



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MÉMOIRE

Présenté à:

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de:

**MASTER EN PHYSIQUE**

Spécialité: Physique des polymères

Par:

**MOURID MERIEM LAMIA**

Sur le thème

---

## **Etude de la percolation électrique des composites ternaires nanotubes de carbone/graphène/polymère**

---

Soutenu publiquement le 26/06/2023 à Tlemcen devant le jury composé de:

HAMOUNI Mohammed	Professeur	Université de Tlemcen	Président
BENAHMED Hayet	M.C.A	Université de Tlemcen	Examineur
BENHAMOU Sidi Mohamed	M.C.A	ESSAT de Tlemcen	Encadreur

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de recherche sur les Macromolécules (LRM), Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen.

Je tiens à remercier Dieu de nous avoir mis sur le droit chemin et d'avoir éclairé notre voie vers le savoir. Mon travail de mémoire a été effectué sous la direction rigoureuse de Monsieur Sidi Mohammed Benhamou, Maître de conférences classe A à l'École Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen. Son expertise et son soutien ont été essentiels au succès de ce travail. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements et mon respect pour ses conseils, sa compréhension et sa gentillesse tout au long de mon mémoire, ainsi que pour ses qualités humaines remarquables.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Mohammed Hamouni, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, d'avoir aimablement accepté de présider ce jury de mémoire. Je lui exprime ma profonde reconnaissance et mon grand respect.

Je remercie vivement Madame Benhamed Hayet, Maître de conférences classe A à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, d'avoir accepté de participer à ce jury de soutenance et d'avoir consacré son précieux temps à l'examen de ce travail.

Enfin, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné, ainsi qu'à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# DEDICACES

Je dédie ce travail à la mémoire de mon cher père, le Professeur Mourid Tahar, qui a été mon plus grand partisan. Je n'oublierai jamais les leçons qu'il m'a apprises et il aurait été très fier de moi d'avoir terminé mon Master. Ce n'était pas facile, mais je l'ai fait, et mon père voulait que je réussisse. Vous restez toujours vivant dans nos cœurs.

À ma chère mère, vous avez toujours été mon inspiration et mon plus grand soutien. Je sais que je ne serais pas où je suis aujourd'hui sans ton amour et tes conseils.

À mes frères Mohammed, Mourad et Oussama qui sont toujours présents pour moi.

À mes belles-sœurs Iman et Amel qui m'ont toujours soutenu.

À mes anges Mélissa et Amir qui font mon bonheur.

À toute la famille.

À tous mes amis et mes collègues sans exception.

À toute la promotion physique des polymères, je leur souhaite un bon avenir.

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1:</b> Evaluation de la conductivité électrique en fonction des fractions volumiques des inclusions.....	8
<b>Figure I.2:</b> Représentation schématique du volume exclu pour le système avec charges A et B dans des conditions extrêmes.....	9
<b>Figure I.3:</b> Représentation schématique d'un hybride 3D avec des charges de nanotubes de carbone et nano-feuilles du graphène.....	10
<b>Figure I.4:</b> Illustration schématique de NTC chargés positivement pris en sandwich entre des feuilles de rGO chargées de manière opposée via une interaction électrostatique.....	12
<b>Figure I.5:</b> Illustration de la synthèse CVD en une étape du matériau hybride CNT-graphène.....	13
<b>Figure I.6:</b> Schéma de la procédure CVD pour la synthèse de SWCNT sur un film de rGO.....	13
<b>Figure I.7:</b> Principe d'un système de synthèse en phase gazeuse.....	14
<b>Figure I.8 :</b> Propriétés de traction de l'époxy de base et des composites époxy avec 5 wt%, renforts: (a) Courbes de contrainte-déformation typiques et (b) Module de traction .....	15
<b>Figure I.9:</b> Conductivités électriques pour différentes charges à différents volumes de contenu.....	17
<b>Figure I.10:</b> (1) électrode extensible, (2) électrode pliable.....	18
<b>Figure I.11:</b> Système éolien Hybride.....	19
<b>Figure I.12:</b> Câble composite hybrid.....	20
<b>Figure II.1:</b> Schéma d'un CPCs hybride contenant des NTCs 1D et des nanofeuilles de graphène 2D.....	25
<b>Figure III.1:</b> (a) Schéma du concept d'interface dans les nanocomposites et (b) Interphase formée à l'intérieur du nanocomposite.....	36
<b>Figure III.2:</b> Nanotubes de carbone (NTC) ondulés et droits.....	37
<b>Figure III.3:</b> Dépendance entre le seuil de percolation des nanotubes de carbone et le seuil de percolation du graphène pour différents rapports d'aspect de NTC.....	39
<b>Figure III.4:</b> Variation du seuil de percolation des nanotubes de carbone en relation avec le seuil de percolation du graphène pour différents rapports d'aspect du graphène.....	40
<b>Figure III.5:</b> Corrélation entre le seuil de percolation total des charges hybrides $\phi$ et le rapport $\frac{\phi_1}{\phi}$ pour différents rapports d'aspect des NTCs .....	41
<b>Figure III.6:</b> Corrélation entre le seuil de percolation total des charges hybrides $\phi$ et le rapport $\frac{\phi_1}{\phi}$ pour différents rapports d'aspect du graphène .....	42
<b>Figure III.7:</b> Variation du seuil de percolation des nanotubes de carbone ( $\phi_1$ ) en fonction du seuil de percolation du graphène ( $\phi_2$ ): (a) pour des NTCs avec un rapport d'aspect de 100 et	

(b) pour du graphène avec un rapport d'aspect de 200.....	44
<b>Figure III.8:</b> Variation du seuil de percolation total des charges hybrides $\emptyset$ en fonction du rapport $\frac{\emptyset_1}{\emptyset}$ : (a) pour des NTCs avec un rapport d'aspect de 100 et (b) pour du graphène avec un rapport d'aspect de 200.....	45
<b>Figure III.9:</b> Corrélation entre les seuils de percolation des NTC et du graphène pour $Dip = 4 \text{ nm}$ , $\alpha_1 = 100$ et $\alpha_2 = 200$ .....	47
<b>Figure III.10:</b> Variation du seuil de percolation total des charges hybrides $\emptyset$ avec le rapport $\frac{\emptyset_1}{\emptyset}$ pour $Dip = 4 \text{ nm}$ , $\alpha_1 = 100$ et $\alpha_2 = 200$ .....	47
<b>Figure III.11:</b> Dépendance entre les seuils de percolation de NTC et de graphène pour $t = 7 \text{ nm}$ , $\alpha_1 = 100$ et $\alpha_2 = 200$ .....	48
<b>Figure III.12:</b> Variation du seuil de percolation total des charges hybrides $\emptyset$ avec le rapport $\frac{\emptyset_1}{\emptyset}$ pour $t = 7 \text{ nm}$ , $\alpha_1 = 100$ et $\alpha_2 = 200$ .....	49
<b>Figure III.13:</b> Dépendance entre les seuils de percolation de NTC et de graphène pour $U=1.2$ , $\alpha_1 = 100$ et $\alpha_2 = 200$ .....	50
<b>Figure III.14:</b> Variation du seuil de percolation total des charges hybrides $\emptyset$ avec le rapport $\frac{\emptyset_1}{\emptyset}$ . pour $U = 1.2$ , $\alpha_1 = 100$ et $\alpha_2 = 200$ .....	51

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1:</b> Module de traction (E).....	16
---	----

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I: Généralités sur les composites ternaires nanotubes de carbone/graphène/polymère	
Introduction.....	6
<b>1. Théorie de la percolation</b> .....	7
1.1 Définition .....	7
1.2 Loi de conductivité.....	7
1.3 Percolation dans un système ternaire .....	9
<b>2. Composite polymères hybrides</b> .....	9
2.1. Effet synergique .....	10
2.2. Renforcement synergique des polymères avec l'hybride graphène-NTC .....	11
2.3. Synthèse de l'hybride CNT-Graphène .....	11
2.3.1. Assemblage couche par couche (LBL).....	12
2.3.2. Hybrides CNT-graphène en une étape .....	12
2.3.3. Hybride CNT-graphène à étapes multiples .....	13
2.3.4. Méthodes en phase gazeuse.....	14
2.4. Propriétés du composite CNT-GNP/epoxy.....	14
2.4.1. Propriétés mécaniques.....	14
2.4.2. Propriétés électriques.....	16
2.5. Applications des composites hybrides polymère/ CNT-graphène.....	17
2.5.1. Capteurs.....	17
2.5.2. Électrodes.....	18
2.5.3. Énergie/supercondensateurs.....	18
2.5.4. Energie éolienne.....	19
2.5.5. Application en telecommunications.....	19
<b>3. Conclusion</b> .....	20
Références bibliographiques.....	21
Chapitre II: Modèle théorique utilisé	
Introduction.....	24
Méthodologie.....	24
Références bibliographiques.....	33

---

Chapitre III: Résultats et discussions	
Introduction.....	35
1. Modification du modèle utilise.....	35
1.1 Interface et interphase .....	35
1.2 Ondulation du nanotube de carbone .....	36
1.3 Distance interparticulaire moyenne ( $D_{ip}$ ) .....	38
2. Etude de seuil de percolation synergique .....	39
2.1. Effet du rapport d'aspect.....	39
2.2. Comparaison entre le modèle modifié et le modèle original.....	43
2.3. Effet de la distance interparticulaire moyenne ( $D_{ip}$ ).....	46
2.4. Effet de l'interphase.....	48
2.5. Effet de l'ondulation.....	49
Références bibliographiques.....	52
CONCLUSION GENERALE.....	53

# *Introduction générale*



## INTRODUCTION GENERALE

La percolation électrique des composites à matrice polymère chargée (CPC) est un sujet d'intérêt majeur. Ces matériaux trouvent une large gamme d'applications dans des domaines en développement rapide tels que la surveillance de l'état structural, la protection contre les interférences électromagnétiques (EMI), les dispositifs électroniques et les conducteurs [1-3]. En général, le seuil de percolation est défini comme la fraction critique de charge pour laquelle le CPC passe d'un état isolant à un état conducteur, augmentant ainsi la conductivité électrique du composite de plusieurs ordres de grandeur [4]. Ce seuil dépend non seulement de la géométrie des charges [5, 6], mais également des paramètres affectant la distance de tunneling, tels que les interactions entre les charges et les chaînes polymères [7]. Jusqu'à présent, le comportement de percolation des CPC chargés avec des charges simples a été relativement bien compris. Par exemple, la théorie classique de la percolation a été utilisée pour déterminer le seuil de percolation des CPC chargés avec un seul type de charge [3, 8]. De plus, des modèles analytiques ont été établis pour étudier le seuil de percolation des CPC binaires. Par exemple, un modèle théorique a été développé pour clarifier les effets de l'ondulation et de la dispersion des nanotubes de carbone (CNT) sur le seuil de percolation et sur la conductivité électrique des CPCs. En outre, des simulations de Monte Carlo ont également été utilisées pour étudier les effets de la taille de la charge, de l'épaisseur de l'interphase, de la conductivité de la charge, de la conductivité du polymère, etc., sur le comportement de percolation des CPC binaires [7].

Afin d'améliorer le comportement de percolation électrique des composites polymériques conducteurs (CPCs), deux types de charges sont souvent incorporés dans les matrices polymériques. En effet, des effets synergiques de deux types différents de charges conductrices ont été observés sur le comportement de percolation électrique des CPCs hybrides [8, 4]. Les propriétés électriques des CPCs hybrides ont été significativement améliorées et ont même dépassé l'effet additif des charges individuelles [8]. Par exemple, Han et al. ont constaté que le seuil de percolation des CPCs contenant des nanotubes de carbone (CNTs) et des plaquettes de graphène était plus bas que celui des seuils de percolation individuels des composites binaires. Il est communément admis que les deux types de charges peuvent former des réseaux conducteurs synergiques dans les CPCs [8], et diverses études expérimentales utilisant des combinaisons de CNTs, de noir de carbone (CB), de fibres de carbone (CFs) et de graphène pour obtenir un comportement électrique synergique dans les CPCs ont été résumées dans certaines revues [8, 9]. Cependant, les mécanismes

d'amélioration synergique ne peuvent être correctement compris en analysant uniquement les résultats expérimentaux, et la modélisation du seuil de percolation des CPCs ternaires est cruciale pour comprendre le comportement de percolation [10].

Sun et al. ont proposé un modèle analytique de percolation pour les composites polymères CB/CNT en étendant la théorie du volume exclu comme suit:

$$\frac{\phi_A}{\phi_C^A} + \frac{\phi_B}{\phi_C^B} = 1 \quad (1)$$

où  $\phi_A$  et  $\phi_B$  représentent, respectivement, les fractions volumiques des charges A et B dans la CPC ternaire,  $\phi_C^A$  et  $\phi_C^B$  et sont les seuils de percolation correspondants lorsque la charge A ou la charge B est utilisée seule dans la CPC binaire [11]. Cependant, ce modèle ne prenait pas en compte l'effet des dimensions des charges et était donc un modèle linéaire, ce qui est incompatible avec les seuils de percolation non linéaires mesurés expérimentalement des CPCs ternaires. En général, les résultats expérimentaux étaient inférieurs aux seuils de percolation prédits par l'équation (1) [4, 12]. Afin de mieux comprendre l'effet de percolation synergique non linéaire des composites CB/CNT/polymère ternaires, Chen et al. ont établi un modèle semi-empirique pour estimer le seuil de percolation des composites CB/CNT/polymère en combinant l'équation (1) avec des simulations de Monte Carlo. Plus tard, les mêmes auteurs ont proposé un modèle de prédiction théorique basé sur la théorie du volume exclu pour les composites CB/CNT/polymère. Récemment, Haghgoo et al. ont proposé une approche Monte Carlo-analytique en deux étapes basée sur un modèle de réseau de percolation et la théorie du tunnel électronique pour prédire le seuil de percolation des composites CB/CNT/polymère. Des simulations numériques de Monte Carlo avaient été utilisées pour étudier l'effet synergique de percolation dans les CPCs contenant des CNT et des nanofeuilles de graphène. Malgré ces résultats prometteurs [11], il n'est pas encore clair quand l'effet synergique apparaît et s'estompe (c'est-à-dire les effets synergiques forts et faibles) et comment l'effet synergique dépend des dimensions géométriques des deux charges.

Ce travail de master se concentre sur l'étude et l'analyse du seuil de percolation des composites ternaires CNT/graphène/polymère en comparaison avec le modèle linéaire proposé par Sun et al. Nous examinons également les effets du rapport d'aspect, de l'interphase, de l'ondulation des nanotubes de carbone, ainsi que la distance interparticulaire du graphène sur la percolation synergique non linéaire des composites polymères conducteurs

ternaires contenant des CNTs et du graphène. Pour ce faire, nous utilisons le modèle développé par Zhen-Hua Tang et al., qui est basé sur la théorie de volume exclu.

Le manuscrit se compose de trois chapitres distincts, chacun abordant des aspects spécifiques de notre étude. Voici un aperçu détaillé de la structure et du contenu de chaque chapitre:

Le chapitre 1 aborde plusieurs aspects essentiels des composites ternaires nanotubes de carbone/graphène/polymère. Il présente des généralités sur ces composites, la théorie de la percolation, les composites polymères hybrides, le renforcement synergique avec l'hybride graphène-NTC, la synthèse de l'hybride CNT-Graphène, les propriétés du composite CNT-GNP/époxy, ainsi que les différentes applications des composites hybrides polymère/CNT-graphène.

Le deuxième chapitre fournit une présentation détaillée du modèle théorique utilisé dans cette étude. Il jette les bases nécessaires pour comprendre les résultats et les analyses présentés ultérieurement dans les chapitres suivants.

Dans le troisième chapitre, nous exposons en détail les résultats obtenus au cours de cette étude et nous engageons des discussions approfondies à leur sujet. Ce chapitre offre un aperçu détaillé des résultats obtenus et favorise une analyse approfondie de leur portée et de leurs implications.

Ce mémoire se termine par une conclusion générale qui présente une synthèse des résultats obtenus et des questions résolues.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] H.-L. Ma, H.-B. Zhang, Q.-H. Hu, W.-J. Li, Z.-G. Jiang, Z.-Z. Yu, A. Dasari, Functionalization and reduction of graphene oxide with p-phenylene diamine for electrically conductive and thermally stable polystyrene composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 4; p. 1948-1953, 2012.
- [2] J.E. Mates, I.S. Bayer, J.M. Palumbo, P.J. Carroll, C.M. Megaridis, Extremely stretchable and conductive water-repellent coatings for low-cost ultra-flexible electronics, *Nat. Commun*, Vol. 6; p. 8874, 2015.
- [3] D. Yan, H.-B. Zhang, Y. Jia, J. Hu, X.-Y. Qi, Z. Zhang, Z.-Z. Yu, Improved electrical conductivity of polyamide 12/graphene nanocomposites with maleated polyethylene-octene rubber prepared by melt compounding, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 4; p. 4740-4745, 2012.
- [4] H. Liu, J. Gao, W. Huang, K. Dai, G. Zheng, C. Liu, C. Shen, X. Yan, J. Guo, Z. Guo, Electrically conductive strain sensing polyurethane nanocomposites with synergistic carbon nanotubes and graphene bifillers, *Nanoscale*, Vol. 8; p. 12977-12989, 2016.
- [5] Z.-H. Tang, Y.-Q. Li, P. Huang, Y.-Q. Fu, N. Hu, S.-Y. Fu, A new analytical model for predicting the electrical conductivity of carbon nanotube nanocomposites, *Compos. Commun*, Vol. 23; p. 100577, 2021.
- [6] J.Y. Oh, G.H. Jun, S. Jin, H.J. Ryu, S.H. Hong, Enhanced electrical networks of stretchable conductors with small fraction of carbon nanotube/graphene hybrid fillers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 8; p. 3319-3325, 2016.
- [7] C. Fang, J. Zhang, X. Chen, G.J. Weng, A Monte Carlo model with equipotential approximation and tunneling resistance for the electrical conductivity of carbon nanotube polymer composites, *Carbon*, Vol. 146; p. 125-138, 2019.
- [8] K. Ke, L. Yue, H. Shao, M.-B. Yang, W. Yang, Boosting electrical and piezoresistive properties of polymer nanocomposites via hybrid carbon fillers: a review, *Carbon*, Vol. 173; p. 1020-1040, 2021.
- [9] N. Forintos, T. Czigany, Multifunctional application of carbon fiber reinforced polymer composites: electrical properties of the reinforcing carbon fibers—A short review, *Compos. B Eng*, Vol. 162; p. 331-343, 2019.
- [10] Z. H. Tang, D. Y. Wang, Y. Q. Li, Huang, P., & Fu, S. Y. Modeling the synergistic electrical percolation effect of carbon nanotube/graphene/polymer composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 225; p. 109496, 2022.

- [11] Y. Sun, H.D. Bao, Z.X. Guo, J. Yu, Modeling of the electrical percolation of mixed carbon fillers in polymer-based composites, *Macromolecules*, Vol. 42; p. 459-463, 2009.
- [12] J. Sumfleth, X.C. Adroher, K. Schulte, Synergistic effects in network formation and electrical properties of hybrid epoxy nanocomposites containing multi-wall carbon nanotubes and carbon black, *J. Mater. Sci*, Vol. 44; p. 3241-3247, 2009.

# *Chapitre I*

*Généralités sur les composites  
ternaires nanotubes de  
carbone/graphène/polymère*

---

**INTRODUCTION**

L'intérêt pour les matériaux composites a augmenté rapidement depuis le milieu du siècle dernier, conduisant ainsi à la création de nouveaux matériaux composites avec des propriétés améliorées. Les études se concentrent sur la sélection de charges appropriées, dont les propriétés peuvent avoir un impact significatif sur les propriétés des composites. L'un des principaux objectifs de la science moderne des matériaux est de développer des composites polymères présentant une résistance mécanique, des propriétés thermiques et électriques améliorées tout en réduisant le poids et en offrant une haute résistance aux facteurs externes. Typiquement, les composites polymères sont constitués d'au moins deux composants et deux phases. Les charges sont l'un des additifs les plus importants aux polymères. Les charges se combinent avec le matériau polymère pour "remplir" un certain volume souhaité, ce qui permet d'obtenir des matériaux composites avec les propriétés recherchées. De plus, l'utilisation de charges réduit le prix du composite final. Les charges rigides, qui sont insolubles dans la matrice, sont dispersées dans le polymère pour former une seconde phase distincte. Les différents matériaux inorganiques ou organiques pouvant être utilisés comme charges sont classés par groupe chimique ou par caractéristiques géométriques, telles que la forme, la taille et le rapport d'aspect. Les charges peuvent prendre une forme géométrique de fibres courtes, de flocons, de plaquettes, de sphères ou d'autres particules irrégulières. Selon Wypych [1], plus de 70 types de particules ou de flocons et plus de 15 types de fibres ont été utilisés ou considérés comme charges dans des matrices thermoplastiques et thermodurcissables [2].

