



Compte rendu Atelier du GFP Graphène et Nanocomposites Polymères

16 avril 2013 ENSAM Paris

Un atelier du GFP sur le Graphène et les Nanocomposites Polymères s'est tenu le 16 avril 2013 à l'ENSAM Paris.

Le graphène compte tenu de sa structure bidimensionnelle et de ses propriétés mécaniques, électroniques et thermiques exceptionnelles offrent aujourd'hui l'opportunité de développer une nouvelle classe de nanocomposites. Ce sujet suscite actuellement un très fort engouement aussi bien dans le monde académique que dans le monde industriel. Un premier objectif de l'atelier était de rappeler les caractéristiques principales du graphène afin de positionner ce matériau par rapport à d'autres nanocharges carbonées ou encore d'autres nanocharges plaquettaires. Ensuite les discussions ont porté sur la production du graphène, les méthodes de caractérisations et les approches pour les introduire de façon optimale dans des matrices polymères. Les propriétés et applications potentielles ont fait l'objet des discussions finales. Des experts des matériaux carbonés, des polymères et des nanocomposites sont intervenus pour répondre aux questions évoquées ci-dessus. L'atelier s'est terminé par une table ronde qui a permis de revenir sur certains aspects techniques évoqués lors de la journée, de discuter de façon critique certaines perspectives d'applications ainsi que de donner des informations sur la structuration de la recherche dans le domaine au niveau national et européen.

L'atelier s'est déroulé selon le programme suivant:

9h30-9h45 : Introduction du sujet et présentation de la journée. P. Poulin (CNRS Bordeaux)

9h45-10h15 : Les nanoformes de carbone à base de graphène. M. Monthieux (CEMES Toulouse)

10h15-10h45 : Fabrication du graphène par la technique CVD. P. Serp (INP Toulouse)

11h15-11h45 : Fabrication du graphène par exfoliation du graphite. A. Pénicaud (CNRS Bordeaux)

11h45-12h15 : Nanocomposites : généralités et intérêt potentiel du graphène vs autres nanocharges. J. F. Gérard (INSA Lyon)

13h15-13h45 : Méthodes de caractérisations. P. Poulin, A. Pénicaud, M. Monthieux

13h45-14h05 : Nanocomposites graphène par voie « fondu », G. Miquelard-Garnier (ENSAM ParisTech)

14h05-14h35 : Greffage de polymères sur des surfaces graphitiques, E. Beyou (Université Lyon I)

14h35-15h00 : Etat de l'art et acteurs industriels. J. Beausoleil, P. Gaillard (Arkema) 15 :15

15h00-15h25 : Les applications. P. Delprat (Arkema)

15h45-17h00 : Table ronde et conclusions (E. Quesnel CEA Liten, P. Poulin CNRS Bordeaux)

Compte rendu Atelier du GFP Graphène et Nanocomposites Polymères

L'atelier s'est avéré particulièrement riche et a permis, d'après le retour de plusieurs participants, de faire un point assez complet sur la question. Les intervenants ont fait preuve de pédagogie et ont su aborder des aspects scientifiques et technologiques pointus tout en restant accessible à une large audience qui rassemblait des participants de diverses disciplines des milieux académiques et industriels.

Sans reprendre de façon exhaustive les différents points présentés lors de l'atelier, nous en rappelons certains des principaux ci-dessous.

- 1- Définition du graphène. S'il existe une définition bien précise du graphène, à savoir un plan monoatomique d'atomes de carbone hybridés sp^2 constitutif du graphite, le mot « graphène » est en fait utilisé pour une multitude matériaux apparentés. Ces matériaux apparentés font partie du répertoire très riche des diverses formes de carbone. Parmi les matériaux assimilés à du « graphène » on trouve notamment l'oxyde de graphite (GO), l'oxyde de graphite réduit (RGO) ou encore les graphène multi-feuillets parfois appelés « graphene nanoplatets » ou « few layers graphene ». Même parmi une sous-famille de matériaux comme par exemple le RGO il existe différentes variétés selon que l'oxyde de graphite est réduit chimiquement, thermiquement ou encore électro-chimiquement.

Cette multitude de matériaux rend l'étude du domaine particulièrement complexe et la littérature souvent confuse. Malgré des centaines de publications sur les « graphene based nanocomposites », il n'existe quasiment aucune étude sur des nanocomposites chargés avec du graphène monofeuillet et sans défauts. Il est toutefois admis dans la communauté des nanocomposites que les plaquettes comprenant moins de dix couches sont assimilées à du graphène. Il est important de souligner que ce critère pourrait s'avérer complètement différent pour d'autres applications ou les propriétés de particules à 10 couches sont trop différentes du graphène monofeuillet.

