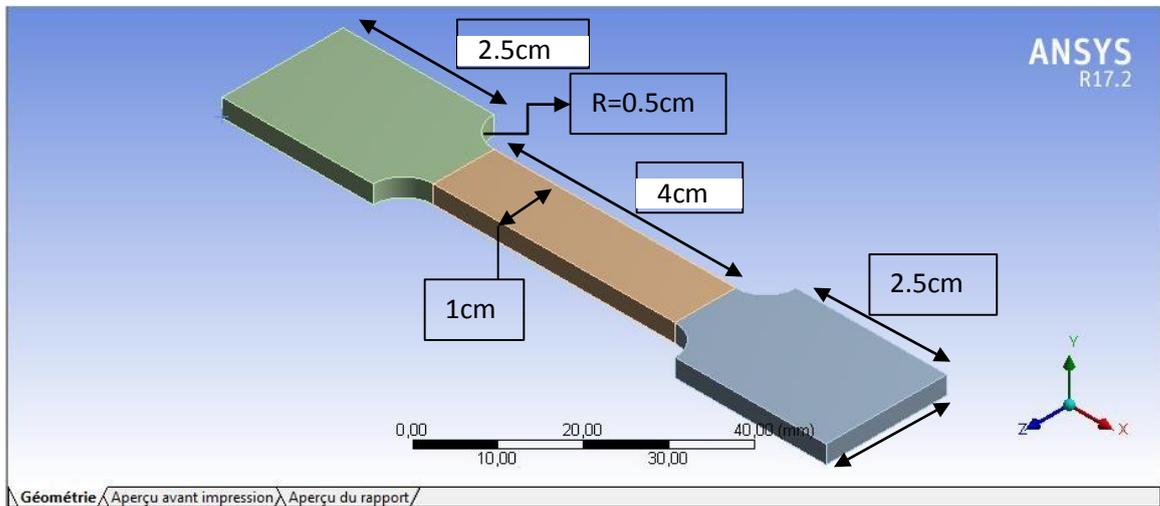


Figure v-1 Géométrie de la pièce

- Épaisseur : 3 mm ;
- Module de Young $E=182.19$ Gpa.
- Coefficient de Poisson = 0.36.

V-3 maillage de la pièce :

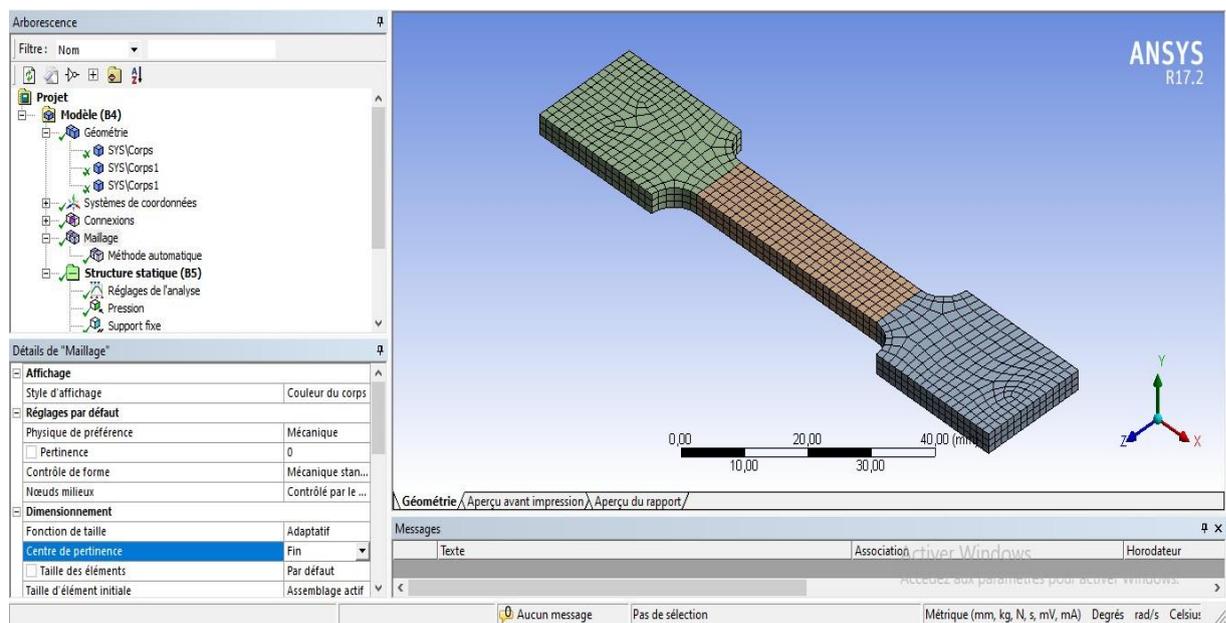


Figure v-2 maillage

V-4 les charge appliqué :
V-4-1 fixation de la pièce :