La charge typique utilisée est caractérisée par des dimensions micrométriques, différentes variantes géométriques (sous forme de poudre ou de fibres) ainsi que des orientations spatiales multiples. La dispersion de cette charge dans une matrice continue aboutit à la formation d'un microcomposite. En général, la présence de ce type de charge permet d'accroître la stabilité thermique, la rigidité et la résistance mécanique de la matrice polymère [3]. Toutefois, l'utilisation de charges micrométriques présente des limites importantes telles que des réductions de la résistance à la rupture, de la résistance aux chocs et de la ténacité à la rupture. Pour pallier à ces problèmes, des fibres, des plaquettes ou des particules sphériques aux dimensions nanométriques peuvent remplacer les micro-charges. Les matériaux contenant des charges dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm sont appelés nanocomposites. Le terme "nanocomposite" a été utilisé pour la première fois par Komarneni et ses collaborateurs [4] dans des études portant sur le procédé sol-gel pour

former des matériaux hétérogènes de manière optimale. Dans cette nouvelle classe de matériaux, le degré de renforcement du composite dépend des propriétés mécaniques de la matrice et des charges, sélectionnées avec soin pour la préparation [2].

## 1. Théorie de la percolation

La théorie de la percolation est une branche de la statistique qui s'intéresse au comportement d'un ensemble d'objets partiellement reliés entre eux. Cette théorie a été introduite en 1956 par Broadbent et Hammersley [5], à l'occasion de leur étude de l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux. En effet, la communication à longue distance dans un tel milieu dépend du nombre d'objets et de connexions entre eux [6].

Le seuil de percolation, qui marque la transition entre les deux régimes de connectivité (à courte distance et à longue distance), est d'une grande importance en physique. À ce seuil, les propriétés du système subissent une transition brusque, comparable à une transition de phase du deuxième ordre [7].

### 1.1. Définition

Il existe plusieurs modèles pour décrire la conductivité électrique des milieux hétérogènes binaires conducteur-isolant [8]. Toutefois, leur domaine d'application est souvent limité, et certains ne peuvent pas expliquer les comportements critiques à proximité du seuil. C'est pourquoi nous nous concentrerons sur la théorie de la percolation, qui a connu un grand succès et reste un sujet de recherche actif en constante évolution. Il est naturel d'appliquer cette théorie à la transition isolant-conducteur. En attribuant une conductivité finie aux liens permis avec une probabilité  $p$  et une conductivité nulle aux liens non permis avec une probabilité  $1 - p$ , le système devient conducteur pour  $p$  supérieur à la valeur critique ( $p > p_c$ ). Cette transition suit une loi de puissance décrite par la relation [7]:

$$\sigma \propto (p - p_c)^t \quad (\text{I.1})$$

où  $p_c$  représente la fraction volumique au seuil de percolation,  $t$  est un exposant critique qui dépend de la dimension  $D$  du système.

### 1.2. Loi de conductivité

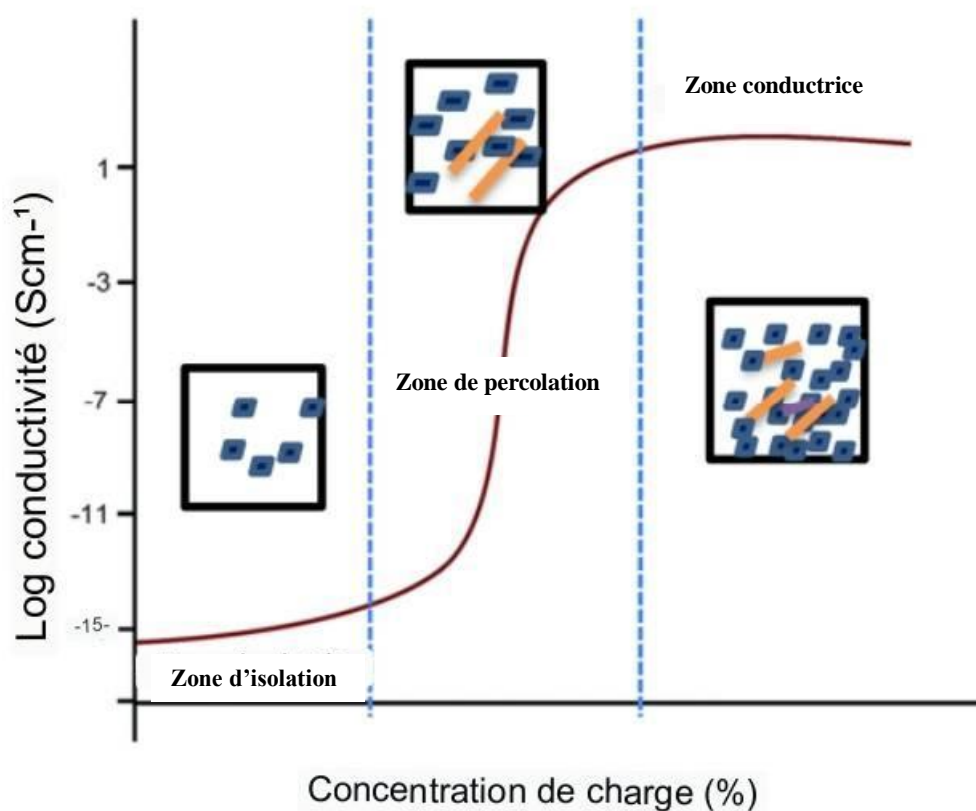
La relation (I.1) est applicable aux mélanges idéaux conducteur-isolant légèrement au-dessus du seuil de percolation. Cependant, dans le cas des mélanges conducteur-supraconducteur, où la conductivité devient infinie au-delà de la concentration critique en



supraconducteur, un nouvel exposant, noté  $s$ , est introduit pour décrire la variation de la conductivité  $\sigma$  juste en dessous du seuil.  $\sigma \propto (\varphi_c - \varphi)^s$  [7].

Pour des fractions volumiques inférieures au seuil de percolation respectivement la conductivité électrique du polymère conducteur composite (CPC) est dominée par celle de la matrice du polymère parce que les particules conductrices sont suffisamment éloignées les unes par rapport aux autres le matériau composite est donc isolant. Au niveau de seuil de percolation qui correspond à la formation du premier chemin conducteur, le matériau passe de l'état isolant à l'état conducteur. Au-delà du seuil de percolation, les inclusions conductrices sont suffisamment proches les unes par rapport à l'autre. Le nombre des chemins conducteurs augmente et la conductivité augmente rapidement avec l'augmentation des fractions volumiques des inclusions  $C$  [9].

Au niveau de la saturation, le nombre maximal des chemins conducteurs est atteint, comme illustré ci-dessous dans la figure (I.1).



**Figure I.1:** Evolution de la conductivité électrique en fonction des fractions volumiques des inclusions [10].

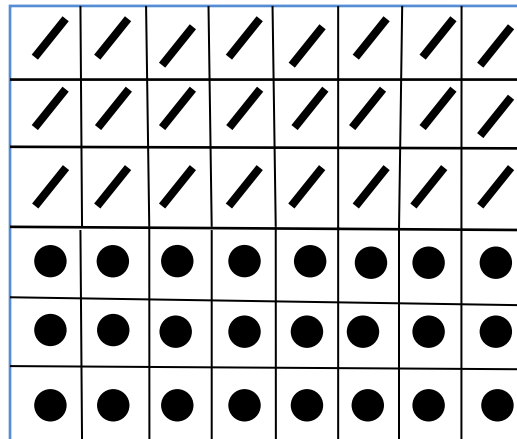
### 1.3. Percolation dans un système ternaire

Pour les systèmes contenant deux types différents de charges conductrices A et B, le seuil de percolation est généralisé comme suit [11]:

$$\frac{\phi_A}{\varphi_C^A} + \frac{\phi_B}{\varphi_C^B} = 1 \quad (\text{I.2})$$

Lorsque  $\frac{\phi_A}{\varphi_C^A} + \frac{\phi_B}{\varphi_C^B} = 1$ , les charges conductrices commencent à percoler dans la matrice polymère; lorsque  $\frac{\phi_A}{\varphi_C^A} + \frac{\phi_B}{\varphi_C^B} > 1$ , les charges conductrices se connectent les unes aux autres, et le matériau est conducteur; lorsque  $\frac{\phi_A}{\varphi_C^A} + \frac{\phi_B}{\varphi_C^B} < 1$ , les charges conductrices se dispersent séparément dans la matrice polymère, et la résistivité électrique est élevée [11].

Une compréhension plus approfondie de l'équation (I.2) peut être obtenue en se référant à la figure (I.2), qui décrit une situation extrême où le volume unitaire est divisé en deux régions, l'une étant occupée par une charge de type A et l'autre par une charge de type B. La percolation se produit lorsque la somme des deux pourcentages  $\frac{\phi_A}{\varphi_C^A}$  et  $\frac{\phi_B}{\varphi_C^B}$  du volume unitaire, respectivement, est 100 % [11].

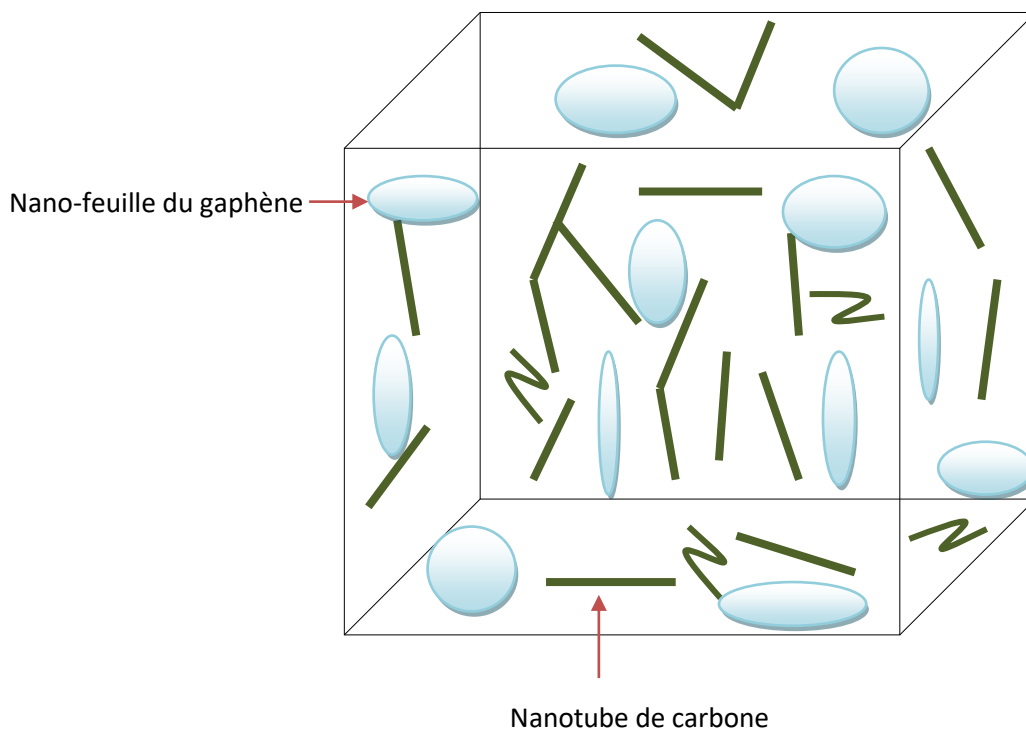


**Figure I.2:** Représentation schématique du volume exclu pour le système avec charges A et B dans des conditions extrêmes [11].

## 2. Composite polymères hybrides

Le terme "hybride", d'origine grecque et latine, désigne quelque chose d'origine ou de composition mixte. Bien qu'il soit utilisé dans de nombreux domaines scientifiques, il n'est

souvent pas clairement défini. La distinction entre les matériaux hybrides et les composites n'est pas non plus toujours claire. Selon Asby [12], les matériaux hybrides sont "deux matériaux ou plus combinés dans des formes et des proportions géométriques prédéterminées qui servent le mieux un objectif technique spécifique". Les composites hybrides sont des systèmes dans lesquels une seule charge est introduite dans un mélange de différentes matrices [13], ou dans lesquels deux ou plusieurs charges sont insérées dans une seule matrice comme illustré par la figure (I.3). Les matériaux hybrides résultent de l'interaction orbitale intentionnelle de deux composants matériels ou plus à un niveau nanométrique ou moléculaire, ce qui conduit à un nouveau matériau présentant de nouvelles propriétés qui ne se retrouvent pas nécessairement dans les composants individuels. Bien qu'il y ait une transition en douceur entre les matériaux moléculaires et les objets nanométriques, le niveau nanométrique a ses propres règles, notamment pour les méthodes de préparation qui sont nécessaires en raison des énergies de surface élevées [2].



**Figure I.3:** Représentation schématique d'un hybride 3D avec des charges de nanotubes de carbone et nano-feuille du graphène.

## 2.1. Effet synergique

Le concept de synergie fait référence à l'effet conjoint de différents éléments, dont l'effet combiné est supérieur à la somme de leurs effets individuels. En d'autres termes, la

synergie est le résultat de l'utilisation simultanée d'agents complémentaires qui améliorent l'efficacité de l'autre. L'utilisation de charges hybrides dans les composites a montré un effet synergique positif, suggérant des propriétés améliorées par rapport aux composites simples. La plupart des études dans ce domaine se concentrent sur la compréhension de l'émergence de l'effet hybride et la catégorisation de la synergie des matériaux de renforcement [2].

Le phénomène de synergie dans un composite hybride ternaire se manifeste par une coopération entre les trois constituants visant à améliorer les propriétés globales du matériau. Cette collaboration peut entraîner des améliorations significatives, souvent supérieures à l'effet cumulatif des effets individuels de chaque constituant. L'interaction conjointe des trois composants est susceptible de générer des propriétés supérieures pour le matériau finalisé.

## **2.2. Renforcement synergique des polymères avec l'hybride graphène-NTC**

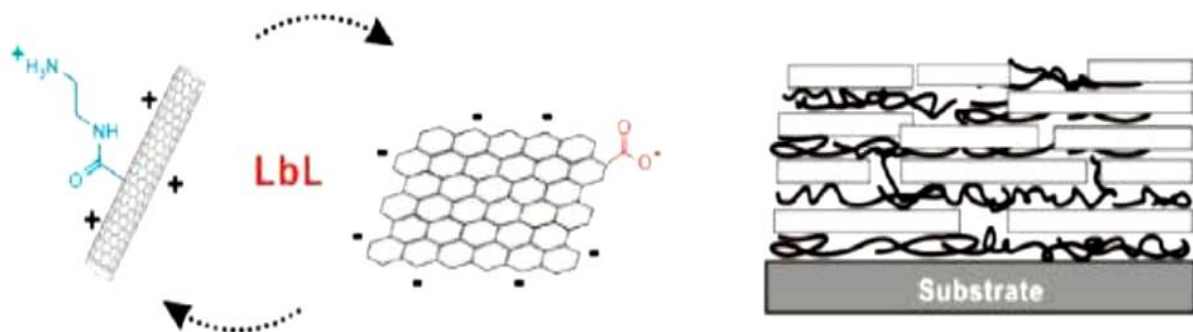
De nombreux travaux affirment que les nanofeuillets de graphène et les nanotubes de carbone (CNT) sont des candidats idéaux pour renforcer les matrices polymères [14], en particulier lorsqu'ils sont combinés. L'effet de renforcement synergique obtenu grâce à cette combinaison améliorera considérablement les propriétés mécaniques des nanocomposites hybrides résultants. Par exemple, Prasad et al. [15] ont démontré l'effet synergique de renforcement des nanotubes de carbone à paroi unique (SWNT) et du graphène à quelques couches dans l'alcool polyvinylique (PVA). Une raison possible de cet effet synergique pourrait être l'interaction des nanotubes de carbone à paroi unique et des matériaux améliorés au graphène avec les chaînes polymères au niveau moléculaire. Bien que la teneur en CNTs et en graphène soit inférieure à 1 % en poids, l'effet synergique de la combinaison des SWNT avec le graphène peut améliorer considérablement la dureté et le module élastique. Cet effet synergique a également été démontré avec une teneur élevée (30 %) en SWNT et en graphène dans la matrice PVA [16].

## **2.3. Synthèse de l'hybride CNT-Graphène**

Récemment, diverses méthodologies ont été développées pour synthétiser des hybrides de graphène-CNT, notamment en hybridant les architectures de graphène et de NTC [17], ainsi qu'en empilant des couches monoatomiques [18]. Certaines des méthodes de synthèse récemment développées pour les hybrides CNT-graphène sont discutées dans cette section [19].

### 2.3.1. Assemblage couche par couche (LBL)

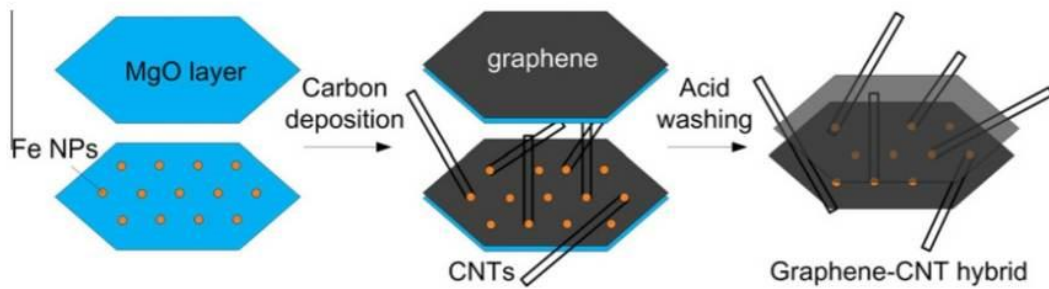
L'assemblage de l'hybride CNT-graphène fonctionnalisé repose sur l'exploitation des fonctionnalités respectives des matériaux individuels ou de la méthode de mouillage par solvant simple. Cette méthode exploite les propriétés électriques et optiques ajustables pour produire des films minces conducteurs et transparents avec une transparence de 81% à 550 nm et une résistance de  $8 \text{ k}\Omega\text{sq}^{-1}$ , résultant de paramètres d'hybridation tels que l'assemblage de spin, la concentration et le pH [18]. La figure (I.4) illustre l'hybridation LBL via des interactions électrostatiques entre les espèces réactives [19].



**Figure I. 4:** Illustration schématique de NTC chargés positivement pris en sandwich entre des feuilles de oxyde de graphène réduit (rGO) chargées de manière opposée via une interaction électrostatique [18].

### 2.3.2. Hybrides CNT-graphène en une étape

Ce procédé de fabrication consiste en la croissance simultanée de nanotubes de carbone (NTC) et de graphène en une seule étape de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La figure (I.5) montre une illustration de la synthèse CVD en une étape du matériau hybride CNT-graphène. Pour cela, le substrat de croissance du graphène, tel que l'oxyde de magnésium (MgO) [20], est décoré avec un catalyseur pour la croissance des NTC. Ce catalyseur peut être déposé par immersion dans une solution de sel métallique ou par la méthode d'évaporation en couche mince. Le substrat décoré de catalyseur est ensuite soumis à une synthèse CVD en utilisant un gaz provenant de matériaux carbonés pour favoriser une croissance synchrone des NTC et du graphène [19].

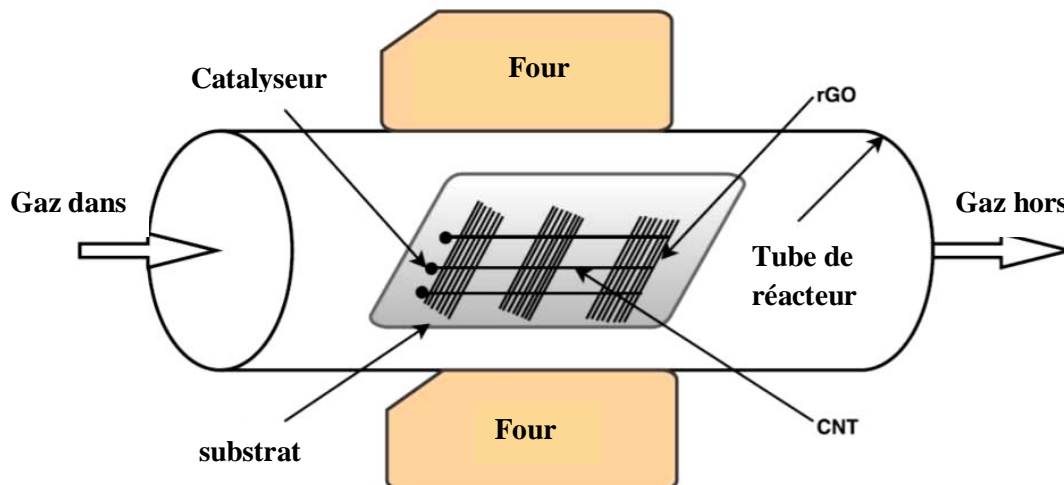


**Figure I. 5:** Illustration de la synthèse CVD en une étape du matériau hybride CNT-graphène [20].

### 2.3.3. Hybride CNT-graphène à étapes multiples

Cette méthode hybride combine le traitement par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et le traitement en solution. Les NTC, le graphène ou leurs mélanges peuvent être cultivés ou synthétisés sur des substrats par CVD. Par conséquent, le dépôt en phase vapeur est prometteur pour la synthèse de nanotechnologies à base de carbone [19].