- 2- Production du graphène. Il existe de nombreuses méthodes de synthèse du graphène. Celles abordées durant l'atelier étaient focalisées sur la production de particules en masse, c'est-à-dire les méthodes pouvant être adaptées aux applications nanocomposites. Deux grandes approches ont été présentées : les méthodes d'exfoliation mécanique ou chimique ainsi que les synthèses CVD . Il est probable que plusieurs méthodes auront leur place en fonction des applications visées. Par exemple une dissolution douce dans des solvants polaires pourra s'avérer intéressante pour des applications d'encre ou peintures conductrices nécessitant des particules de grandes tailles sans défauts. Des productions plus directes à plus bas coûts par CVD pourraient s'avérer plus adaptées pour des productions plus importantes de charges de polymères techniques ou de commodités.
- 3- L'inclusion du graphène dans les polymères pose des difficultés rencontrées avec d'autres nanocharges : interface avec polymère, rhéologie. Les études dans ce domaine rejoignent donc des domaines de recherches déjà engagés mais avec des spécificités propres au graphène comme une réactivité chimique particulière qui va conditionner des étapes de fonctionnalisation ou encore des dimensions et rapports d'aspect extrêmes qui vont

Compte rendu Atelier du GFP Graphène et Nanocomposites Polymères

fortement influencer les propriétés rhéologiques. Les études en cours portent sur l'inclusion du graphène par des voies solvant ou fondu ainsi que polymérisation *in-situ*.

- 4- Le graphène est une charge qui peut apporter des propriétés importantes aux polymères. Les principales incluent le renfort mécanique, la conduction électrique mais aussi des propriétés barrière ou encore une meilleure tenue au feu. Toutefois, il a été souligné lors de cet atelier que les études menées jusqu'à présent n'ont pas démontré une nette supériorité du graphène par rapport à des charges concurrentes sur une propriété donnée. Par exemple des niveaux de renforts ou de conductivité électrique atteints avec des nanocomposites de graphène peuvent être facilement atteints avec des nanotubes de carbone. Les propriétés barrière ne dépassent pas celles qui ont été déjà obtenues avec d'autres charges plaquettaires. Certes, comme évoqué plus haut, des progrès restent à réaliser sur la production et l'inclusion du graphène dans les polymères. Donc il existe une marge d'amélioration significative. Mais il est quand même déjà possible de dégager une caractéristique unique du graphène qui est sa capacité unique à remplir plusieurs fonctions. A ce niveau le graphène n'a pas réellement de charges concurrentes. Une conclusion importante de l'atelier est que le graphène pourrait trouver une place unique dans le monde des nanocomposites en tant que charge multifonctionnelle.
- 5- La table ronde a permis de revenir sur certains points techniques. Plusieurs personnes se sont manifestées pour souligner que la communauté bénéficie aujourd'hui d'un certain recul après les nombreuses études effectuées depuis une vingtaine d'années sur d'autres nanocharges comme les argiles ou les nanotubes de carbone. Les travaux sur ces nanocharges avaient parfois fait l'objet d'anticipations trop optimistes ou d'effets d'annonce prématurés. L'expérience acquises lors de ces études amène à considérer le potentiel du graphène avec plus de recul mais tout en gardant l'espoir de développer dans le futur de véritables avancées et de ruptures technologiques dans le monde des nanocomposites. Cet engouement justifie des efforts de recherche importants au niveau national mais aussi international. La table ronde a notamment été l'occasion de présenter le Graphene Flagship européen qui est une opération de recherche importante sur 10 ans impliquant de nombreux laboratoires académiques et industriels pour étudier le graphène et ses diverses applications potentielles.

Au niveau organisationnel, logistique et comptable, le bilan est très positif. Cet atelier a regroupé 63 personnes dont 24 personnes représentant des sociétés industrielles, telles que Solvay, Arkema, Total, SEB, Saint Gobain, Arcelor Mittal, Téfal, Faurecia, etc ... Les autres personnes présentes étaient issues de nombreuses universités et centres de recherche français et belges. Cet atelier s'est déroulé dans les locaux de Arts et métiers ParisTech, et plus particulièrement nous remercions Arts et Métiers ParisTech pour la mise à disposition de l'amphi Bézier et de la salle gamma, ainsi que de tous les équipements appropriés (microphone, ordinateur, etc..). Cet atelier a été sponsorisé par Solvay et le CEA à hauteur de 2 000 € TTC que nous remercions également et qui ont permis une pause-café et de restaurer les inscrits moyennant un buffet froid convivial installé dans la salle gamma face à l'amphi Bézier. Concernant les droits d'inscription, ceux-ci étaient gratuits pour les adhérents GFP. Ainsi 8 personnes ont souhaité payer leur inscription à la journée sur place (montant 50 €) alors



Compte rendu Atelier du GFP Graphène et Nanocomposites Polymères

qu'une vingtaine de personnes ont profité de cet atelier pour s'inscrire au GFP ou renouveler leur inscription au GFP.

Philippe Poulin ; Directeur scientifique

Alain Guinault et Equipe V2P ; Organiseurs