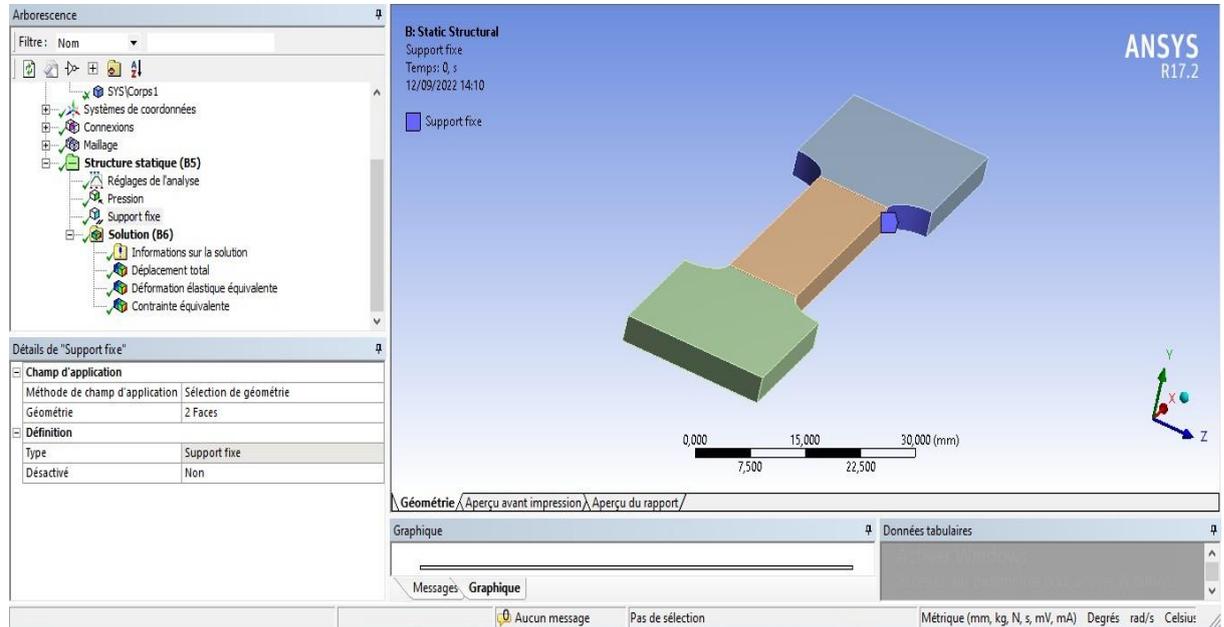


Figure v-3 fixation de la pièce

V-4-2-pression appliqué :

On applique une pression de 2000Mpa.