Lors du processus CVD, les précurseurs gazeux sont catalysés et convertis en un milieu solide en dehors des particules du catalyseur. Un diagramme schématisé de la croissance de nanotubes à paroi unique (SWNT) sur des films rGO est présenté à la figure (I.6) [19].



**Figure I. 6:** Schéma de la procédure CVD pour la synthèse de SWCNT sur un film de rGO [19].

### 2.3.4. Méthodes en phase gazeuse

Des techniques telles que le dépôt de couche atomique (ALD), le dépôt par évaporation physique (PVD), l'épitanie en phase vapeur organo-métallique (MOVPE) et le CVD sont utilisées pour la croissance de l'hybride graphène/SNM. La figure (I.7) présente un schéma de l'assemblage du système de synthèse en phase gazeuse qui comprend un impacteur, un générateur d'étincelles, un neutraliseur, un précipitateur électrostatique (ESP), un analyseur de mobilité différentielle (DMA) et un compteur de particules de condensation (CPC). Cette méthode permet d'obtenir une variété de morphologies, telles que des parois nanométriques, des rubans, des particules, des tétrapodes et des tiges, en fonction du catalyseur métallique utilisé et de la méthodologie de prétraitement du graphène [19].

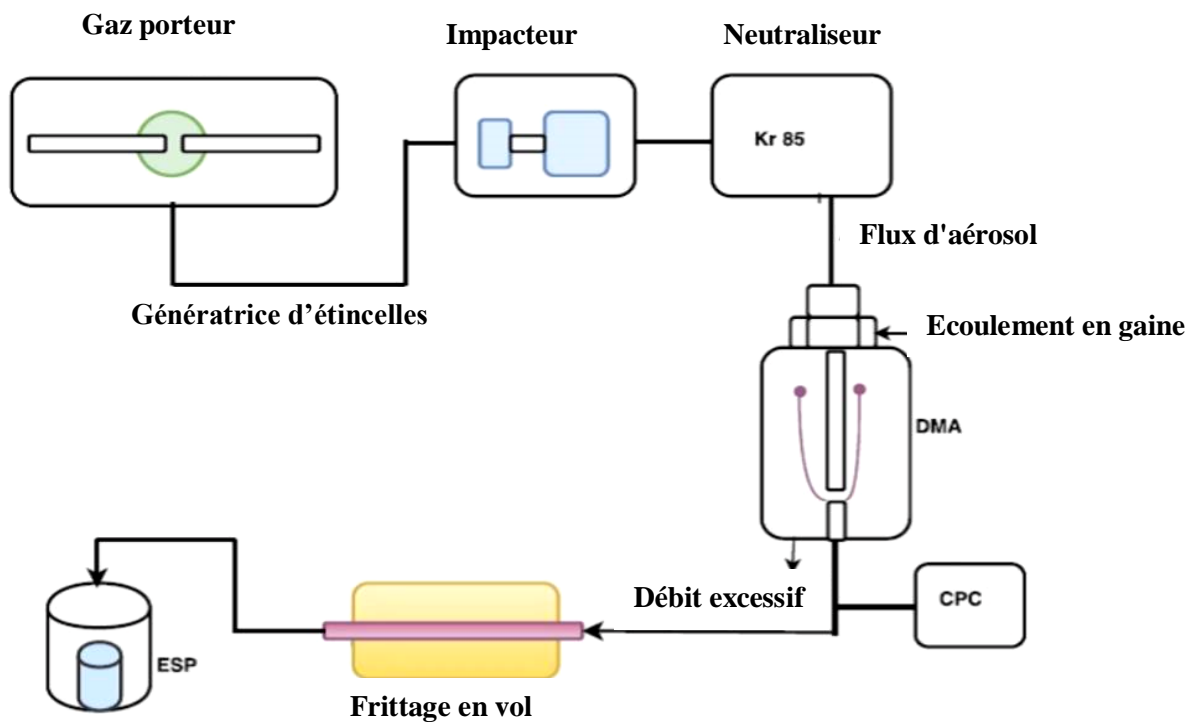


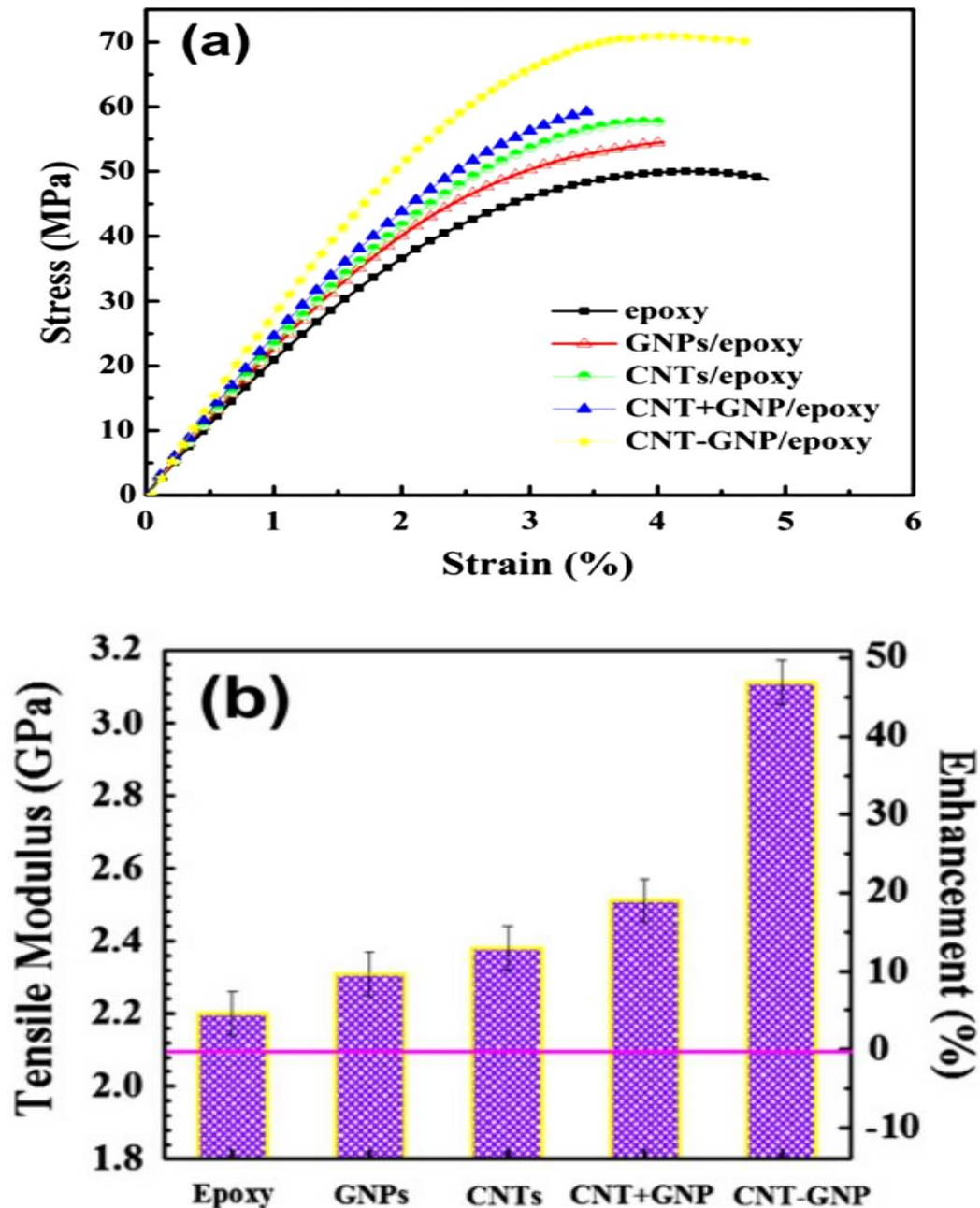
Figure I. 7: Principe d'un système de synthèse en phase gazeuse [19].

## 2.4. Propriétés du composite CNT-GNP/époxy

### 2.4.1. Propriétés mécaniques

La figure (I.8) présente la réponse contrainte-déformation typique de l'époxy de base et de ses composites contenant la même quantité (0,5 % en poids) de nanotubes de carbone (CNT), de nanoplaquettes de graphène (GNP), d'un mélange de CNT+GNP, et d'hybrides

CNT-GNP, sous une charge de traction quasi-statique. Malgré la faible proportion de renforts, les différents composites montrent des niveaux de tendance à l'amélioration du comportement mécanique différents par rapport à celui de l'époxy de base. En particulier, le module d'élasticité du composite renforcé avec des hybrides CNT-GNP est considérablement augmenté par rapport aux autres composites contenant différents types de charges [21].



**Figure I. 8:** Propriétés de traction de l'époxy de base et des composites époxy avec 5 wt%, renforts: (a) Courbes de contrainte-déformation typiques et (b) Module de traction [21].



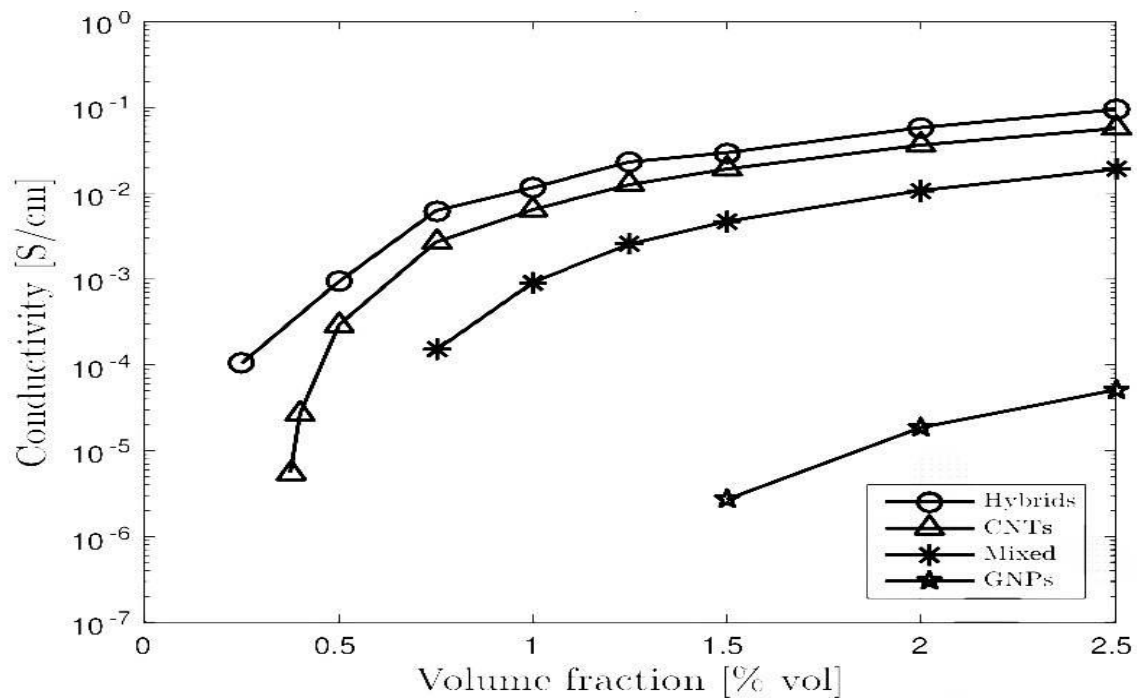
Le tableau (I.1) montre la comparaison des valeurs expérimentales du module de traction des composites CNT/époxy, GNP/époxy et CNT+GNP/époxy sont généralement inférieurs à celle du composite hybride CNT-GNP/époxy. Par conséquent, une efficacité de renforcement élevée est obtenue par d'hybride CNT-GNP/époxy en tant que renforcement [21].

Systemes	E (GPa) données expérimentales
NTC/epoxy	2.36
GNP/epoxy	2.26
NTC+GNP/epoxy	2.45
NTC-GNP/epoxy	3.11

**Tableau I. 1:** Module de traction (E) [21].

#### 2.4.2. Propriétés électriques

La figure (I.9) décrit l'évolution des conductivités électriques de composites chargés de particules hybrides, de CNT, de GNP et d'un mélange de CNT et de GNP. Nous constatons que les GNPs présentent une faible conductivité électrique. Les échantillons avec des particules hybrides présentent une conductivité électrique plus élevée pour tous les contenus volumiques. Cette observation renforce l'hypothèse selon laquelle la ségrégation induite par les réseaux de particules hybrides améliore leur conductivité en regroupant les NTC, ce qui rend le réseau plus efficace et plus conducteur [22].



**Figure I. 9:** Conductivités électriques pour différentes charges à différents fractions volumiques [22].

## 2.5. Applications des composites hybrides polymère/ CNT-graphène

Les composites hybrides polymère/CNT-graphène sont des matériaux très prometteurs pour de nombreuses applications [23, 24] qui ne seraient pas possibles avec des matériaux individuels. Dans cette section, nous présentons les dernières avancées dans l'utilisation de cette structure hybride CNT-graphène [19].

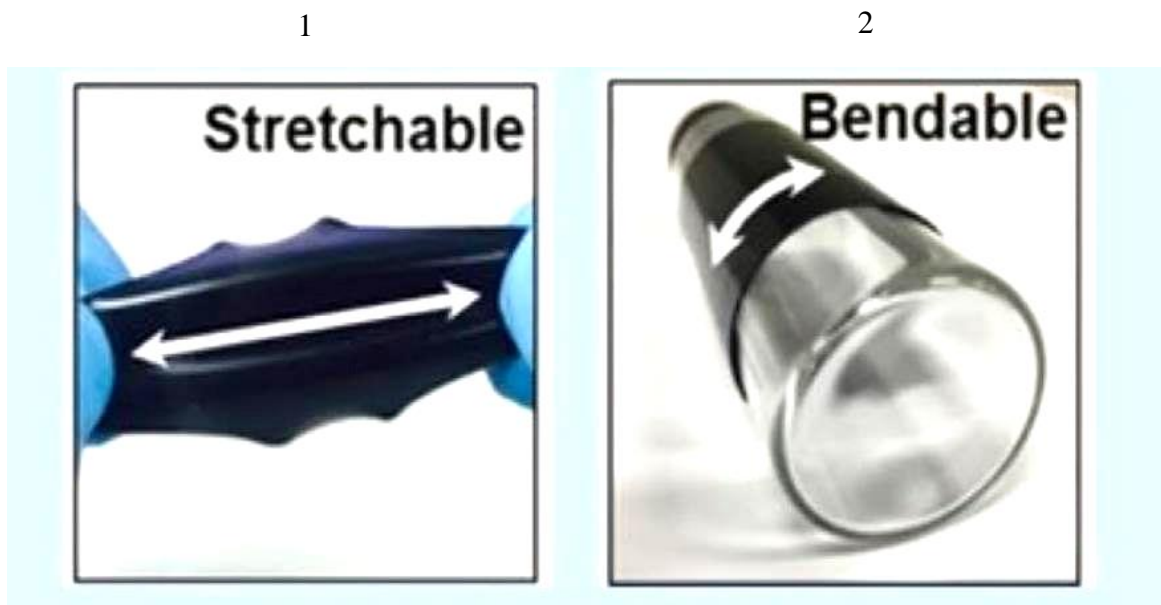
### 2.5.1. Capteurs

L'électronique portable, y compris les peaux électroniques artificielles, a attiré une attention considérable dans diverses applications telles que la détection de mouvement humain et la surveillance physiologique [25]. Les capteurs physiques flexibles et évolutifs sont des composants clés pour de telles applications, et la flexibilité/évolutivité mécanique, la sensibilité élevée, le temps de réponse rapide et la répétabilité sont considérés comme des exigences importantes. Cependant, les capteurs physiques conventionnels basés sur des couches minces et des nanofils présentent des performances insuffisantes pour des applications pratiques, telles qu'une plage de détection étroite et/ou une faible sensibilité. Ces dernières années, les nanotubes de carbone et le graphène ont été introduits comme matériaux

de détection pour fabriquer des capteurs physiques flexibles avec une large plage de détection et une sensibilité élevée [26].

### 2.5.2. Électrodes

Une des applications prometteuses des hybrides CNT-graphène consiste à les utiliser comme électrode flexible et extensible. Les électrodes flexibles et extensibles représentée par la figure (I.10), doivent rester conductrices sous des niveaux de contrainte considérables sans modifier de manière significative leurs propriétés de transport électrique. La combinaison de nanotubes de carbone métalliques 1D et de graphène 2D est idéale pour obtenir ces propriétés; ainsi, le développement d'électrodes flexibles et extensibles à base d'hybrides CNT-graphène a été largement étudié [27].



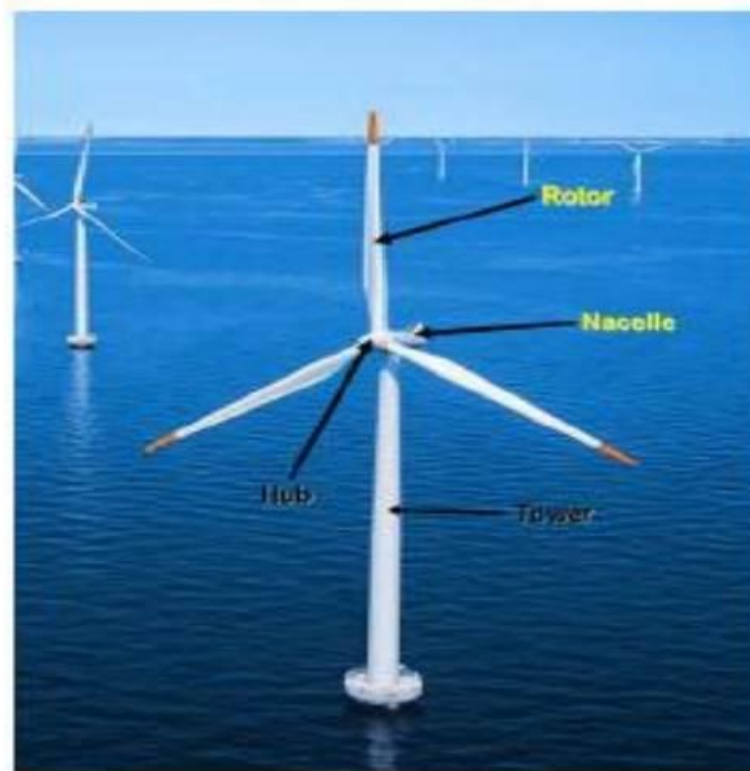
**Figure I. 10:** (1) électrode extensible, (2) électrode pliable [26].

### 2.5.3. Énergie/Supercondensateurs

Grâce à leur conductivité, leur stabilité et leur surface améliorée, les structures hybrides de nanotubes de carbone-graphène présentent un grand intérêt pour les supercondensateurs. Des matériaux hybrides ont été fabriqués avec des capacités spécifiques élevées, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives. De plus, une nouvelle technique a été mise au point pour concevoir des architectures micro-nano/mésoporeuses idéales pour les supercondensateurs en utilisant ces hybrides CNT-graphène [19].

#### 2.5.4. Energie éolienne

Actuellement, les fibres hybrides sont principalement utilisées pour la fabrication des pales, comme illustré sur la figure (I.11) [28], bien que les matrices époxy renforcées avec du basalte et d'autres fibres soient également utilisées. L'utilisation de fibres de renforcement hybrides et de matrices renforcées peut considérablement réduire les coûts de production des pales, tout en conservant les propriétés physico-mécaniques du matériau [29].



**Figure I. 11:** Système éolien Hybride [29].

#### 2.5.5. Application en télécommunications

Les câbles hybrides aériens ou souterrains représentent une solution innovante et polyvalente pour la transmission de données et de puissance dans les équipements de réseau câblé. Les câbles composites hybrides illustré sur la figure (I.12) sont indispensables pour répondre aux demandes de télécommunications, en assurant l'alimentation des éléments et des bornes du réseau de télécommunication à l'aide de paires de fils de cuivre. Auparavant, les chemins de fer utilisaient des câbles quadruples pour la communication et la transmission des signaux, mais les câbles hybrides offrent une solution plus efficace et économique [29].

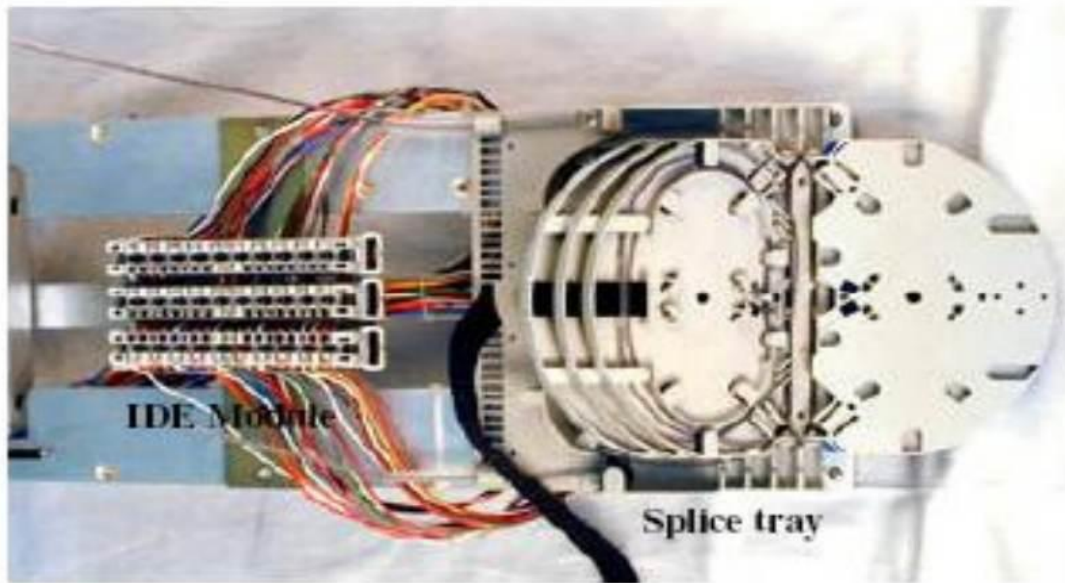


Figure I. 12: Câble composite hybride [29].

### 3. Conclusion

Différentes méthodes ont été utilisées pour produire des hybrides CNT-graphène, qui fusionnent les nanotubes de carbone et le graphène pour former une nouvelle architecture de carbone hybride  $sp^2$  2D ou 3D. Cette combinaison présente de nombreux avantages pour la recherche sur les architectures hybrides planaires du futur. Bien que la fabrication d'hybrides contrôlables reste difficile, ces matériaux ont montré des performances supérieures à celles des CNT et du graphène individuels dans de nombreuses applications pratiques et de recherche, telles que l'électrode dans les biocapteurs de glucose sans médiateur, la plate-forme de collecteur de charge, l'aide au transfert d'électrons ou encore le matériau photoactif. En bref, l'utilisation et la sensibilisation à la recherche sur l'hybride CNT-graphène continuent de se développer et d'avoir un impact sur l'électronique moderne à base de carbone.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Wypych. Handbook of fillers. 2nd ed. Toronto: ChemTec Publishing; 1999.
- [2] U. Szeluga, B. Kumanek, B. Trzebicka, Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 73; p. 204-231, 2015.
- [3] F. Hauptert, B. Wetzel, Reinforcement of thermosetting polymers by the incorporation of micro- and nanoparticles. In: K. Friedrich, S. Fakirov, Z. Zhang, editors. *Polym compos from nano- to macro-scale*. Springer Science+Business Media, Inc, p. 45-62, 2005.
- [4] S. Komarneni, Feature article. *Nanocompositesc. J Mater Chem*, Vol. 2; p. 1219, 1992.
- [5] S. R. Broadbent, J.M. Hammersley: *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Percolation processes*, Vol. 53; p. 629-645, 1957.
- [6] P. G. de Gennes: *La Recherche, La percolation: un concept unificateur*, Vol. 7; p. 919-927, 1976.
- [7] A. Celzard, *Contribution à l'étude du phénomène de percolation dans des matériaux composites à propriétés anisotropes*. Thèse présentée pour obtenir le titre de docteur de l'université Henri Poincaré, Nancy 1, Université de Lorraine, 1995.
- [8] F. LUX, Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials. *Journal of materials science*, Vol. 28; p. 285-301, 1993.
- [9] S. M. Benhamou, *Contribution à l'étude de l'efficacité d'un blindage électromagnétique multicouche à base de polymères conducteurs: cas d'une incidence oblique des ondes électromagnétiques*. Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid, 2016.
- [10] D. Li, *Synthesis, Characterization, and 3D Printing of Conductive Polyhydroxybutyrate-Graphenic Nanomaterial Composites*. For the degree of doctor of philosophy, Université of alberta, 2021.
- [11] Y. SUN, H. D. BAO, GUO, Zhao-Xia, et al. Modeling of the electrical percolation of mixed carbon fillers in polymer-based composites. *Macromolecules*, Vol. 42; p. 459-463, 2009.
- [12] M. F. Ashby, Y. J.M. Bréchet, *Designing hybrid materials*. *Acta materialia*, Vol. 51; p. 5801-5821, 2003.
- [13] M. M. Thwe, K. Liao, *Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites*. *Composites science and technology*, Vol. 63; p. 375-387, 2003.

- [14] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. Graphene-based composite materials. *Nature*, Vol. 442; p. 282-286, 2006.
- [15] K. E. Prasad, B. Das, U. Maitra, U. Ramamurty, C. N. Rao. Extraordinary synergy in the mechanical properties of polymer matrix composites reinforced with 2 nanocarbons. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 106; p. 13186-13189. 2009.
- [16] M. K. Shin, B. Lee, S. H. Kim, J. A. Lee, G. M. Spinks, S. Gambhir, G. G. Wallace, M. E. Kozlov, R. H. Baughman, S. J. Kim. Synergistic toughening of composite fibres by self-alignment of reduced graphene oxide and carbon nanotubes. *Nat. Commun*, Vol. 3; p. 650, 2012.
- [17] W. Fan, L. Zhang, T. Liu, “Graphene-Carbon Nanotube Hybrids for Energy and Environmental Applications”. *Springer Briefs in Green Chemistry for sustainability*, chap. 2, 2017.
- [18] T. K. Hong, D. W. Lee, H. J. Choi, H. S. Shin, B. S. Kim, Transparent, flexible conducting hybrid multilayer thin films of multiwalled carbon nanotubes with graphene nanosheets. *Acs Nano*, Vol. 4; p. 3861-3868, 2010.
- [19] G. Ijeomah, F. Samsuri, M. A. M. Zawawi, F. Obite, Carbon Nanotube-Graphene hybrid: Recent Synthesis Methodologies and Applications. *International Journal of Engineering Technology and Sciences*, Vol. 7; p. 72-91, 2017.
- [20] X. Zhu, G. Ning, Z. Fan, J. Gao, C. Xu, W. Qian, F. Wei, One-step synthesis of a graphene-carbon nanotube hybrid decorated by magnetic nanoparticles. *Carbon*, Vol. 50; p. 2764-2771, 2012.
- [21] W. Li, A. Dichiara, J. Bai, Carbon nanotube–graphene nanoplatelet hybrids as high-performance multifunctional reinforcements in epoxy composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 74; p. 221-227, 2013.
- [22] A. MORA, F. HAN, G. LUBINEAU, Computational modeling of electrically conductive networks formed by graphene nanoplatelet–carbon nanotube hybrid particles. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 26; p. 035010, 2018.
- [23] H. W. Koay, Ruslinda, S. S. B. Hashwan, M. F. Fatin, V. Thivina, V. S. Tony, U. Hashim, Surface morphology of reduced graphene oxide-carbon nanotubes hybrid film for bio-sensing applications. In 2016 IEEE International Conference on Semiconductor Electronics (ICSE), p. 320-323, 2016.
- [24] M. DING, Hybrid Materials Based on Carbon Nanotubes and Graphene: Synthesis, Interfacial Processes, and Applications in Chemical Sensing. Thèse de doctorat. University of Pittsburgh, 2013.

- [25] S. PYO, J. CHOI, J. KIM. Flexible, transparent, sensitive, and crosstalk-free capacitive tactile sensor array based on graphene electrodes and air dielectric. *Advanced Electronic Materials*, Vol. 4; p. 1700427, 2018.
- [26] S. PYO, Y. EUN, J. SIM. Carbon nanotube-graphene hybrids for soft electronics, sensors, and actuators. *Micro and Nano Systems Letters*, Vol. 10; p. 1-12, 2022.
- [27] J. Y. Oh, G. H. Jun, S. Jin, H. J. Ryu, S. H. Hong, Enhanced electrical networks of stretchable conductors with small fraction of carbon nanotube/graphene hybrid fillers. *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 8; p. 3319-3325, 2016.
- [28] N. M. Chikhradze, F. D. Marquis, L. A. Japaridze, G. S. Abashidze, L. M. Okujava, Polymer based composite and hybrid materials for wind power generation. In *Materials science forum* Trans Tech Publications Ltd. Vol. 654; p. 2612-2615, 2010.
- [29] M. N. GURURAJA, A N Hari RAO. A review on recent applications and future prospectus of hybrid composites. *International Journal of Soft Computing and Engineering*, Vol. 1; p. 352-355, 2012.



# *Chapitre II*

## *Modèle théorique utilisé*

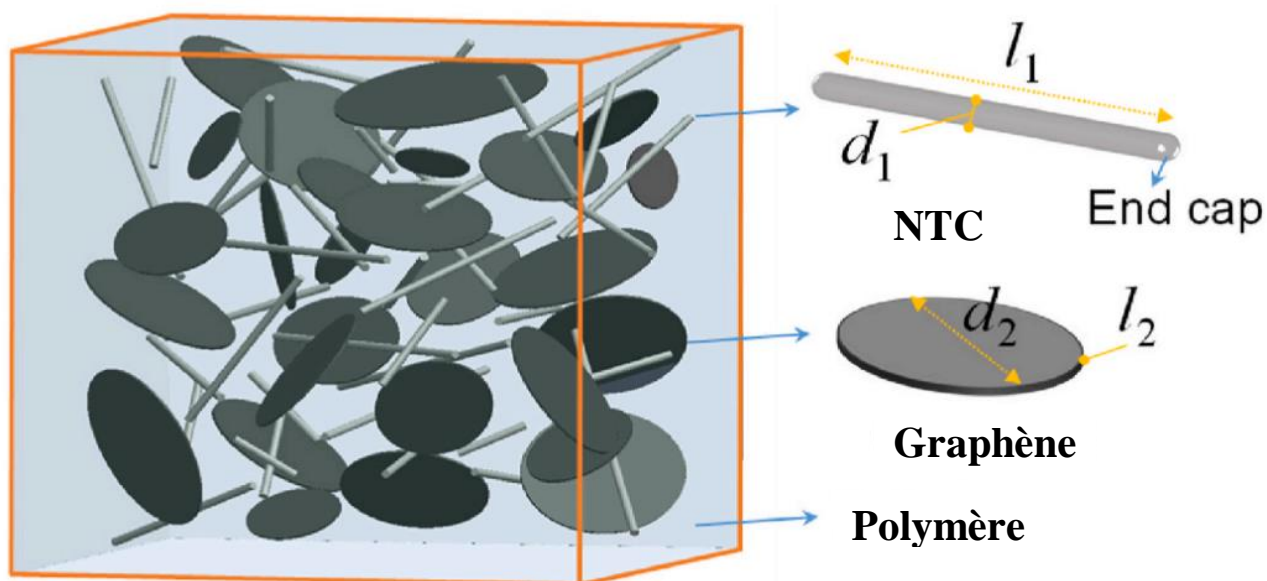
## INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons une étude sur l'effet de percolation synergique non linéaire dans les composites NTC/graphène/polymère, réalisée à travers le développement d'un modèle analytique. Tout d'abord, nous estimons le seuil de percolation des composites binaires contenant soit des nanotubes de carbone, soit du graphène, en utilisant la théorie des volumes exclus. Cette approche permet d'évaluer l'influence respective de ces deux charges conductrices sur le comportement électrique global du composite. Ensuite, notre modèle prend en compte la taille et les interactions entre charges pour prédire le seuil de percolation des composites ternaires NTC/graphène/polymère. Nous étudions également l'impact potentiel de l'effet synergique non linéaire résultant de l'utilisation conjointe de NTC et de graphène sur le seuil global de percolation dans ces composites ternaires. En effet, des études ont montré que cette synergie peut conduire à une amélioration significative des propriétés électriques par rapport aux matériaux constitués uniquement d'une seule charge conductrice. [1].

Ce modèle a pour objectif de mieux comprendre les mécanismes de conduction électrique dans les matériaux composites NTC/graphène/polymère et permet, ainsi, d'optimiser la conception de ces composites pour répondre aux besoins spécifiques de certaines applications telles que la production d'électrodes flexibles ou de capteurs haute performance [2].

## Méthodologie

Pour un système contenant des nanotubes de carbone unidimensionnels (notés par l'indice 1) et du graphène bidimensionnel (noté par l'indice 2), nous utilisons, généralement, des sphérocyindres et des disques circulaires pour représenter respectivement les nanotubes de carbone et les nanofeuilles de graphène [3, 4]. Leurs principales caractéristiques géométriques telles que la longueur ( $\ell_1$ ) et le diamètre ( $d_1$ ) des nanotubes de carbone et l'épaisseur ( $\ell_2$ ) et la taille latérale ( $d_2$ ) du graphène peuvent être correctement définies comme illustré dans la figure (II.1). Dans le présent travail, nous supposons que les charges conductrices sont dispersées de manière aléatoire et uniforme dans la matrice polymère [1].



**Figure II.1:** Schéma d'un CPCS hybride contenant des NTC 1D et des nanofeuilles de graphène 2D [1].

Nous considérons que les charges conductrices sont dispersées de manière aléatoire et homogène dans une matrice polymère. en utilisant la théorie des volumes exclus le seuil de percolation des CPCs est donné sous la forme suivante [5]:

$$\varphi_p = \frac{N_c V^f}{V_0} = \frac{\frac{V_0}{\langle V^{ex} \rangle} V^f}{V_0} = \frac{V^f}{\langle V^{ex} \rangle} \quad (\text{II. 1})$$

où  $V_0$  est l'élément de volume représenté (RVE),  $N_c$  est le nombre de charges à la percolation,  $V^f$  et  $\langle V^{ex} \rangle$  représentent respectivement le volume réel et le volume exclu moyen d'une seule charge. Le volume exclu est défini comme le volume autour d'un objet dans lequel le centre d'un autre objet similaire n'est pas autorisé à entrer si le chevauchement des deux objets doit être évité [6]. La théorie des volumes exclus fournit une approche efficace pour estimer le seuil de percolation des composites binaires avec des cylindres, des disques ou des sphères [7].

Pour les composites binaires NTC/polymère, les NTC sont supposés être des cylindres droits de longueur moyenne  $l_1$  et de diamètre  $d_1$  (rapport d'aspect  $\alpha_1 = l_1/d_1$ ), avec des

extrémités en forme d'hémisphère de diamètre  $d_1$  (figure II.1) [8, 9] . Ainsi, le volume d'un seul CNT peut être écrit comme:

$$V_1^f = \frac{\pi}{6} d_1^3 + \frac{\pi}{4} d_1^2 \ell_1 \quad (\text{II. 2})$$

En général, une feuille de graphène 2D peut être modélisée en un disque (figure II.1) de diamètre  $d_2$  et d'épaisseur  $\ell_2$  (le rapport d'aspect étant défini comme  $\alpha_2 = d_2/\ell_2$ ). Par conséquent, le volume d'une feuille de graphène 2D peut être calculé en utilisant l'expression suivante [1]:

$$V_2^f = \frac{\pi}{4} d_2^2 \ell_2 \quad (\text{II. 3})$$

Pour deux particules cylindriques minces arbitraires i et j, leur volume exclu général moyen est donné par [10]:

$$\langle V_{ij}^{ex} \rangle = \frac{\pi}{6} (d_i + d_j)^3 + \frac{\pi}{4} (d_i + d_j)^2 (\ell_i + \ell_j) + (d_i + d_j) \ell_i \ell_j \sin \theta \quad (\text{II. 4})$$

où  $\theta$  est l'angle entre les deux directions axiales des particules i et j.  $d_i$ ,  $d_j$  et  $\ell_i$ ,  $\ell_j$  sont respectivement les diamètres et les longueurs des particules i et j.

Pour une distribution aléatoire des charges, la valeur moyenne du  $\sin \theta$  est notée  $\langle \sin \theta \rangle$ , et peut être calculée comme [1]:

$$\langle \sin \theta \rangle = \int_0^\pi f(\theta) \cdot \sin \theta d\theta \quad (\text{II. 5})$$

Sachant que l'angle solide  $\Omega = 4\pi \sin^2(\theta/2)$ , la fonction de distribution de densité de probabilité pour  $\theta$ ,  $f(\theta) = (1/4\pi)d\Omega/d\theta$ , pourrait être exprimée comme [9]:

$$f(\theta) = 0.5 \cdot \sin \theta \quad (\text{II. 6})$$

Ainsi, la valeur moyenne du  $\sin\theta$  pour les charges distribuées de manière aléatoire est donnée par [1]:

$$\langle \sin \theta \rangle = \int_0^{\pi} 0.5 \cdot \sin^2 \theta \, d\theta \quad (\text{II. 7})$$

$$\langle \sin \theta \rangle = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \frac{1}{2} (1 - \cos 2\theta) d\theta \quad (\text{II. 8})$$

$$\langle \sin \theta \rangle = \frac{1}{4} \left[ \theta - \frac{1}{2} \sin 2\theta \right]_0^{\pi} \quad (\text{II. 9})$$

$$\langle \sin \theta \rangle = \pi/4 \quad (\text{II. 10})$$

La substitution de l'équation (II.10) dans (II.4), donne le volume exclu moyen d'un composite isotrope contenant des particules cylindriques (telles que les NTC) [1]:

$$\langle V_{ij}^{ex} \rangle = \frac{\pi}{6} (d_i + d_j)^3 + \frac{\pi}{4} (d_i + d_j)^2 (\ell_i + \ell_j) + \frac{\pi}{4} (d_i + d_j) \ell_i \ell_j \quad (\text{II. 11})$$

Par conséquent, en supposant que les particules i et j ont la même forme, l'équation (II.11) peut être utilisé pour déterminer le volume exclu moyen des NTCs dans le CPC par [1]:

$$\langle V_i^{ex} \rangle = \frac{\pi}{6} (2d_i)^3 + \frac{\pi}{4} (2d_i)^2 (2\ell_i) + \frac{\pi}{4} (2d_i) \ell_i^2 \quad (\text{II. 12})$$

$$\langle V_i^{ex} \rangle = \frac{4}{3} \pi d_i^3 + 2\pi d_i^2 \ell_i + \frac{\pi}{2} d_i \ell_i^2 \quad (\text{II. 13})$$

$$\langle V_1^{ex} \rangle = \frac{4}{3} \pi d_1^3 + 2\pi d_1^2 \ell_1 + \frac{\pi}{2} d_1 \ell_1^2 \quad (\text{II. 14})$$

Par la suite, le seuil de percolation correspondant pour les composites NTC/polymère peut être calculé comme suit [1]:

$$\varphi_1 = \frac{V_1^f}{\langle V_1^{ex} \rangle} = \frac{\frac{\pi}{4} d_1^2 \ell_1}{\frac{4}{3} \pi d_1^3 + 4\pi d_1^2 \ell_1 + \frac{\pi}{2} d_1 \ell_1^2} \quad (\text{II. 15})$$

La formule suivante donne le volume exclu des disques minces dispersés aléatoirement dans une matrice polymère, telle qu'étudiée par Charlaix et al. [11]:

$$\langle V_2^{ex} \rangle = \frac{\pi d_2^3}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^2 \beta d\beta \quad (\text{II. 16})$$

$$\langle V_2^{ex} \rangle = \frac{\pi d_2^3}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{2} (1 - \cos 2\beta) d\beta \quad (\text{II. 17})$$

$$\langle V_2^{ex} \rangle = \frac{\pi d_2^3}{4} \left[ \beta - \frac{1}{2} \sin 2\beta \right]_0^{\frac{\pi}{2}} \quad (\text{II. 18})$$

$$\langle V_2^{ex} \rangle = \frac{\pi^2 d_2^3}{8} \quad (\text{II. 19})$$

où  $\beta$  représente l'angle plan entre deux disques.