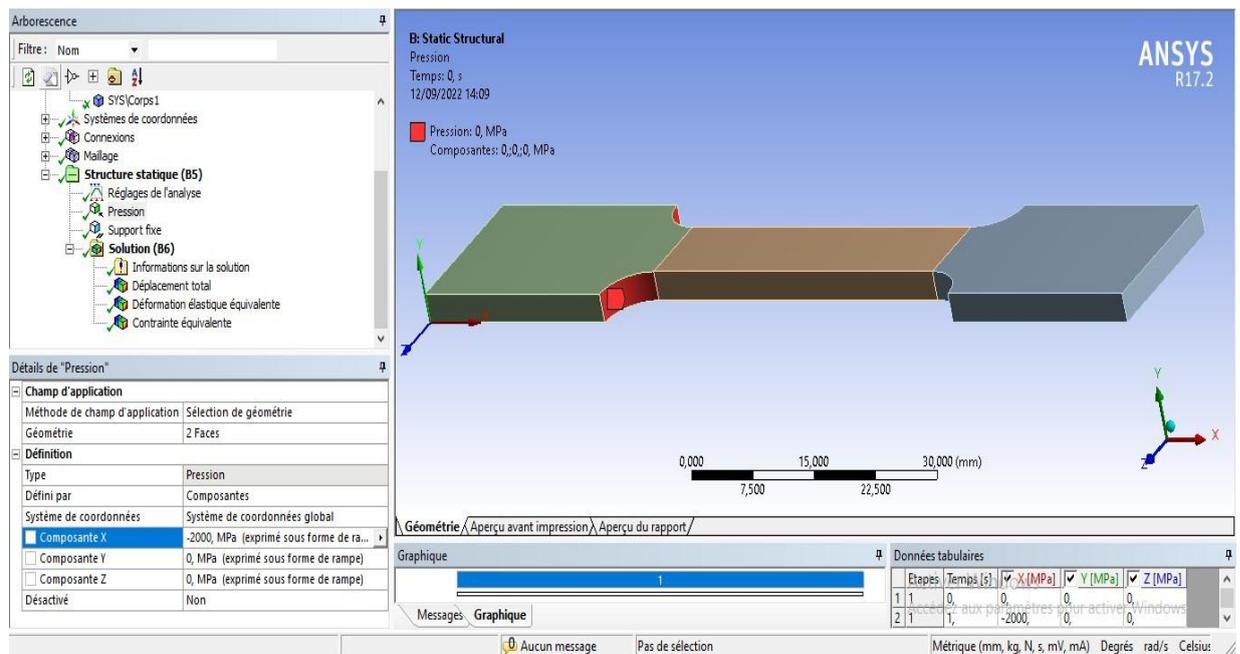


Figure v-4 pression appliqué

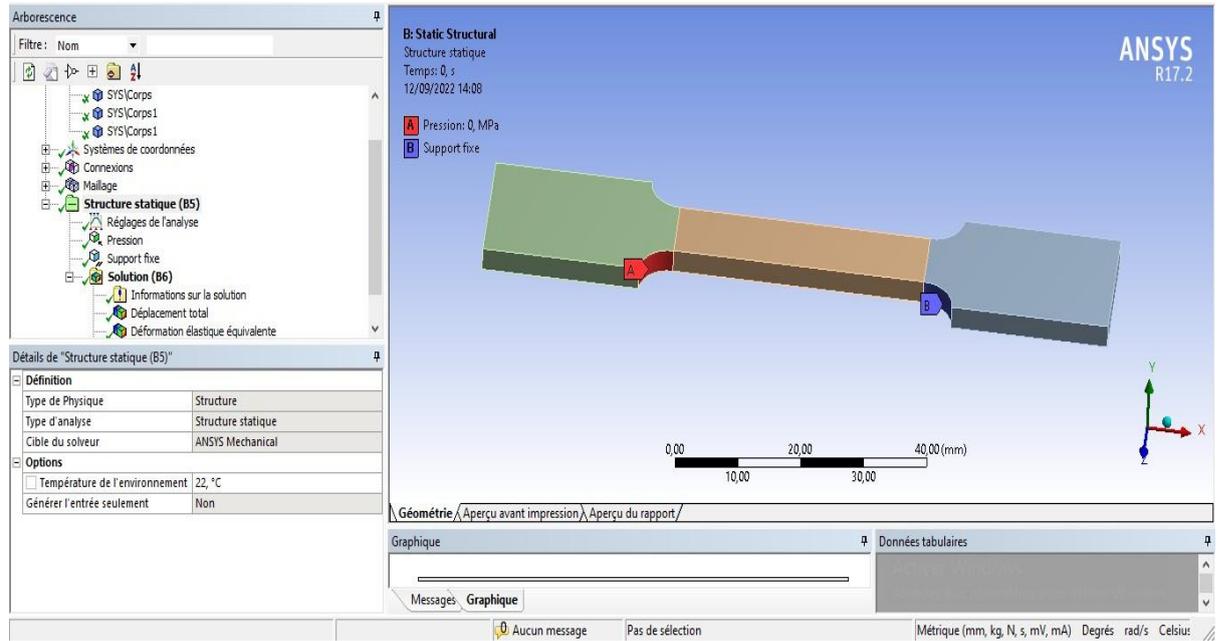


Figure v-5 les charge appliqué

V-5 Essais de traction:

V-5-1 : Déformation élastique:

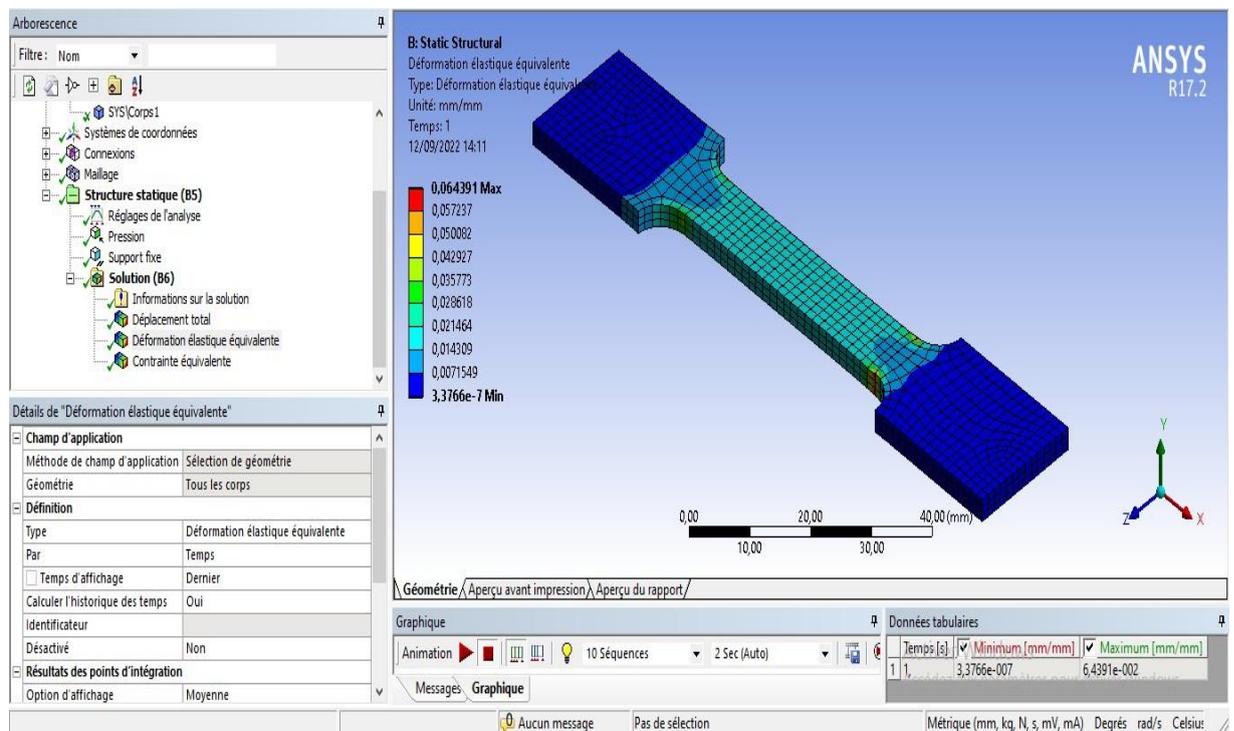


Figure v-6 Déformation élastique

V-5-2 : contrainte equivalent:

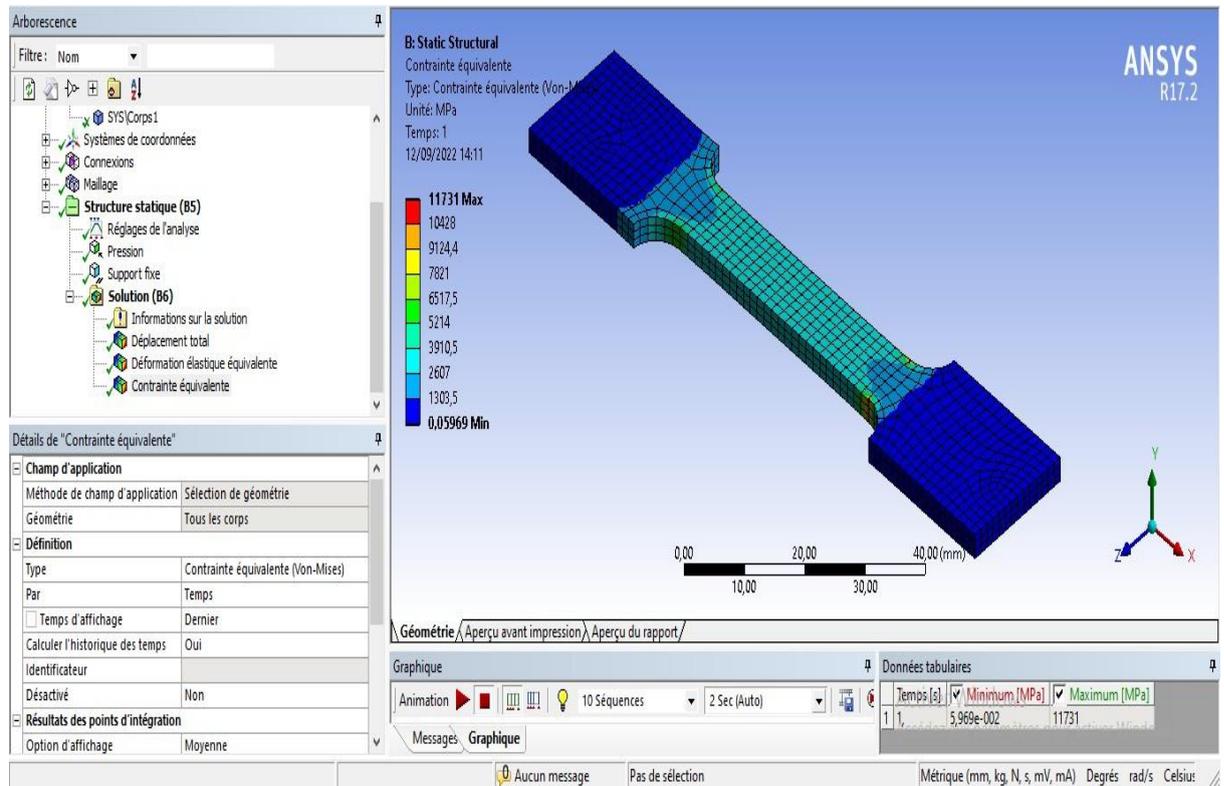


Figure v-7 contrainte equivalent

V-5-3 déplacement total:

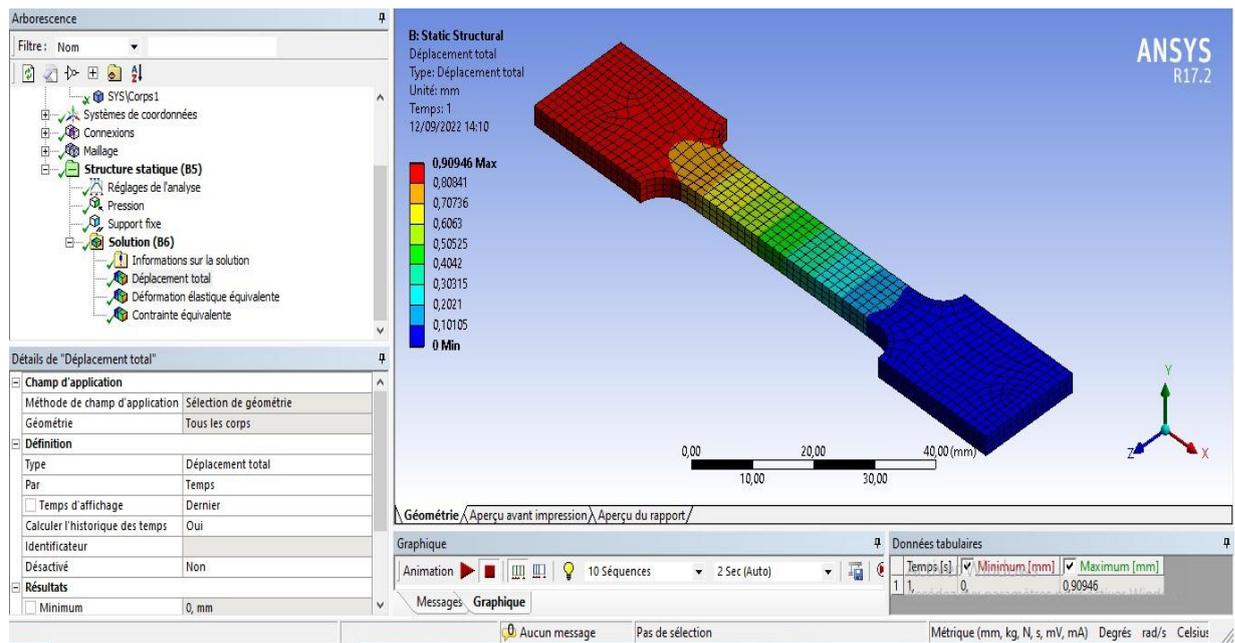


Figure v-8 déplacement total

V-6 Essais de torsion:

V-6-1 Déformation élastique:

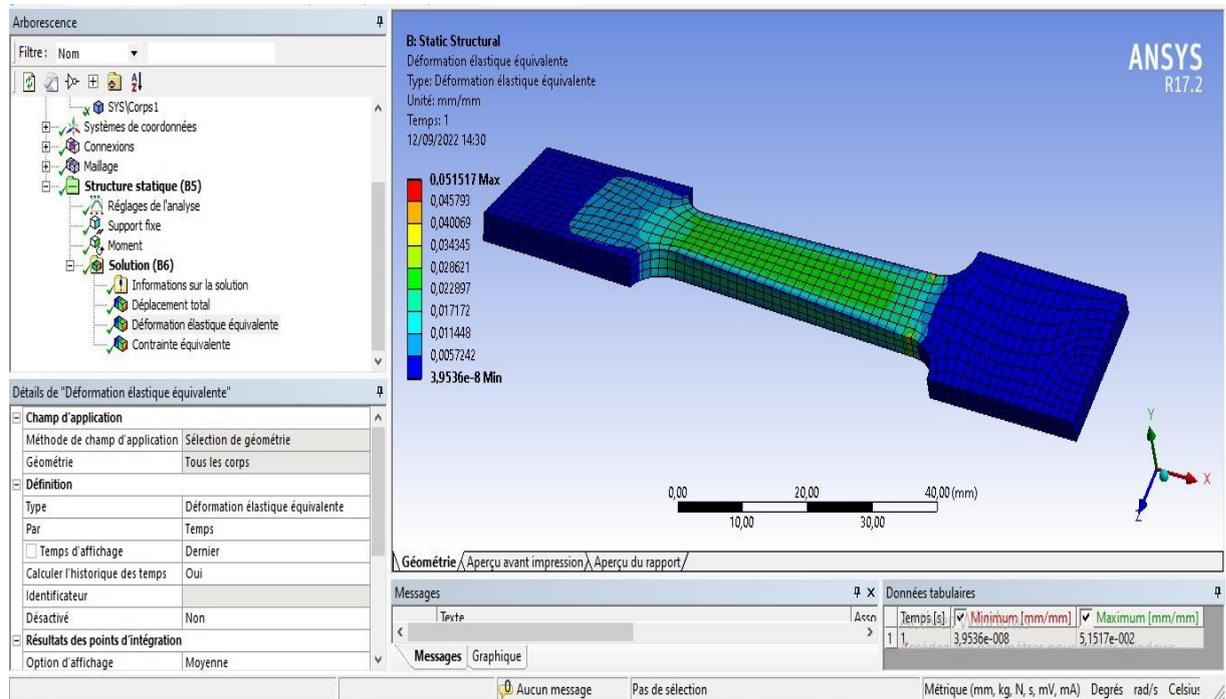


Figure v-9 Déformation élastique

V-6-2 contrainte équivalent :

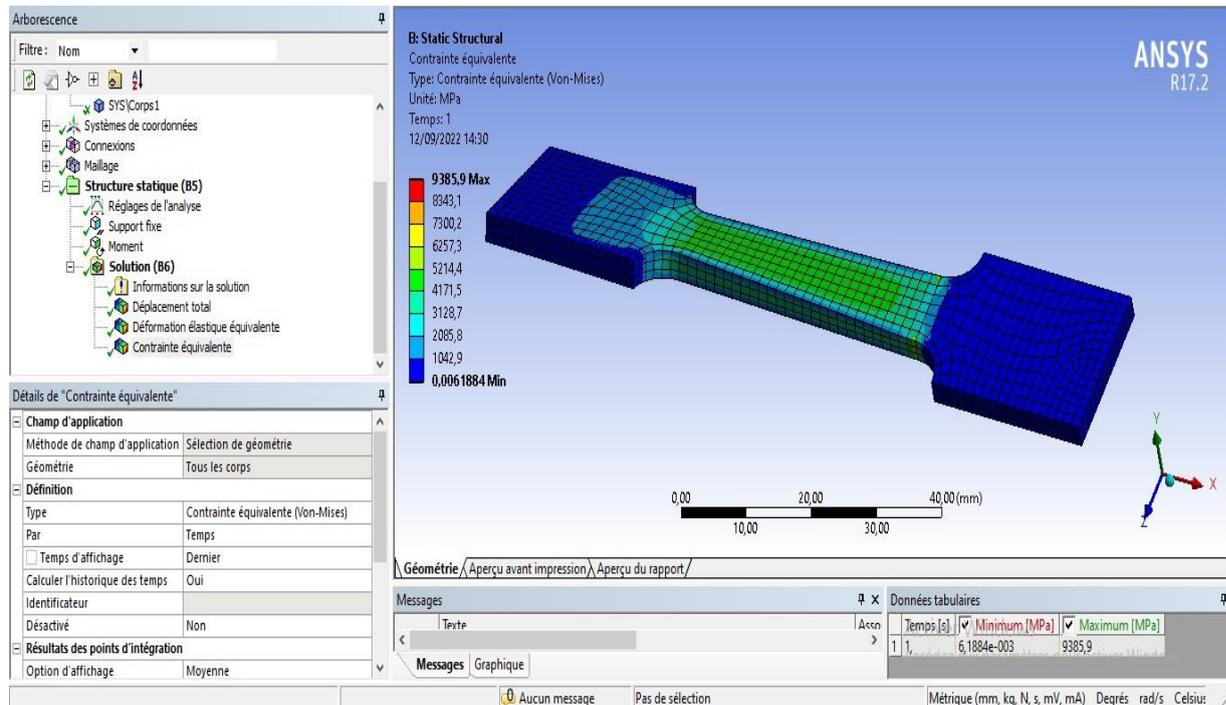


Figure v-10 contrainte équivalent

V- 6-3 déplacements totale:

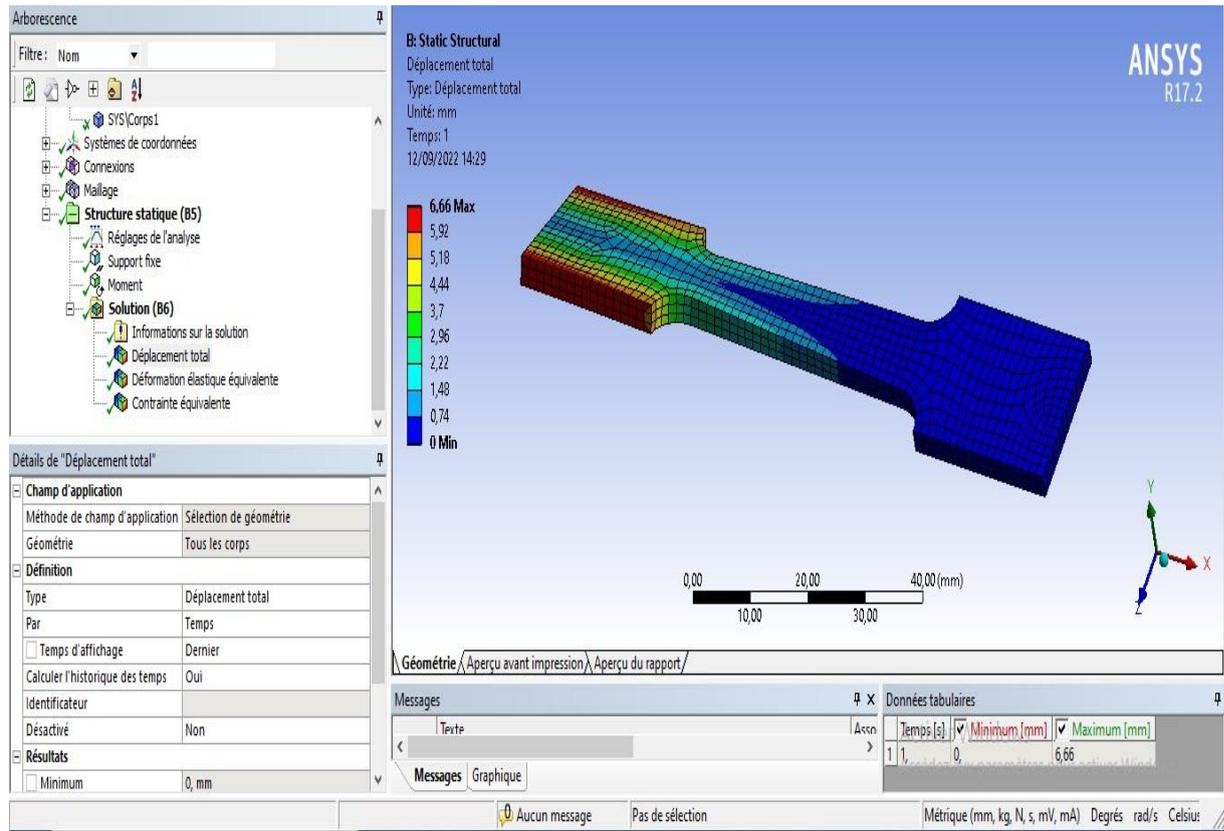


Figure v-11 déplacement total

V-7 Vérification de la résistance :