De plus, et en raison de l'effet de chevauchement des nanofeuilles de graphène, la taille latérale effective des nanofeuilles de graphène est modifiée. Pour tenir compte de l'effet de chevauchement des nanofeuilles de graphène, la distance moyenne entre les centres de deux disques est définie comme suit [1]:

$$\langle D \rangle = \frac{\int_{x_1}^{x_2} x dx}{|x_2 - x_1|} \quad (\text{II. 20})$$

où  $x$  est la distance centrale entre deux particules,  $x_1$  et  $x_2$  sont respectivement les positions centrales des deux particules lorsqu'elles sont entièrement superposées et juste contactées (deux cas extrêmes).

Si deux particules ont la même taille, alors la distance entre leurs centres lorsqu'elles se chevauchent complètement et viennent d'être en contact est égale au diamètre de l'une des particules. Par conséquent:

$$|x_2 - x_1| = d_2 \quad (\text{II. 21})$$

Nous supposons que les nano-feuilles de graphène ont la même taille, qu'elles sont uniformément réparties dans la matrice et qu'elles sont parfaitement liées au polymère. La

distance séparant les deux centres des nano-feuilles du graphène adjacentes s'exprime par l'équation (II.22):

$$d'_2 = \frac{d_2}{2} + \frac{D}{2} = \frac{d_2}{2} + \frac{\int_0^{d_2} x dx}{2d_2} \quad (\text{II. 22})$$

$$\int_0^{d_2} x dx = \left[ \frac{x^2}{2} \right]_0^{d_2} = \frac{d_2^2}{2} \quad (\text{II. 23})$$

$$d'_2 = \frac{d_2}{2} + \frac{D}{2} = \frac{d_2}{2} + \frac{d_2^2}{4d_2} = \frac{3}{4}d_2 \quad (\text{II. 24})$$

En substituant le diamètre modifié du graphène dans l'équation (II.19), le volume exclu modifié de graphène est alors exprimé comme [1]:

$$\langle V_2^{ex} \rangle = \frac{\pi^2 d_2'^3}{8} \quad (\text{II. 25})$$

$$\langle V_2^{ex} \rangle = \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{3}{4} d_2 \right)^3 \quad (\text{II. 26})$$

$$\langle V_2^{ex} \rangle = \frac{27\pi^2 d_2^3}{512} \quad (\text{II. 27})$$

Par la suite, l'expression du seuil de percolation pour les composites graphène/polymère est donné par [1]:

$$\varphi_2 = \frac{V_2^f}{\langle V_2^{ex} \rangle} = \frac{128\ell_2}{27\pi d_2} \quad (\text{II. 28})$$

$\langle V_1^{ex} \rangle$  et  $\langle V_2^{ex} \rangle$  sont respectivement les volumes exclus, des NTCs et du graphène. En raison de leurs possibilité d'interagir, le volume exclu mutuel entre les deux types de charges (NTC et graphène) doit être considéré. Pour deux charges convexes avec une distribution d'orientation isotrope, ce volume s'exprime comme suit [1]:

$$\langle V_{12}^{ex} \rangle = V_1^f + V_2^f + S_1 R_2 + S_2 R_1 \quad (\text{II. 29})$$

où  $S_1$  et  $S_2$  sont les aires de surface, et  $R_1$  et  $R_2$  sont respectivement les rayons de courbure moyens de surface, du sphérocyindre et du disque circulaire. Les surfaces du sphérocyindre ( $S_1$ ) et du disque circulaire ( $S_2$ ) sont données par [12]:

$$\begin{cases} S_1 = 2\pi d_1(2d_1 + \ell_1) & \text{(II. 30a)} \\ S_2 = 2\pi d_2^2 & \text{(II. 30b)} \end{cases}$$

Les rayons de courbure moyens des objets sphéro-cylindre ( $R_1$ ) et disque circulaire ( $R_2$ ) sont calculés en utilisant [1]:

$$\begin{cases} R_1 = \frac{\pi d_1 + \ell_1}{4} & \text{(II. 31a)} \\ R_2 = \frac{\pi d_2}{4} & \text{(II. 31b)} \end{cases}$$

En substituant les équations (II. 2), (II. 3), (II. 30a) et (II. 30b), (II. 31a), (II. 31b) dans l'équation. (II. 30), le volume exclu des deux charges dures NTC et graphène peut être calculé à l'aide de l'équation suivante:

$$\langle V_{12}^{ex} \rangle = \frac{\pi}{6} d_1^3 + \frac{\pi}{4} d_1^2 \ell_1 + \frac{\pi}{4} d_2^2 \ell_2 + \pi^2 d_1^2 d_2 + \frac{\pi^2}{2} d_1 \ell_1 d_2 + \frac{\pi^2}{2} d_2^2 d_1 + \frac{\pi^2}{2} d_2^2 \ell_1 \quad \text{(II. 32)}$$

Pour les CPC ternaires contenant des NTC et des nanofeuillets de graphène, la probabilité d'intersection entre les deux charges peut être définie comme [1]:

$$\begin{cases} p_{11} = \frac{\langle V_1^{ex} \rangle}{V_0} \\ p_{12} = p_{21} = \frac{\langle V_{12}^{ex} \rangle}{V_0} \\ p_{22} = \frac{\langle V_2^{ex} \rangle}{V_0} \end{cases} \quad \text{(II. 33)}$$

où  $p_{12} = p_{21}$  est la probabilité d'intersection entre les NTC et le graphène,  $p_{11}$  et  $p_{22}$  représentent les probabilités d'intersection, respectivement, des NTCs et des nanofeuillets de graphène.

Pour tout type de charges (NTC ou graphène), le nombre moyen d'intersections peut être calculé par [1]:

$$\begin{cases} N_{1-int} = p_{11}N_1 + p_{12}N_2 \\ N_{2-int} = p_{21}N_1 + p_{22}N_2 \end{cases} \quad \text{(II. 34)}$$

où  $N_1$  et  $N_2$  sont respectivement les nombres, de NTC et de graphène.

Le nombre total d'intersections est donné par:

$$N_{tot} = N_1 N_{1-int} + N_2 N_{2-int} \quad \text{(II. 35)}$$



Supposons que les deux charges différentes du composite aient une possibilité d'interaction égale entre elles ( $p_{12} = p_{21}$ ), ainsi, en substituant l'équation. (II. 34) dans (II. 35), le nombre total d'intersections s'écrit:

$$N_{tot} = p_{11}N_1^2 + 2p_{12}N_1N_2 + p_{22}N_2^2 \quad (\text{II. 36})$$

Par conséquent, la densité numérique du nombre total d'intersections dans le RVE est donnée par [1]:

$$n_{tot} = \frac{N_{tot}}{V_0} = \frac{p_{11}N_1^2 + 2p_{12}N_1N_2 + p_{22}N_2^2}{V_0} \quad (\text{II. 37})$$

L'utilisation des expressions (II. 33), (II. 36) dans (II. 37) donne:

$$n_{tot} = \frac{\langle V_1^{ex} \rangle N_1^2}{V_0} + 2 \frac{\langle V_{12}^{ex} \rangle N_1 N_2}{V_0} + \frac{\langle V_2^{ex} \rangle N_2^2}{V_0} \quad (\text{II. 38})$$

$$n_{tot} = \frac{\langle V_1^{ex} \rangle N_1^2 + 2\langle V_{12}^{ex} \rangle N_1 N_2 + \langle V_2^{ex} \rangle N_2^2}{V_0^2} \quad (\text{II. 39})$$

$$n_{tot} = \langle V_1^{ex} \rangle n_1^2 + 2\langle V_{12}^{ex} \rangle n_1 n_2 + \langle V_2^{ex} \rangle n_2^2 \quad (\text{II. 40})$$

où  $n_1 = \frac{N_1}{V_0}$  et  $n_2 = \frac{N_2}{V_0}$  sont respectivement la densité numérique, des NTC et graphène dans le RVE.

Le nombre d'intersection moyen  $\langle N \rangle$  est donné par:

$$\langle N \rangle = \frac{n_{tot}}{n_1 + n_2} = \frac{\langle V_1^{ex} \rangle n_1^2 + 2\langle V_{12}^{ex} \rangle n_1 n_2 + \langle V_2^{ex} \rangle n_2^2}{n_1 + n_2} \quad (\text{II. 41})$$

Les fractions volumiques des NTC 1D et du graphène 2D sont respectivement notées par  $\phi_1$  et  $\phi_2$ . Le nombre de particules dans une unité de volume (ou la densité numérique) pour un système ternaire à la percolation, s'exprime comme suit [1]:

$$\begin{cases} n_1 = \frac{\phi_1}{V_1^f} \\ n_2 = \frac{\phi_2}{V_2^f} \end{cases} \quad (\text{II. 42})$$

Lorsque la percolation se produit, le nombre d'intersection moyen  $\langle N \rangle$  est égal à 1. Ainsi, la substitution des expressions (II.41), (II.15) et (II.28) dans l'équation. (II.40), donne la relation des fractions volumiques de charge au seuil de percolation pour un système ternaire:

$$\langle N \rangle = \frac{n_{tot}}{n_1 + n_2} = \frac{\langle V_1^{ex} \rangle n_1^2 + 2\langle V_{12}^{ex} \rangle n_1 n_2 + \langle V_2^{ex} \rangle n_2^2}{n_1 + n_2} = 1 \quad (\text{II.43})$$

$$\frac{\phi_1^2}{\varphi_1} + a \frac{\phi_1 \phi_2}{\varphi_2} + b \frac{\phi_2^2}{\varphi_2} = \phi_1 + b\phi_2 \quad (\text{II.44})$$

où

$$a = 2 \frac{\langle V_{12}^{ex} \rangle}{\langle V_2^{ex} \rangle}$$

$$b = \frac{V_1^f}{V_2^f}$$

Le terme de couplage  $a \frac{\phi_1 \phi_2}{\varphi_2}$  reflète l'effet synergique des deux types de charges dans les CPC ternaires.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Z. H. TANG, D. Y. WANG, Y. Q. LI, P. Huang . Modeling Synergistic electrical percolation effect of carbon nanotube/graphene/polymer composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 225; p. 109496, 2022.
- [2] W. LIU, M. S. SONG, B. KONG, Y. CUI. Flexible and stretchable energy storage: recent advances and future perspectives. *Advanced materials*, Vol. 29; p. 1603436, 2017.
- [3] Z. H. Tang, Y. Q. Li, P. Huang, Y. Q. Fu, N. Hu, S. Y. Fu, A new analytical model for predicting the electrical conductivity of carbon nanotube nanocomposites, *Compos. Commun.* Vol 23; p. 100577, 2021.
- [4] O. Maxian, D. Pedrazzoli, I. Manas-Zloczower, *Mater.* Modeling the electrical percolation behavior of hybrid nanocomposites based on carbon nanotubes and graphene nanoplatelets, *Res. Express*, Vol. 2; p. 095013, 2015.
- [5] Y. Sun, H.D. Bao, Z. X. Guo, J. Yu, Modeling of the electrical percolation of mixed carbon fillers in polymer-based composites, *Macromolecules*, Vol. 42; p. 459-463, 2009.
- [6] L. Berhan, A.M. Sastry, Modeling percolation in high-aspect-ratio fiber systems. I. Soft-core versus hard-core models, *Phys. Rev.* Vol. 75; p. 041120, 2007.
- [7] W. Xu, P. Lan, Y. Jiang, D. Lei, H. Yang, Insights into excluded volume and percolation of soft interphase and conductivity of carbon fibrous composites with core-shell networks, *Carbon*, Vol. 161; p. 392-402, 2020.
- [8] C. Fang, J. Zhang, X. Chen, G. J. Weng, A Monte Carlo model with equipotential approximation and tunneling resistance for the electrical conductivity of carbon nanotube polymer composites, *Carbon*, Vol. 146; p. 125-138, 2019.
- [9] M. Grujicic, G. Cao, W. N. Roy, A computational analysis of the percolation threshold and the electrical conductivity of carbon nanotubes filled polymeric materials, *J. Mater. Sci.* Vol. 39; p. 4441-4449, 2004.
- [10] Y. Chen, F. Pan, S. Wang, B. Liu, J. Zhang, Theoretical estimation on the percolation threshold for polymer matrix composites with hybrid fillers, *Compos. Struct.* Vol. 124; p. 292-299, 2015.
- [11] E. Charlaix, E. Guyon, N. Rivier, A criterion for percolation threshold in a random array of plates, *Solid State Commun.* Vol. 50; p. 999, 1984.
- [12] S. Torquato, Y. Jiao, Effect of dimensionality on the percolation threshold of overlapping nonspherical hyperparticles, *Phys. Rev.* Vol. 87; p. 022111, 2013.

# *Chapitre III*

## *Résultats et discussions*

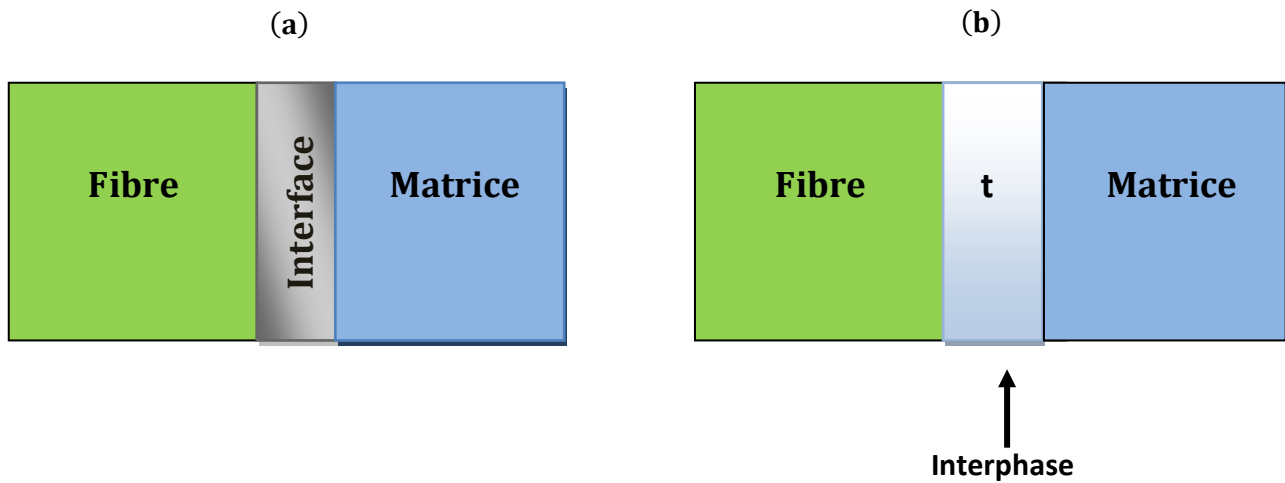
## INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous étudierons l'impact des différents facteurs sur la percolation électrique synergique du composite polymère/NTCs/GNPS. Plus précisément, nous examinerons les effets du rapport d'aspect et nous le comparons avec le modèle linéaire de Sun et al., de l'interphase du nanotube de carbone ( $t$ ), de l'ondulation du nanotube de carbone ( $U$ ), ainsi que de la distance interparticulaire du graphène ( $D_{ip}$ ). Nous allons améliorer le modèle théorique proposé par Zhen-Hua Tang et al. décrivant la relation entre les fractions volumiques de charge et le seuil de percolation pour un système ternaire. Cette amélioration consistera à intégrer les effets de l'interphase du nanotube de carbone ( $t$ ), de l'ondulation du nanotube de carbone ( $U$ ), ainsi que de la distance interparticulaire du graphène ( $D_{ip}$ ) dans le modèle. Cette nouvelle version du modèle nous permettra de mieux comprendre l'influence de ces facteurs sur la conductivité électrique du composite polymère/NTCs/GNPS et de prédire plus précisément les performances électriques du composite pour différentes valeurs de ces variables.

### 1. Modification du modèle utilisé

#### 1.1. Interface et interphase

L'interface d'un composite est définie comme la surface qui sépare la phase de matrice de la phase de renforcement comme indiqué sur la figure (III. 1a). Cependant, cette définition suppose que le passage d'une étape à l'autre est instantané, ce qui n'est pas le cas. La littérature actuelle définit plutôt la région limite entre les fibres et la matrice comme ayant une épaisseur non négligeable [1]. Cette zone de transition, appelée interphase, est caractérisée par des changements de composition, de structure et de propriétés, et joue un rôle crucial dans le transfert de charge entre la matrice et le renfort comme le montre la figure (III. 1b). Puisque l'interface se forme au cours du processus de fabrication du composite, il est essentiel de maîtriser ce processus afin de minimiser les paramètres pouvant affecter la composition de l'interface, tels que la contamination de surface, les phénomènes de diffusion, les gradients thermiques, etc. [2].



**Figure III.1:** (a) Schéma du concept d'interface dans les nanocomposites et (b) Interphase formée à l'intérieur du nanocomposite [3].

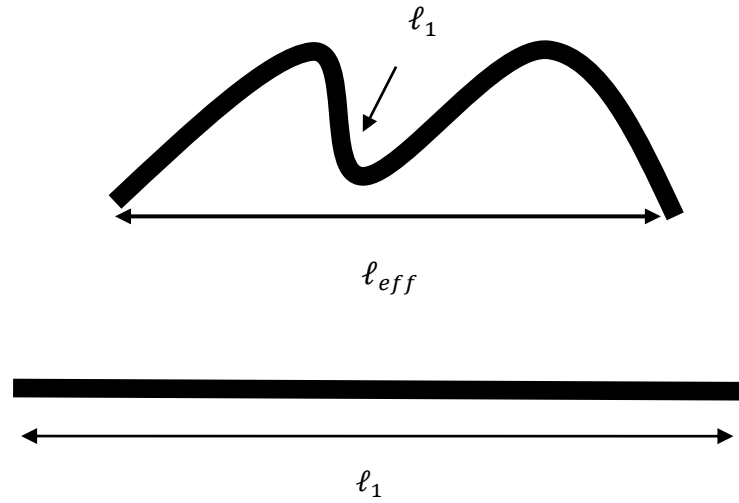
La couverture de la région interfaciale des nanoparticules et les ondulations des nanotubes de carbone n'entraînent aucune modification du volume des nanoparticules ( $V$ ). Lorsque l'épaisseur d'interphase dans un nanocomposite est prise en compte, le volume exclu, est décrit par [4]:

$$V_1^{ex} = \frac{4\pi}{3} (d_1 + t)^3 \left( 1 + \frac{3}{2} \left( \frac{\ell_1}{d_1 + t} \right) + \frac{3}{8} \left( \frac{\ell_1}{d_1 + t} \right)^2 \right) \quad (\text{III. 1})$$

où  $t$  représente l'épaisseur de l'interphase.

## 1.2. Ondulation du nanotube de carbone

Comme le montre la figure (III.2), les nanotubes de carbone longs présents dans les nanocomposites polymères sont généralement ondulés. Pour tenir compte de cette ondulation, nous définissons la longueur équivalente ou effective du nanotube plié  $\ell_{eff}$  [5].