$$U_{ad} = U_{ec} / S = ??? \quad (S = \text{Coefficient de sécurité} = 2)$$

$$23647.595 / 2 = 11837.3 \text{ Mpa}$$

Donc : 11731 Mpa < 11837.3 Mpa \longrightarrow **OUI c est vérifié**

V-8 Vérification de la torsion :

$$\tau_{ec} = U_{ec} * 0.8$$

$$= 23647.595 * 0.8 = 18918.1 \text{ Mpa}$$

$$\tau_{ad} = \tau_{ec} / S$$

$$18918.1 / 2 = 9459.05 \text{ Mpa}$$

Donc : 9385.9 Mpa < 9459.05 Mpa \longrightarrow **OUI c est vérifié**

Interprétation :

Les résultats des contraintes sont des inférieures a la contrainte admissible.

Conclusion générale :

Le graphène, c'est le sujet que nous avons choisi de traiter dans notre recherche, ce dernier est une monocouche de graphite ayant l'épaisseur d'un seul atome de carbone, qui possède des propriétés radicalement nouvelles par rapport à la plupart des matériaux. En raison de ses propriétés exceptionnelles, le graphène apparaît comme un matériau très prometteur pour de nombreuses applications technologiques et scientifiques.

Le problème de la production en masse du graphène de haute qualité reste toujours le problème que les chercheurs devraient prendre en compte pour donner à la technologie à base de graphène un statut commercial. Cependant, le développement rapide de la recherche sur le graphène ne laisse aucun doute sur le fait que ce matériau va révolutionner plusieurs marchés tels que l'électronique, la mécanique, l'aéronautique, la médecine et le stockage d'énergie dans un avenir proche.

Enfin, il s'agit d'un domaine scientifique en pleine croissance, qui nécessite des études plus rigoureuses pour obtenir du graphène de haute pureté, de bonne qualité, en contrôlant les paramètres du processus et en permettant une compréhension scientifique plus compréhensible.

L'objectif principal de ce travail est la préparation de graphène par l'exfoliation mécanique par voie liquide assistée par un surfactant sous un traitement par ultrason, et en deuxième lieu la préparation des nanocomposites à base d'une matrice du chlorure de polyvinyle PVC et en fin l'étude par simulation d'une éprouvette à base de ce dernier par ANSYS. Les structures obtenues sont très ordonnées comme en témoigne la DRX : présence de tous les pics et sous pics caractéristiques. En deuxième lieu l'analyse par spectroscopie FT-IR qui confirme bien la présence de toutes les bandes caractéristiques de ces matériaux. La spectroscopie RAMAN a confirmé l'état de nos matériaux préparés par l'apparition de la bande D et la bande G. La morphologie de ces derniers a été observée par microscopie électronique MEB et qui nous a montré des feuillets du graphène larges et intacts enchevêtrés les uns sur les autres. Finalement et d'après les résultats par fluorescence X-FRX en a constaté que le pourcentage massique en carbone est supérieur à celui de l'oxygène dans le cas du graphène qui prouve que c'est du graphène et pas d'oxyde de graphène. On a fait appel à la simulation numérique avec logiciel ANSYS pour déterminer contraintes, les déplacements de traction et de torsion et vérifier les résultats à leurs limites.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude du comportement mécanique des nanocomposites à base d'un polymère de type (PVC) associé à des charges de graphène (G) issue par exfoliation mécanique assistée par un surfactant du graphite .

Nous avons commencé notre mémoire par une introduction générale dans laquelle nous avons posé le problème étudié. Dans le premier chapitre, nous avons présenté des concepts généraux sur les nanocomposites ainsi que les nanocharges, beaucoup plus le graphène. Dans le second chapitre, nous avons étudiés les nanomatériaux à base du graphène et ses dérivés.

Le troisième chapitre est consacré aux méthodes de caractérisations des nanomatériaux et nanocomposites à base du graphène.

Le dernier chapitre est consacré à la méthode expérimentale que nous avons utilisé pour préparer les matériaux G et G/PVC.

Les travaux menés dans ce mémoire ont pour objectif l'élaboration et la caractérisation d'une série de nanocomposites PVC/G.

Afin d'étudier l'effet du graphène sur le PVC une série de caractérisation a été menée et les résultats obtenus ont montré que :

- La caractérisation structurale par FTIR a montré que les nanocomposites ont la même composition mais l'ajout d'un pourcentage élevé de graphène a engendré une légère modification dans les pics caractéristiques du groupement C-Cl.
- La caractérisation morphologique par MEB a illustré des surfaces lisses et compactes pour le nanocomposite PVC/G dû à l'effet de pontage du graphène.
- La caractérisation structurale par XRF a montré la présence des éléments constituant le PVC et un taux élevé de carbone et d'oxygène provenant du graphène.
- La caractérisation thermique par ATD a montré une diminution de la température de décomposition du PVC/G dû à l'effet catalytique du graphène.
- la Simulation numérique Sur ANSYS donné Les résultats des contraintes sont strictement inférieure à la contrainte admissible.