**Figure III. 2:** Nanotubes de carbone (NTC) ondulés et droits [5].

La longueur effective ( $l_{eff}$ ) du nanotube peut être déduite à partir du paramètre d'ondulation  $U$ , comme indiqué dans la référence [5]:

$$U = \frac{l_1}{l_{eff}} \quad (\text{III. 2})$$

Par conséquent, la longueur  $l_1$  est substituée par la longueur effective du nanotube  $l_{eff} = \frac{l_1}{U}$ , ainsi, l'équation (III. 1), exprimant le volume exclu du nanotube, s'écrit [4]:

$$V_1^{ex} = \frac{4\pi}{3} (d_1 + t)^3 \left( 1 + \frac{3}{2} \left( \frac{\frac{l_1}{U}}{d_1 + t} \right) + \frac{3}{8} \left( \frac{\frac{l_1}{U}}{d_1 + t} \right)^2 \right) \quad (\text{III. 3})$$

En tenant compte des effets de l'interphase et de l'ondulation le seuil de percolation de nanotube, devient alors [4]:

$$\varphi_1 = \frac{\frac{\pi}{6} d_1^3 + \frac{\pi}{4} d_1^2 l_1}{\frac{4\pi}{3} (d_1 + t)^3 \left( 1 + \frac{3}{2} \left( \frac{\frac{l_1}{U}}{d_1 + t} \right) + \frac{3}{8} \left( \frac{\frac{l_1}{U}}{d_1 + t} \right)^2 \right)} \quad (\text{III. 4})$$

Par ailleurs, en tenant compte de l'ondulation et de l'épaisseur d'interphase, la surface  $S_1$  et le rayon de courbure moyen  $R_1$ , donnés respectivement par les expressions (II.30a) et (II.31a), deviennent:

$$S_1 = 2\pi(d_1 + t) \left( 2(d_1 + t) + \frac{\ell_1}{U} \right) \quad (\text{III. 5})$$

$$R_1 = \frac{\pi(d_1 + t) + \frac{\ell_1}{U}}{4} \quad (\text{III. 6})$$

### 1.3. Distance interparticulaire moyenne ( $D_{ip}$ )

Nous supposons que les nanofeuilles de graphène ont la même taille, sont uniformément réparties dans la matrice et sont parfaitement liées au polymère. La distance séparant les deux centres des nanofeuilles de graphène adjacentes s'exprime par [6]:

$$d'_2 = \frac{d_2}{2} + \frac{D_{ip}}{2} \quad (\text{III. 7})$$

Le volume exclu du graphène, donné par la relation (II.19), s'exprime alors [6]:

$$V_2^{ex} = \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{d_2}{2} + \frac{D_{ip}}{2} \right)^3 \quad (\text{III. 8})$$

Le seuil de percolation des nanofeuilles de graphène, donné par l'expression (II.28), devient donc:

$$\varphi_2 = \frac{\frac{\pi}{4} d_2^2 \ell_2}{\frac{\pi^2}{8} \left( \frac{d_2}{2} + \frac{D_{ip}}{2} \right)^3} \quad (\text{III. 9})$$

Par ailleurs, en tenant compte de la distance interparticulaire  $D_{ip}$ , la surface  $S_2$  et le rayon de courbure moyen  $R_2$  donnés, respectivement par les expressions (II.30b) et (II.31b) deviennent [6]:

$$S_2 = 2\pi \left( \frac{d_2}{2} + \frac{D_{ip}}{2} \right)^2 \quad (\text{III. 10})$$

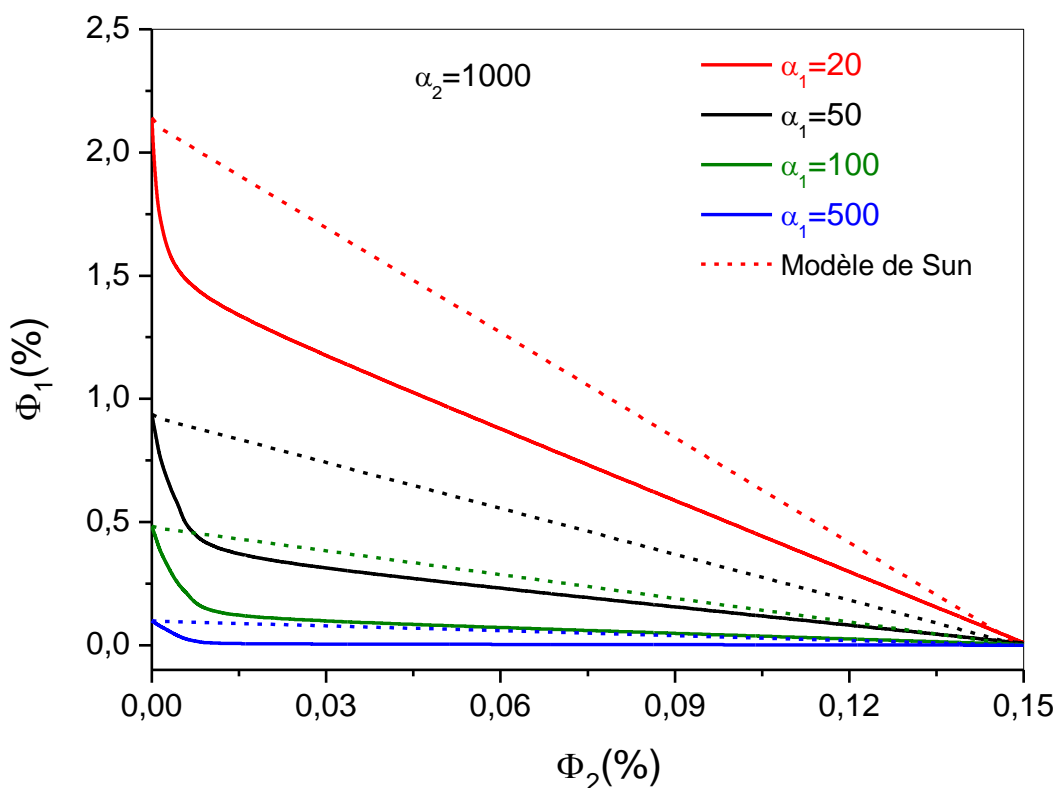
$$R_2 = \frac{\pi}{4} \left( \frac{d_2}{2} + \frac{D_{ip}}{2} \right) \quad (\text{III. 11})$$



## 2. Etude de seuil de percolation synergique

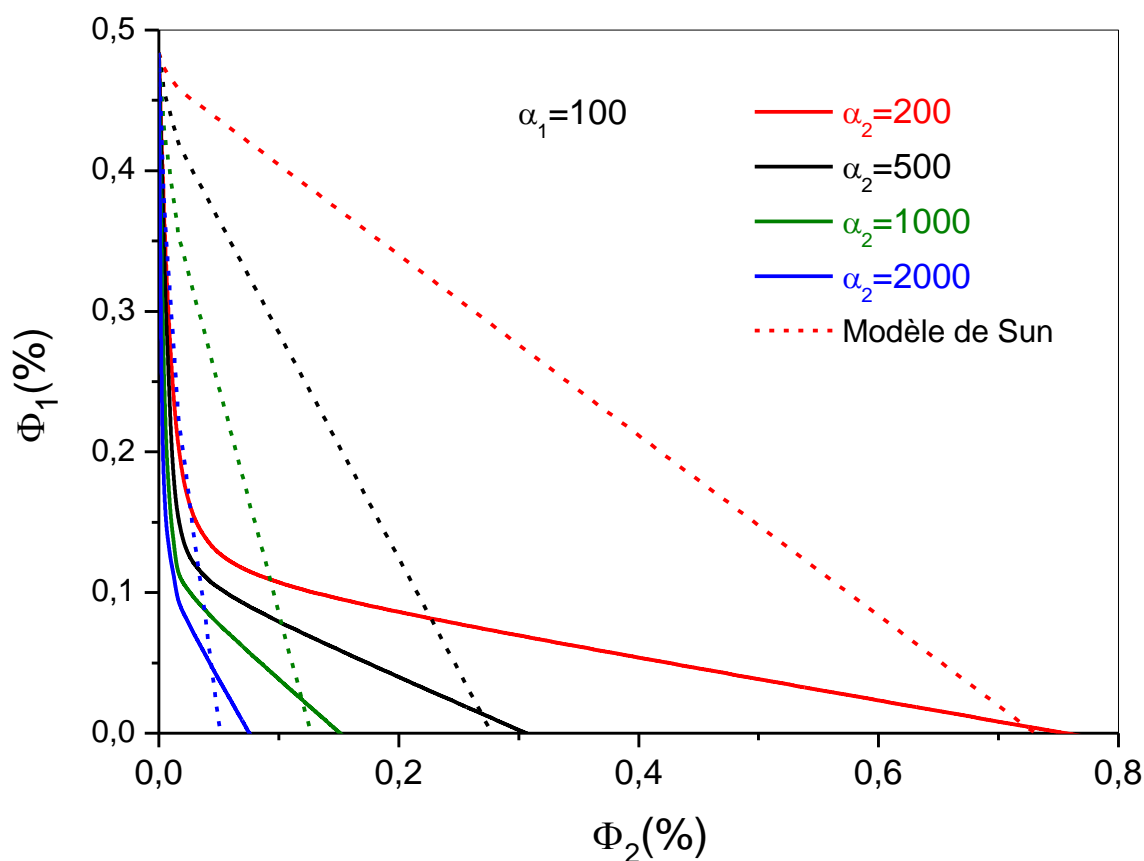
### 2.1. Effet du rapport d'aspect

La figure (III.3) décrit la dépendance entre le seuil de percolation des nanotubes de carbone (NTC) ( $\Phi_1$ ) et le seuil de percolation du graphène ( $\Phi_2$ ) en cas des composites ternaires pour différents rapports d'aspect des NTCs lorsque la percolation se produit. La figure présente une comparaison entre le modèle actuel et le modèle linéaire proposé par Sun et al. Le modèle utilisé dans ce travail permet de caractériser l'effet de percolation synergique non linéaire, et les prédictions obtenues révèlent une nette disparité par rapport aux résultats du modèle linéaire. Nous observons une diminution proportionnelle du seuil de percolation avec l'augmentation du rapport d'aspect des nanotubes de carbone (NTC). Cette observation s'explique par le fait que les NTC présentant des rapports d'aspect plus élevés ont des dimensions plus allongées par rapport à leur diamètre. Par conséquent, ces nanotubes possèdent une surface de contact plus importante avec la matrice polymère. Cette configuration favorise ainsi un transfert plus efficace des charges électriques des nanotubes de carbone vers la matrice polymère.



**Figure III.3:** Dépendance entre le seuil de percolation des nanotubes de carbone et le seuil de percolation du graphène pour différents rapports d'aspect de NTC.

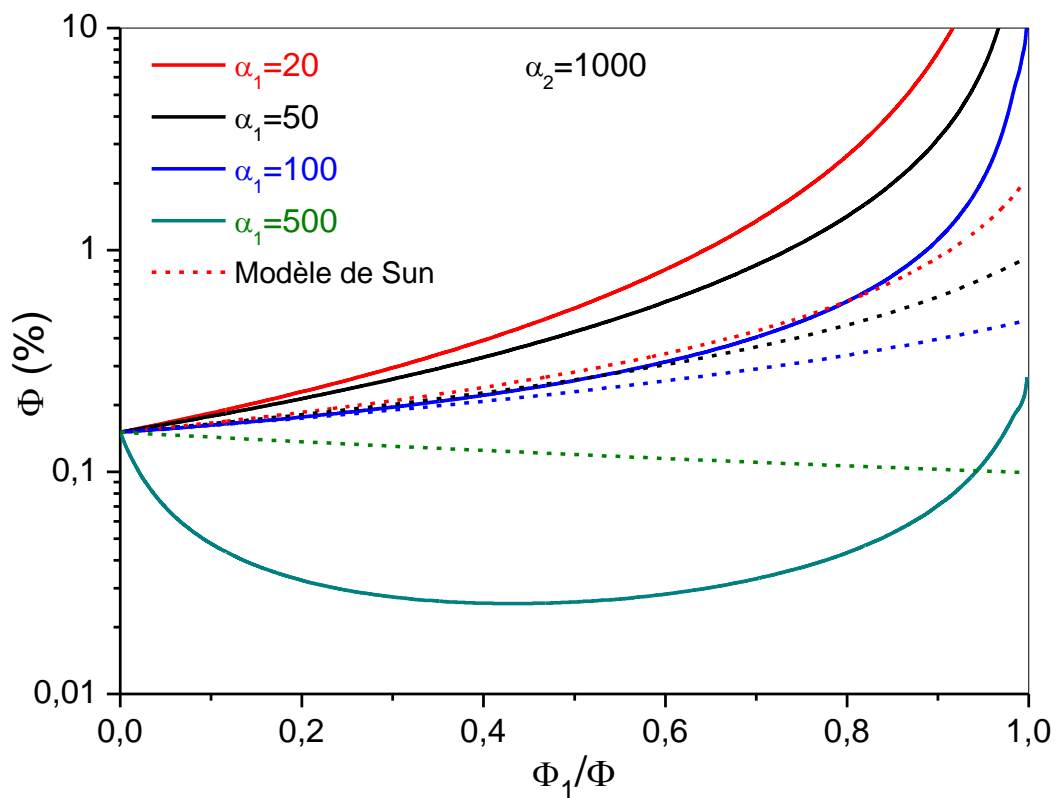
La figure (III.4) montre la dépendance du seuil de percolation des nanotubes de carbone (NTC) ( $\Phi_1$ ) en fonction de celui du graphène ( $\Phi_2$ ) pour des composites ternaires et pour différents rapports d'aspect du graphène. Les courbes représentant le modèle de Sun et al. sont, également, indiquées par des lignes pointillées dans cette figure. Analyse de cette figure révèle une diminution rapide du seuil de percolation des nanotubes de carbone (NTCs) lors de l'incorporation de nanofeuillets de graphène, ce qui témoigne d'un effet de percolation synergique non linéaire. Cela confirme l'importance de prendre en considération le rapport d'aspect des NTCs et du graphène dans la conception des composites polymères conducteurs (CPC) hybrides afin d'obtenir un seuil de percolation bas et d'exploiter pleinement l'effet synergique entre ces matériaux.



**Figure III.4:** Variation du seuil de percolation des nanotubes de carbone en fonction du seuil de percolation du graphène pour différents rapports d'aspect du graphène.

La figure (III.5) illustre la corrélation entre le seuil de percolation total des charges hybrides dans les composites contenant à la fois des nanotubes de carbone (NTC) et des nanofeuillets de graphène ( $\Phi$ ) et le rapport ( $\frac{\Phi_1}{\Phi}$ ) pour différents rapports d'aspect des NTCs. Le

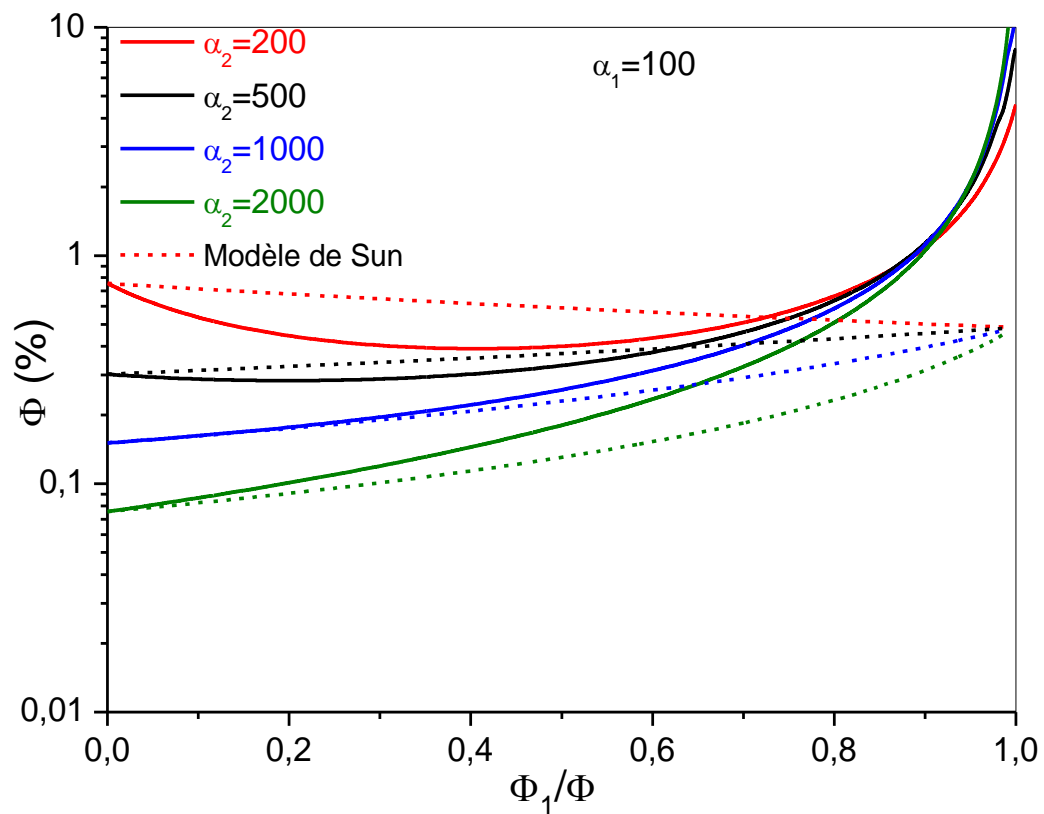
seuil de percolation total est déterminé en calculant la somme des seuils de percolation ( $\phi_1$ ) et ( $\phi_2$ ). Le modèle de Sun et al est également représenté par des lignes pointillées dans la figure. Nous remarquons que le seuil de percolation totale des charges hybrides ( $\phi$ ), qui correspond à un effet de percolation synergique non linéaire, présente une variation complexe. Il diminue initialement de ( $\phi_2$ ) à  $\phi_{min}$ , puis augmente à nouveau à ( $\phi_1$ ) lorsque le rapport ( $\frac{\phi_1}{\phi}$ ) évolue de 0 à 1. Le point de synergie le plus fort, représenté par  $\phi_{min}$ , est atteint lorsque le rapport d'aspect des NTC est d'environ 500. Cela indique que la combinaison optimale des NTC et du graphène dans les composites se produit lorsque les NTC ont un rapport d'aspect élevé. Cette observation peut s'expliquer par le fait que les NTC avec un rapport d'aspect élevé offrent une plus grande surface de contact avec le graphène, favorisant ainsi un transfert plus efficace des charges électriques entre les deux matériaux.



**Figure III.5:** Corrélation entre le seuil de percolation total des charges hybrides  $\phi$  et le rapport  $\frac{\phi_1}{\phi}$  pour différents rapports d'aspect des NTCs.

La figure (III.6) montre la corrélation entre le seuil de percolation total des charges hybrides ( $\phi$ ) et le rapport ( $\frac{\phi_1}{\phi}$ ) entre le seuil de percolation des nanotubes de carbone (NTC) et

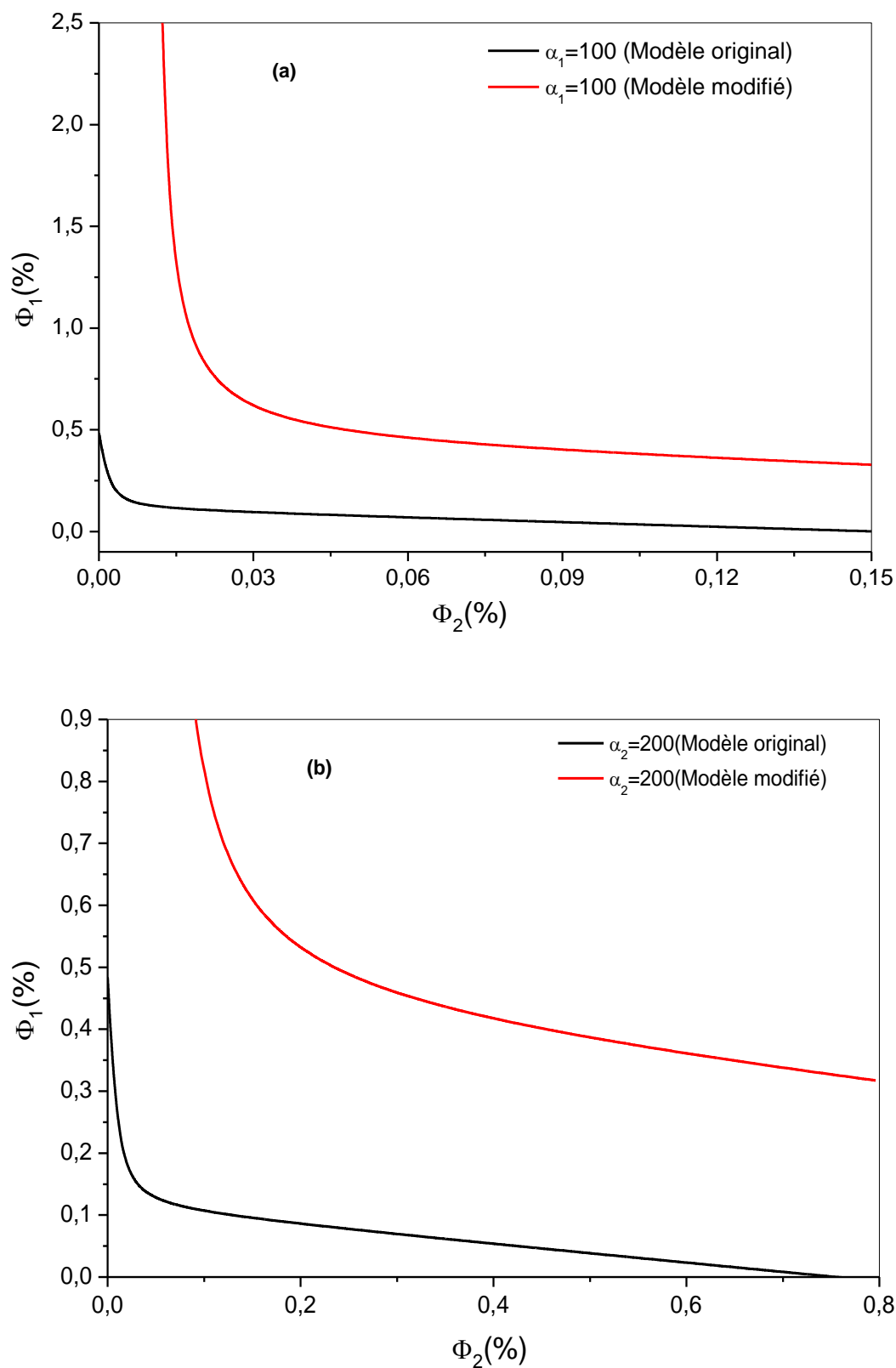
le seuil de percolation total des charges hybrides, pour différents rapports d'aspect du graphène. Nous constatons que l'augmentation du rapport d'aspect du graphène dans le composite ternaire conduit à un seuil de percolation total ( $\Phi$ ) plus faible, avec un point de synergie le plus fort ( $\Phi_{min}$ ) atteint lorsque  $\Phi = \Phi_{min}$ . Cela indique qu'il est préférable d'utiliser des nanofeuilles de graphène ayant un rapport d'aspect plus élevé par rapport aux nanotubes de carbone pour obtenir un effet synergique plus prononcé. Cette observation suggère que le rapport d'aspect du graphène joue un rôle crucial dans l'amélioration de l'effet synergique des charges hybrides, en favorisant une meilleure interaction avec les nanotubes de carbone.