Mots clés : nanocomposites, graphène, teste mécanique, exfoliation, graphite.

Abstract

The objective of this work is the study of the mechanical behavior of nanocomposites based on a polymer of the type (PVC) associated with graphene fillers (G) resulting from mechanical exfoliation assisted by a graphite surfactant.

We began our thesis with a general introduction in which we posed the problem studied. In the first chapter, we presented general concepts on nanocomposites as well as nanofillers, much more graphene. In the second chapter, we examined nanomaterials based on graphene and its derivatives.

The third chapter is given to the characterization methods of nanomaterials and nanocomposites based on graphene.

The last chapter is devoted to the experimental method that we used to develop the materials G and G/PVC.

The work carried out in this thesis aims to develop and characterize a series of PVC/G nanocomposites.

In order to study the effect of graphene on PVC a series of characterizations were carried out and the results obtained showed that:

- The structural characterization by FTIR showed that the nanocomposites have the same composition but the addition of a high percentage of graphene produced a slight modification in the characteristic peaks of the C-Cl group.
- Morphological characterization by SEM illustrated smooth and compact surfaces for the PVC/G nanocomposite due to the bridging effect of graphene.
- Structural characterization by XRF showed the presence of PVC constituent elements and a high rate of carbon and oxygen from graphene.
- The thermal characterization by ATD showed a decrease in the decomposition temperature of PVC/G due to the catalytic effect of graphene.
- Numerical simulation On ANSYS given The stress results are strictly lower than the allowable stress.

Key words : nanocomposites, graphene, mechanical tests, exfoliation, graphite.

الهدف من هذا العمل هو دراسة السلوك الميكانيكي للمركب النانوي قاعدته من بوليمر من النوع (PVC) المرتبط بأحمال الجرافين (G) الصادرة عن التقشير الميكانيكي بمساعدة الجرافيت السطحي. بدأنا أطروحتنا بمقدمة عامة طرحنا فيها المشكلة المدروسة. في الفصل الأول ، قدمنا مفاهيم عامة عن المركبات النانوية وكذلك الحشوات النانوية ، والكثير من الجرافين. في الفصل الثاني ، درسنا المواد النانوية على أساس الجرافين ومشتقاته.

الفصل الثالث مكرس لطرق توصيف المواد النانوية والمركبات النانوية القائمة على الجرافين.

الفصل الأخير مخصص للطريقة التجريبية التي استخدمناها في تحضير المواد G و PVC / G.

يهدف العمل المنفذ في هذه الأطروحة إلى تطوير وتوصيف سلسلة من المركبات النانوية PVC / G. لدراسة تأثير الجرافين على مادة البولي فينيل كلوريد ، تم إجراء سلسلة من التوصيفات وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها ما يلي:

-أظهر التوصيف الهيكلي بواسطة FTIR أن المركبات النانوية لها نفس التركيب ولكن إضافة نسبة عالية من الجرافين أدت إلى تعديل طفيف في القمم المميزة لمجموعة C-Cl.

-التوصيف المورفولوجي بواسطة SEM يوضح الأسطح الملساء والمضغوطة لمركب النانو PVC / G بسبب تأثير التجسير من الجرافين.

-أظهر التوصيف الإنشائي بواسطة XRF وجود العناصر المكونة لـ PVC ونسبة عالية من الكربون والأكسجين من الجرافين.

-أظهر التوصيف الحراري بواسطة ATD انخفاضاً في درجة حرارة تحلل PVC / G بسبب التأثير الحفزي للجرافين.

-محاكاة عددية على ANSYS معطى نتائج الإجهاد أقل بشكل صارم من الإجهاد المسموح به.

الكلمات المفتاحية: المركبات النانوية ، الجرافين ، الاختبار الميكانيكي ، التقشير ، الجرافيت.

liste des abréviations

liste des abréviations

μm : Micromètre

θ : Thêta (Angle)

λ : Lamda (Longueur d'onde)

\AA : Angstrom

1D : Unidimensionnel

2D : Bidimensionnel

3D : Tridimensionnel

0D : Zéro dimensionnel

CVD : Dépôt de vapeur chimique (chemical Vapeur deposition)

DRX : Diffraction des rayons-X

GPa : Giga pascal

h : Heure

H₂O : Eau

IRTF : Infrarouge à transformé de fourrier

MEB : Microscopie électronique à balayage

TPa : Téra pascal

W/(m.K) : Watt par metre-kelvin

PVC: polychlorure de vinyle

PCI : Polymères conducteurs intrinsèques

RPE: résonance paramagnétique électronique

CPC: polymères conducteurs composites

CVM : chlorure de vinyle monomère

DOP :(dioctylphtalate)

NTC : Nanotubes de carbone

TEM : Microscopie électronique à transmission (Transmission Electron Microscopy)

NFG : Nanofeuillets de gaphène

OG : Oxyde de graphite

DMF : Diméthylform amide