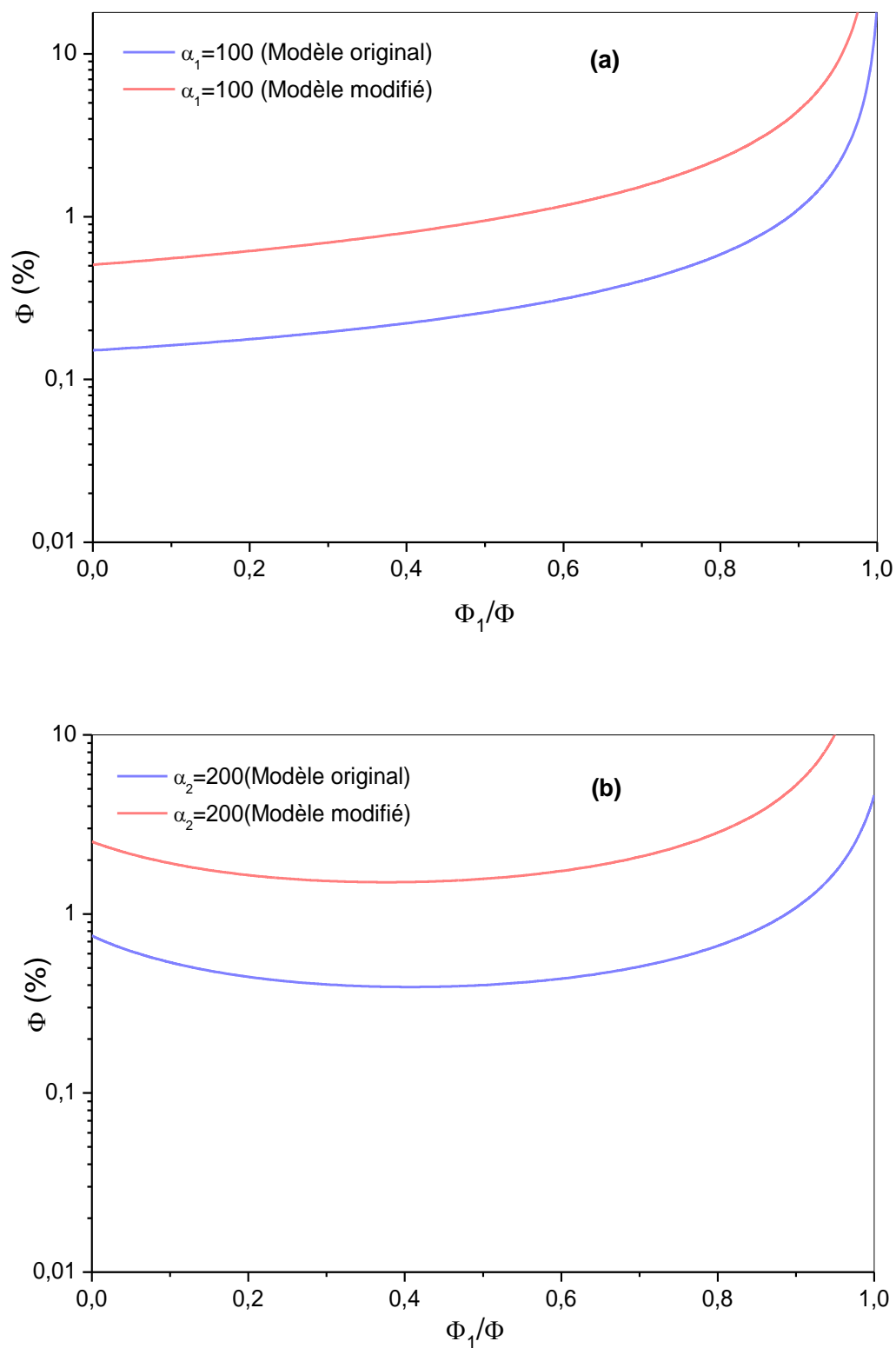
**Figure III.6:** Corrélation entre le seuil de percolation total des charges hybrides  $\Phi$  et le rapport  $\frac{\Phi_1}{\Phi}$  pour différents rapports d'aspect du graphène.

## 2.2. Comparaison entre le modèle modifié et le modèle original

Afin d'évaluer les influences de l'interphase du nanotube de carbone ( $t$ ), de l'ondulation du nanotube de carbone ( $U$ ) et de la distance interparticulaire du graphène ( $D_{ip}$ ) sur le comportement synergique du seuil de percolation, nous avons tracé sur la figure (III.7) la variation du seuil de percolation des nanotubes de carbone (NTC) ( $\phi_1$ ) en fonction de celui du graphène ( $\phi_2$ ). Nous avons considéré les valeurs suivantes:  $D_{ip} = 4 \text{ nm}$  [7],  $U = 1.2$  [8] et  $t = 7 \text{ nm}$  [9]. Les résultats de prédiction se révèlent nettement supérieurs à ceux du modèle original de Zhen-Hua Tang et al., indiquant ainsi un impact substantiel de ces trois paramètres sur les seuils et sur le comportement synergique de la percolation. Par ailleurs, la figure (III.8) représente les résultats de prévision du seuil de percolation total des charges hybrides ( $\phi$ ) et le rapport ( $\frac{\phi_1}{\phi}$ ). Nous constatons un déplacement du seuil de percolation minimal  $\phi_{min}$ . Etant donné que ces paramètres ont la capacité de modifier les interactions entre les charges et la matrice polymère, ils exercent une influence significative sur l'effet synergique global. Les valeurs des paramètres jouent un rôle crucial dans la détermination de la force et de la nature de ces interactions, et donc de l'effet synergique qui en résulte. Le modèle modifié prédit, donc, les effets positifs ou négatifs de l'épaisseur de l'interface, de l'ondulation du nanotube de carbone ( $U$ ) et de la distance interparticulaire du graphène ( $D_{ip}$ ) sur le seuil de percolation des composites ternaires. Les effets de ces trois paramètres seront examinés indépendamment dans les sections suivantes.



**Figure III.7:** Variation du seuil de percolation des nanotubes de carbone ( $\Phi_1$ ) en fonction du seuil de percolation du graphène ( $\Phi_2$ ): (a) pour des NTCs avec un rapport d'aspect de 100 et (b) pour du graphène avec un rapport d'aspect de 200.

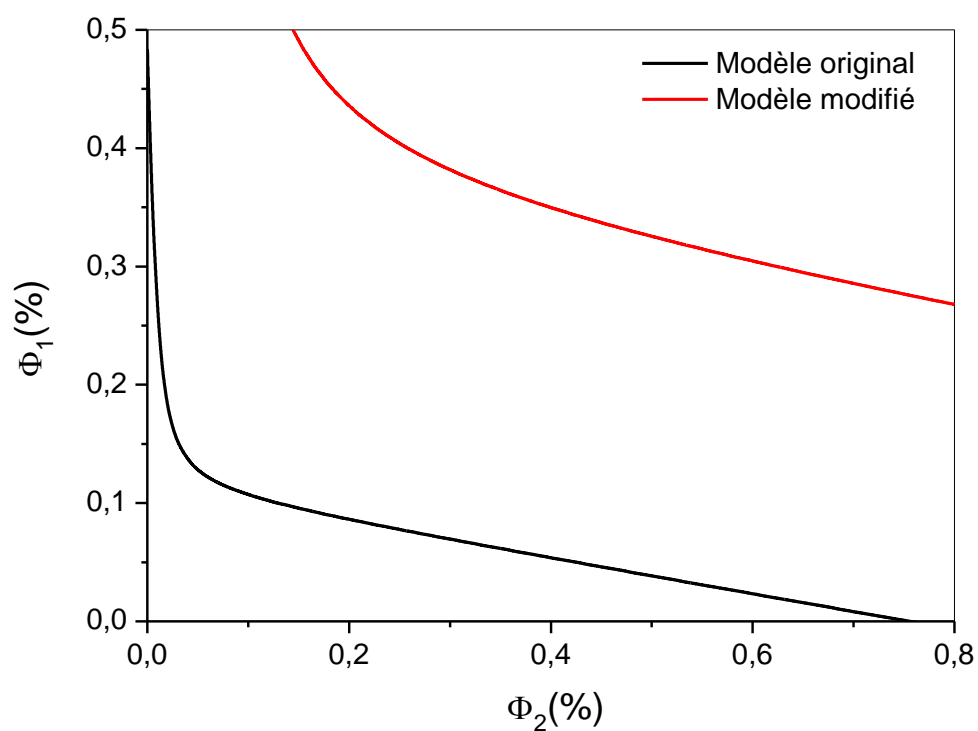


**Figure III.8:** Variation du seuil de percolation total des charges hybrides  $\Phi$  en fonction du rapport  $\frac{\Phi_1}{\Phi}$ : (a) pour des NTCs avec un rapport d'aspect de 100 et (b) pour du graphène avec un rapport d'aspect de 200.

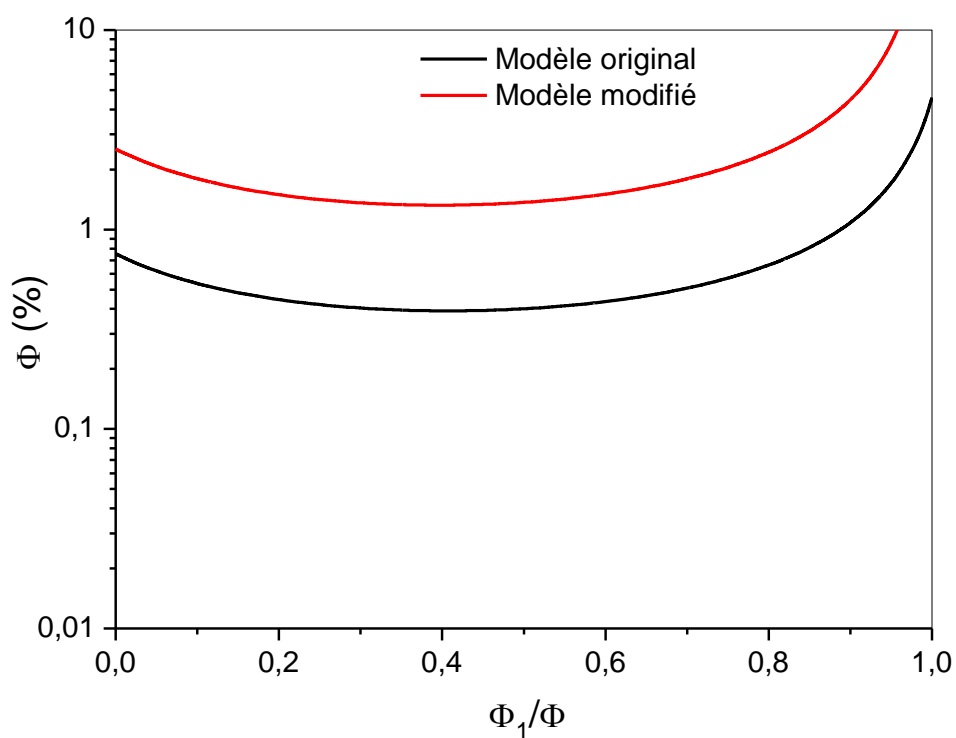
### 2.3. Effet de la distance interparticulaire moyenne ( $D_{ip}$ )

Sur la figure (III.9), nous avons tracé la corrélation entre le seuil de percolation de NTC ( $\phi_1$ ) et le seuil de percolation du graphène ( $\phi_2$ ) pour, les deux modèles, le modèle original et modifié. Nous avons inclus uniquement la valeur de la distance interparticulaire moyenne, qui est de  $D_{ip} = 4 \text{ nm}$ , tandis que l'épaisseur de l'interphase  $t$  est nulle et l'ondulation  $U = 1$ . Les deux modèles produisent des courbes similaires en termes de forme et de tendance. Évidemment, nous constatons que le seuil de percolation des nanotubes de carbone diminue avec l'augmentation du seuil de percolation du graphène. Cependant, il est crucial de souligner que l'intégration de la distance interparticulaire moyenne dans le modèle augmente le seuil percolation des deux charges. En effet, la formation d'un réseau connecté est favorisée lorsque les particules conductrices sont rapprochées. Cette proximité présente plusieurs avantages significatifs. Tout d'abord, lorsque la distance moyenne entre les particules est réduite, la probabilité qu'elles entrent en contact les unes avec les autres est plus élevée. Cela facilite l'établissement de liaisons conductrices entre les particules. De plus, lorsque les particules conductrices sont proches les unes des autres, elles sont plus susceptibles d'être en contact direct, ce qui augmente la probabilité de formation d'un réseau conducteur connecté. Par conséquent, le modèle original qui ne tient pas compte de la distance moyenne entre les particules, conduit à des seuils de percolation plus faibles en comparaison avec le modèle modifié. De son côté, la figure (III.10) représente les variations du seuil de percolation total des charges hybrides ( $\phi$ ) en fonction du rapport ( $\frac{\phi_1}{\phi}$ ) pour les mêmes considérations que la figure (III.9) i.e  $D_{ip} = 4 \text{ nm}$ ,  $U = 1$  et  $t = 0$ . Nous constatons un déplacement vers des valeurs plus élevées du seuil de percolation minimal  $\phi_{min}$  (qui traduit l'effet synergique), cela indique que la prise en considération de la distance interparticulaire  $D_{ip}$  joue un rôle crucial dans l'effet synergique, car elle impacte la probabilité de formation d'un réseau connecté entre les particules conductrices. En outre, lorsque les particules sont rapprochées, l'effet synergique est renforcé, car cela améliore la connectivité entre les nanotubes de carbone et le graphène. Cette proximité accrue conduit à des changements dans l'effet synergique non linéaire.





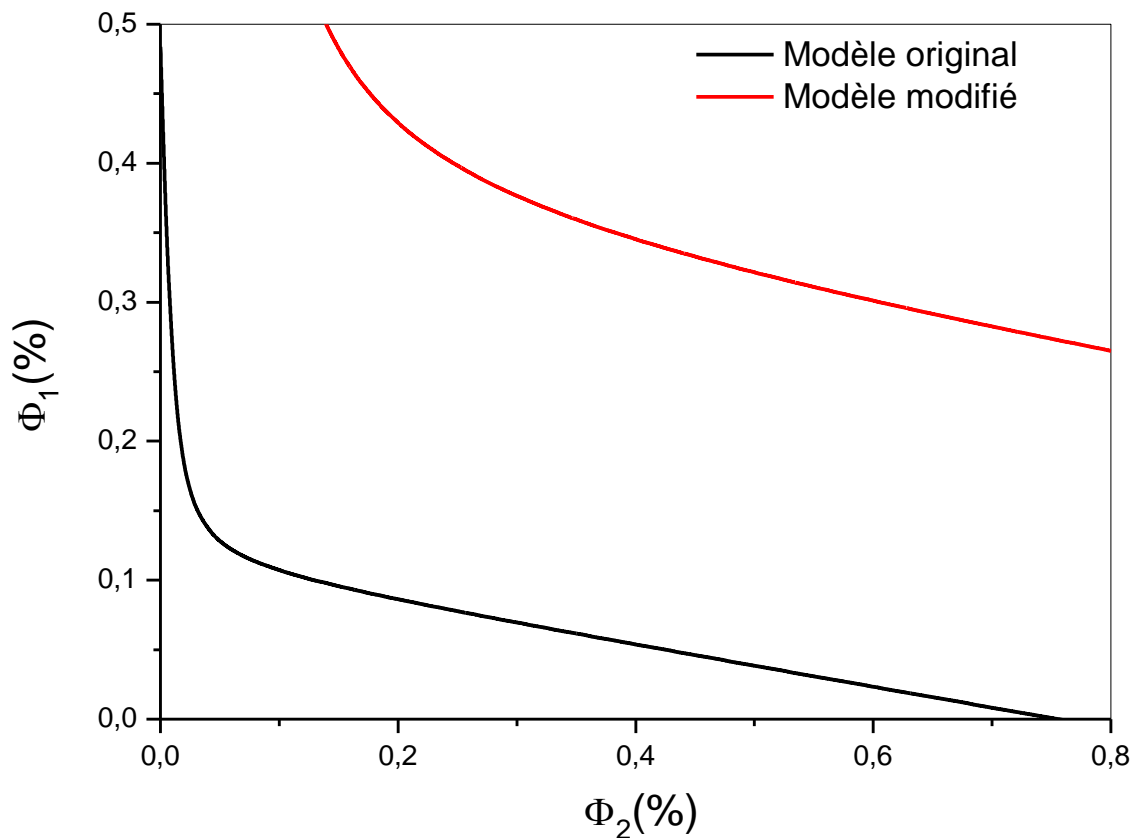
**Figure III.9:** Corrélation entre les seuils de percolation des NTCs et du graphène pour  $D_{ip} = 4 \text{ nm}$ ,  $\alpha_1 = 100$  et  $\alpha_2 = 200$ .



**Figure III.10:** Variation du seuil de percolation total des charges hybrides  $\Phi$  avec le rapport  $\frac{\Phi_1}{\Phi}$  pour  $D_{ip} = 4 \text{ nm}$ ,  $\alpha_1 = 100$  et  $\alpha_2 = 200$ .

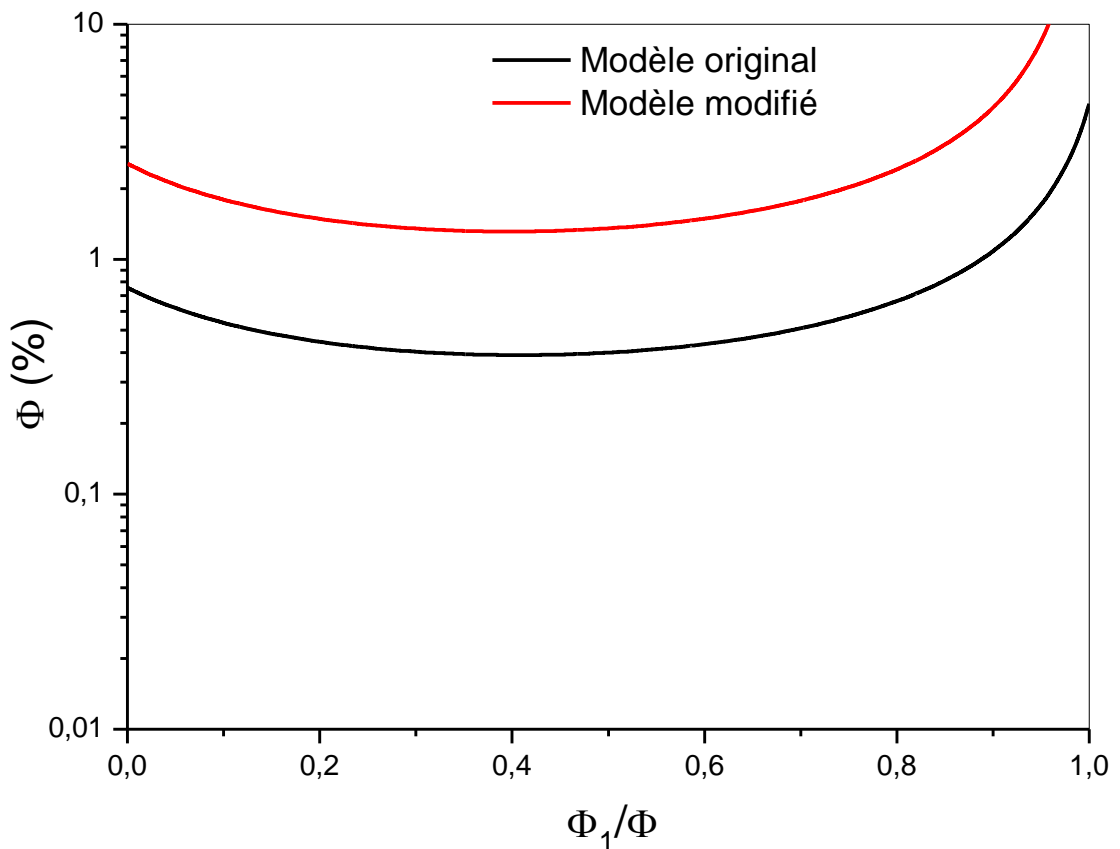
### 2.4. Effet de l'interphase

La figure (III.11), illustre la dépendance du seuil de percolation de NTC ( $\Phi_1$ ) avec le seuil de percolation du graphène ( $\Phi_2$ ) pour, les deux modèles, le modèle original et modifié. Le seul paramètre inclus dans ce cas est l'épaisseur de l'interphase  $t$ , qui est de  $7 \text{ nm}$ , tandis que la distance interparticulaire moyenne est nulle et l'ondulation est  $U = 1$ . Les courbes ainsi obtenues sont qualitativement similaires pour les deux modèles. Il est évident de constater que le seuil de percolation des nanotubes de carbone diminue à mesure que le seuil de percolation du graphène augmente. Toutefois, il convient de souligner que l'inclusion de l'ondulation dans le modèle entraîne une élévation du seuil de percolation pour les deux charges. Les résultats indiquent que la présence d'une interphase (modèle modifié) entourant les nanoparticules accroît le seuil de percolation, tandis que son absence (modèle original) induit un faible seuil de percolation.



**Figure III.11:** Dépendance entre les seuils de percolation de NTC et de graphène pour  $t = 7 \text{ nm}$ ,  $\alpha_1 = 100$  et  $\alpha_2 = 200$ .

Par ailleurs, la figure (III.12) représente l'évolution du seuil de percolation total des charges hybrides ( $\Phi$ ) en fonction du rapport ( $\frac{\Phi_1}{\Phi}$ ) avec  $D_{ip} = 0$ ,  $U = 1$  et  $t = 7 \text{ nm}$ . Nous remarquons un déplacement vers des seuils de percolation minimaux  $\Phi_{min}$  (qui traduit l'effet synergique) plus élevés. L'effet de l'interphase influence la non-linéarité de l'effet synergique en modifiant les interactions entre les matériaux conducteurs, mettant ainsi en évidence l'importance de considérer l'épaisseur de l'interphase dans l'effet synergique.

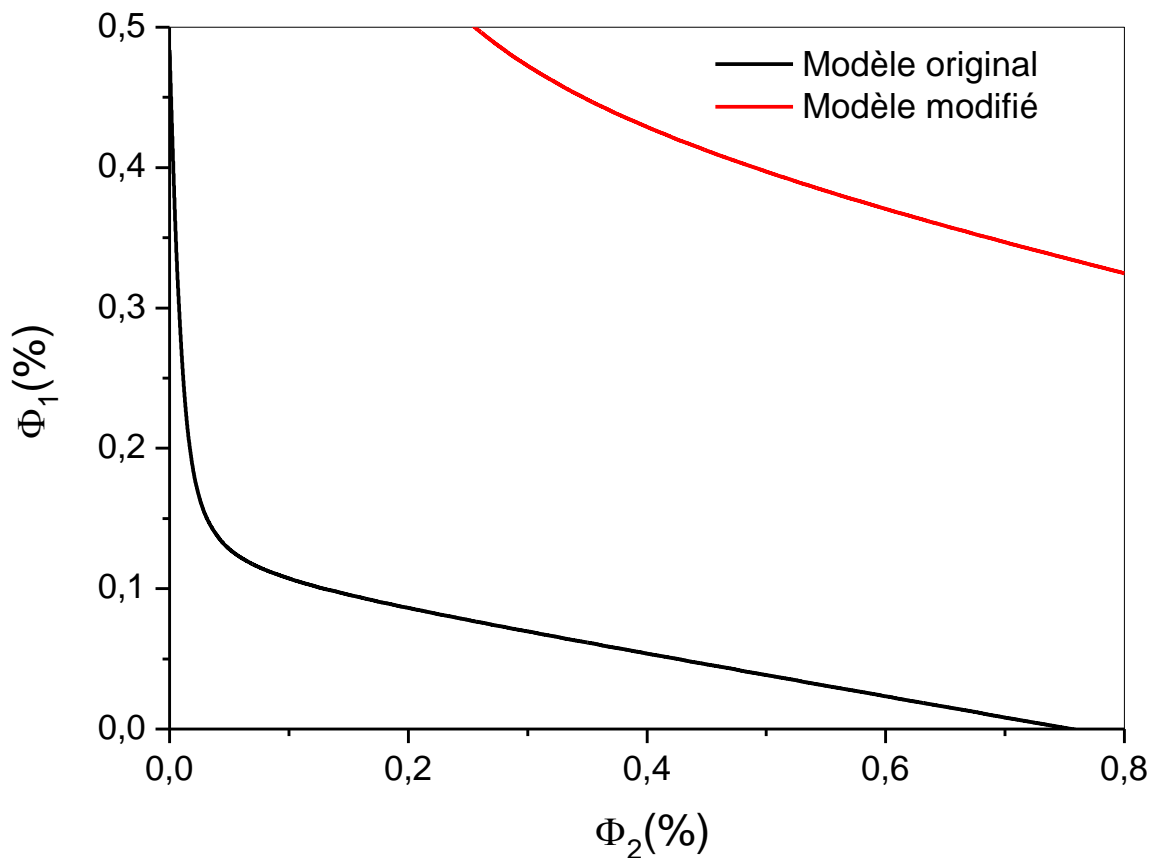


**Figure III.12:** Variation du seuil de percolation total des charges hybrides  $\Phi$  en fonction du rapport  $\frac{\Phi_1}{\Phi}$  pour  $t = 7 \text{ nm}$ ,  $\alpha_1 = 100$  et  $\alpha_2 = 200$ .

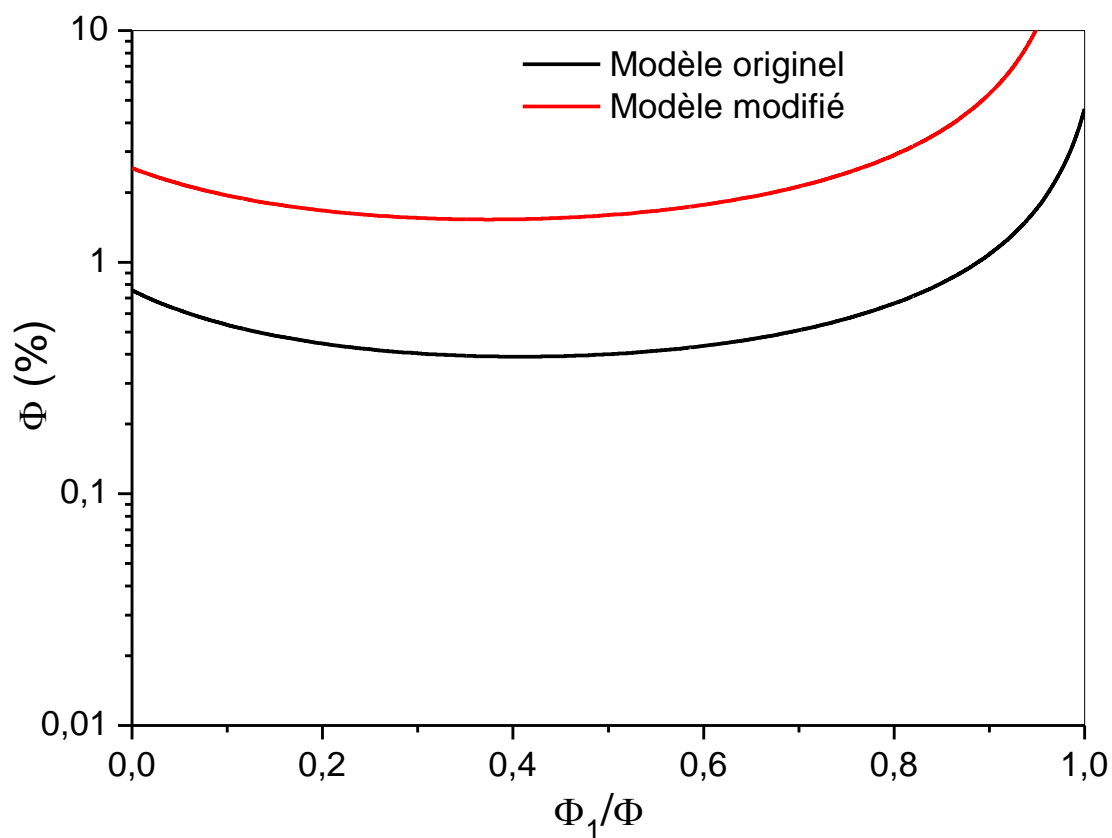
### 2.5. Effet de l'ondulation

La corrélation entre les seuils de percolation des nanotubes de carbone ( $\Phi_1$ ) et du graphène ( $\Phi_2$ ) dans les modèles original et modifié est illustrée par la figure (III.13). Nous avons pris en compte les valeurs suivantes:  $D_{ip} = 0$  et  $t = 0$  et  $U = 1.2$ . Les courbes ainsi obtenues sont qualitativement similaires pour les deux modèles. Il est évident de constater que le seuil de percolation des nanotubes de carbone diminue à mesure que le seuil de percolation du

graphène augmente. Toutefois, il convient de souligner que l'inclusion de l'ondulation dans le modèle entraîne une élévation du seuil de percolation pour les deux charges. L'introduction de l'ondulation provoque une augmentation notable du seuil de percolation. En effet, l'ondulation des nanotubes de carbone réduit leur longueur effective et allonge le trajet que doivent emprunter les électrons, ce qui affaiblit l'efficacité des nanoparticules dans le seuil de percolation et dans la formation des réseaux conducteurs. En outre, la figure (III.14) illustre la dépendance du seuil de percolation total des charges hybrides ( $\Phi$ ) en fonction du rapport ( $\frac{\Phi_1}{\Phi}$ ) avec  $D_{ip} = 0$ ,  $U = 1.2$  et  $t = 0 \text{ nm}$ . Nous observons une tendance vers des seuils de percolation minimaux  $\Phi_{min}$  plus élevés, ce qui indique l'existence d'un effet synergique moins prononcé. Les ondulations peuvent provoquer le pliage et la rupture des NTC, ce qui perturbe le flux d'électrons entre les NTC et le graphène. Dans cette perspective, les ondulations sont d'une importance capitale dans les interactions entre les NTC et le graphène.



**Figure III.13:** Dépendance entre les seuils de percolation de NTC et de graphène pour  $U = 1.2$ ,  $\alpha_1 = 100$  et  $\alpha_2 = 200$ .



**Figure III.14:** Variation du seuil de percolation total des charges hybrides  $\Phi$  en fonction du rapport  $\frac{\Phi_1}{\Phi}$  pour  $U = 1.2$ ,  $\alpha_1 = 100$  et  $\alpha_2 = 200$ .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. BOULANGHIEN, Formulations de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse. Thèse de doctorat. Ecole nationale des Mines d'Albi-Carmaux; p. 13, 2014.
- [2] D. Jean-Sébastien. Identification des propriétés mécaniques de matériaux composites par analyse vibratoire. Thèse de doctorat, Université de Montpellier; p. 21, 2008.
- [3] G. Emmanuel, Contribution à la détermination des paramètres ultrasonores des gondolements des fibres dans un matériau composite à matrice céramique renforcé des fibres du A «rhectophyllum camerunense». Mémoire de master, Université-Douala, p. 7, 2018.
- [4] Z. Liu, W. Peng, Y. Zare, D. Hu, K. Y. Rhee, Predicting the electrical conductivity in polymer carbon nanotube nanocomposites based on the volume fractions and resistances of the nanoparticle, interphase, and tunneling regions in conductive networks, RSC Advances, Vol. 8; p. 19001, 2018.
- [5] Y. Zare, K. Y. Rhee. Simulation of Percolation Threshold, Tunneling Distance, and Conductivity for Carbon Nanotube (CNT)-Reinforced Nanocomposites Assuming Effective CNT Concentration. Polymers. Vol. 5; p. 114. 2020.
- [6] Z. H. TANG, D. Y. WANG, Y. Q. LI, P. Huang . Modeling Synergistic electrical percolation effect of carbon nanotube/graphene/polymer composites. Composites Science and Technology, Vol. 225; p. 109496, 2022.
- [7] H. B. Zhang, W. G. Zheng, Q. Yan, Y. Yang, J. W. Wang, Z. H. Lu, Z. Z. Yu, Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding. polymer, Vol. 51; p. 1191-1196, 2010.
- [8] Y. J. Kim, T. S. Shin, H. Do Choi, J. H. Kwon, Y. C. Chung, H. G. Yoon, Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. Carbon, Vol. 43; p. 23-30, 2005.
- [9] M. O. Lisunova, Y. P. Mamunya, N. I. Lebovka, A. Melezhyk, Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites. European Polymer Journal, Vol. 43; p. 949-958, 2007.

# ***CONCLUSION GENERALE***

Ce travail de master a mis en évidence l'étude de l'impact de différents facteurs sur la percolation électrique synergique du composite polymère/NTCs/GNPS. Les principaux facteurs examinés sont le rapport d'aspect, l'interphase du nanotube de carbone, l'ondulation du nanotube de carbone et la distance interparticulaire du graphène. Le modèle théorique utilisé, proposé par Zhen-Hua Tang et al, a été amélioré en intégrant ces facteurs afin de mieux comprendre leur influence sur le comportement synergique des seuils de percolation des deux charges.

En prenant en compte l'épaisseur de l'interphase, nous avons pu décrire plus précisément le volume exclu du nanotube de carbone, ce qui a conduit à une meilleure estimation du seuil de percolation du nanotube. De plus, l'ondulation des nanotubes de carbone a été prise en compte en définissant une longueur équivalente. La distance interparticulaire moyenne du graphène a également été intégré dans le modèle.

L'interphase du nanotube de carbone a été prise en compte, en reconnaissant qu'elle joue un rôle crucial dans le transfert de charge entre la matrice polymère et le renforcement. La formation de l'interphase au cours du processus de fabrication du composite nécessite une maîtrise précise afin de minimiser les paramètres pouvant affecter sa composition, tels que la contamination de surface, les phénomènes de diffusion et les gradients thermiques.

Les résultats ont montré un effet de percolation synergique non linéaire, où l'incorporation simultanée de NTC et de graphène conduit à des seuils de percolation plus bas que ceux prédits par un modèle linéaire. L'augmentation du rapport d'aspect des NTC a été associée à une diminution proportionnelle du seuil de percolation des NTC. De même, l'augmentation du rapport d'aspect du graphène a conduit à des seuils de percolation plus bas, mettant en évidence l'importance de la géométrie du graphène pour l'effet synergique. Par ailleurs, Les données obtenues ont révélé que la combinaison optimale de NTC et de graphène se produit lorsque les NTC ont un rapport d'aspect élevé et que l'utilisation de nanofeuilles de graphène ayant un rapport d'aspect plus élevé par rapport aux NTC améliore l'interaction et l'effet synergique entre les deux matériaux.

En comparant le modèle modifié avec le modèle original, nous avons pu évaluer l'influence de l'interphase du nanotube de carbone, de l'ondulation du nanotube de carbone et de la distance interparticulaire du graphène sur le comportement synergique du seuil de percolation. Les résultats de prédiction obtenus dépassent nettement ceux du modèle original,



mettant en évidence l'impact substantiel de ces trois paramètres sur les seuils de percolation et le comportement synergique de la percolation.

Les observations mettent en évidence l'impact considérable de la distance interparticulaire moyenne sur le comportement synergique de la percolation des composites ternaires. Lorsque les particules conductrices sont rapprochées, cela entraîne un effet synergique renforcé en favorisant une meilleure connectivité entre les nanotubes de carbone et le graphène. Ainsi, il est crucial de prendre en compte la distance interparticulaire moyenne lors de la conception et de l'optimisation des composites conducteurs. Par ailleurs, les résultats démontrent que l'ajout d'une interphase augmente le seuil de percolation pour les deux types de charges, tandis que son absence conduit à un seuil de percolation plus faible. L'interphase joue un rôle essentiel en améliorant la connectivité entre les nanotubes de carbone et le graphène, renforçant ainsi l'effet synergique global. De plus, l'intégration de l'ondulation dans le modèle modifié entraîne une augmentation du seuil de percolation, soulignant ainsi l'influence significative de l'ondulation sur le comportement synergique des composites ternaires. Ces résultats soulignent l'importance de considérer à la fois la distance interparticulaire moyenne, l'interphase et l'ondulation des nanotubes de carbone dans la conception et la caractérisation des composites conducteurs.

## Résumé

L'objectif de ce travail de master est d'étudier le seuil de percolation des composites ternaires CNT/graphène/polymère en comparaison avec le modèle linéaire proposé par Sun et al. Les effets de différents paramètres, à savoir le rapport d'aspect, l'interphase des nanotubes de carbone, l'ondulation des nanotubes de carbone et la distance interparticulaire du graphène, sont analysés. Afin de tenir compte de ces effets, le modèle développé par Zhen-Hua Tang et al., qui est basé sur la théorie du volume exclu, a été modifié. Les résultats du modèle ont montré que l'incorporation simultanée des NTC et du graphène entraîne des seuils de percolation plus bas que ceux prédits par un modèle linéaire. De plus, l'augmentation du rapport d'aspect des NTC et du graphène est associée à une diminution proportionnelle du seuil de percolation. Les résultats du modèle modifié soulignent un impact significatif de l'interphase des nanotubes de carbone, l'ondulation des nanotubes de carbone et la distance interparticulaire du graphène sur le seuil de percolation et le comportement synergique des composites. L'incorporation de ces trois paramètres entraîne une augmentation du seuil de percolation, mettant en évidence leur influence significative sur le comportement synergique des composites ternaires.

**Mots clés:** nanotube de carbone, graphène, composites ternaire, effet synergique, seuil de percolation.

## Abstract

The aim of this master's work is to investigate the percolation threshold of ternary CNT/graphene/polymer composites in comparison to the linear model proposed by Sun et al. The study analyzes the effects of various parameters, including aspect ratio, carbon nanotube interphase, carbon nanotube waviness, and graphene interparticle distance. To incorporate these effects, the model developed by Zhen-Hua Tang et al., based on the excluded volume theory, has been modified. The model results demonstrate that the simultaneous inclusion of CNTs and graphene leads to lower percolation thresholds than those predicted by the linear model. Additionally, an increase in the aspect ratio of CNTs and graphene corresponds to a proportional decrease in the percolation threshold. The modified model underscores the significant influence of carbon nanotube interphase, carbon nanotube waviness, and graphene interparticle distance on the percolation threshold and synergistic behavior of the composites. Incorporating these three parameters results in an increase in the percolation threshold, highlighting their substantial impact on the synergistic behavior of ternary composites.

**Keywords:** carbon nanotube, graphene, ternary composites, synergistic effect, percolation threshold.

## ملخص

الهدف من عمل الماستر هو دراسة عتبة الترشيح لمركبات CNT / الجرافين / البوليمر الثلاثية مقارنة بالنموذج الخطي الذي اقترحه Sun et al. تحلل الدراسة تأثيرات العوامل المختلفة ، بما في ذلك نسبة العرض إلى الارتفاع ، والطور البيئي للأنبوب النانوي الكربوني ، وموجة الأنابيب النانوية الكربونية ، ومسافة الجرافين بين الجسيمات. لتضمن هذه التأثيرات ، تم تعديل النموذج الذي طوره Zhen-Hua Tang et al. ، بناءً على نظرية الحجم المستبعد. توضح نتائج النموذج أن التضمن المتزامن لأنابيب الكربون النانوية والجرافين يؤدي إلى عتبات ترشيح أقل من تلك التي تتنبأ بها النموذج الخطي. بالإضافة إلى ذلك ، تتوافق الزيادة في نسبة العرض إلى الارتفاع في الأنابيب النانوية الكربونية والجرافين مع انخفاض نسبي في عتبة الترشيح. يؤكد النموذج المعدل على التأثير الكبير للطور البيئي لأنابيب النانوية الكربونية ، وموجة الأنابيب النانوية الكربونية ، والمسافة بين جزيئات الجرافين على عتبة الترشيح والسلوك التآزري للمركبات. ينتج عن دمج هذه المعلمات الثلاثة زيادة في عتبة الترشيح ، مما يبرز تأثيرها الكبير على السلوك التآزري للمركبات الثلاثية.

**الكلمات المفتاحية:** الأنابيب النانوية الكربونية، الجرافين، المركبات الثلاثية، التأثير التآزري، عتبة الترشيح.