



HAL
open science

Procédé d'exfoliation du graphite en phase liquide dans des laboratoires sur puce

Xiaoyu Qiu

► **To cite this version:**

Xiaoyu Qiu. Procédé d'exfoliation du graphite en phase liquide dans des laboratoires sur puce. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAI056 . tel-01919670

HAL Id: tel-01919670

<https://theses.hal.science/tel-01919670v1>

Submitted on 12 Nov 2018

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Mécanique des Fluides, Procédés, Énergétique**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Xiaoyu QIU

Thèse dirigée par **Frédéric AYELA, Professeur, LEGI, UGA**

et

coencadrée par **Damien COLOMBET, Maître de Conférence, LEGI, UGA**

Préparée au sein du **Laboratoire des Écoulements**

Géophysiques et Industriels (LEGI)

dans l'**École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique,
Environnement, Énergétique, Procédés, Production**

Procédé d'exfoliation du graphite en phase liquide dans des laboratoires sur puce

Thèse soutenue publiquement le **26 septembre 2018**,
devant le jury composé de :

Madame Anne VARENNE

Professeur, Chimie ParisTech, Président

Monsieur Alain PENICAUD

Directeur de Recherche, CNRS-CRPP Bordeaux, Rapporteur

Madame Rosaria FERRIGNO

Professeur, INL Lyon, Rapporteur

Monsieur Vincent BOUCHIAT

Directeur de Recherche, CNRS-Institut Néel Grenoble, Examineur



REMERCIEMENTS

Tous les travaux présentés dans ce manuscrit sont les fruits d'une collaboration d'équipes, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail multidisciplinaire sans le soutien de nombreuses personnes.

Je tiens en premier lieu à exprimer toute ma reconnaissance sincère envers mon directeur de thèse, M. Frédéric Ayela, pour la grande disponibilité qu'il m'a consacrée tout au long de ces trois dernières années. Son soutien, son expertise, m'ont toujours stimulée dans mes investigations expérimentales. Je le remercie pour sa confiance et sa patience de m'avoir enseigné avec pédagogie la connaissance de la mécanique des fluides ainsi que la rédaction scientifique, ce qui n'était pas du tout évident au regard de ma formation d'origine et mon français limité. Les nombreuses explications scientifiques et orthographiques qu'il m'a adressées seront un trésor.

J'adresse de chaleureux remerciements à M. Damien Colombet, qui m'a co-encadrée avec humour et bonne humeur au sein du LEGI, qui m'a enseigné avec patience la microfabrication et la grande partie sur le traitement d'images. Je le remercie pour son attention et ses conseils de tout instant sur mes travaux. J'ai beaucoup apprécié ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de la thèse.

J'aimerais également remercier M. Vincent Bouchiat de m'avoir accueillie et d'avoir facilité l'accès à toutes les plateformes de caractérisations du graphène à l'Institut Néel. C'est grâce à lui que j'ai eu la chance d'être formée à la microscopie AFM, microscopie TEM et à la spectroscopie Raman. Tous les conseils avisés qu'il m'a généreusement prodigués m'ont permis de progresser sur le sujet.

J'exprime toute ma gratitude à Mme Rosaria Ferrigno, professeur à l'Université de Lyon et à M. Alain Penicaud, directeur de recherche au Centre de Recherche Paul Pascal, d'avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Leurs commentaires et remarques intéressantes dans des domaines spécifiques m'ont permis d'élargir mes connaissances du sujet. Je remercie également Mme Anne Varenne, professeur à Chimie Paristech et à M. Vincent Bouchiat pour l'honneur qu'ils me font d'examiner ce travail. Merci à Mme Varenne de m'avoir aidée dès mon arrivée à l'école d'ingénieur jusqu'à la soutenance de cette thèse.

J'associe à ces remerciements Mme Christine Lancelon Pin, ingénieur d'études au Cermav et spécialement à M. Jean-Luc Puteaux, directeur de recherche au Cermav. Merci d'avoir pris du temps pour observer mes échantillons sous microscopie TEM et sous MEB et pour toutes les discussions constructives qui m'ont aidé à faire avancer ce sujet. Je désire aussi remercier M. Davide Beneventi, directeur de recherche à Pagora-LGP2 et M. Didier Chaussy, Professeur à Pagora-LGP2 pour leurs chaleureuses aides en mesure de conductivité électronique, ainsi que M. Marc Fivel, professeur

à Simap-GPM2 pour la mesure mécanique. Je tiens aussi à remercier M. Simon Le-Denmat pour toutes les aides sur les caractérisations AFM. M. Bruno Fernandez, M. Sébastien Dufresnes et le thésard Weilai Liu pour les observations MEB ; merci à Weilai et au post-doc Riadh Othmen pour la caractérisation Raman. Aussi, merci à M. Richard Haettel pour l'utilisation de son four puissant et des aides de préparations de mes échantillons. Spécialement, merci à M. Pascal Meilleur de l'IUT qui nous a aidé à définir notre installation automatique.

Je suis très reconnaissante envers tous les membres de l'équipe Nanofab (Latifa Abbassi, Thierry Crozes, Sébastien Dufresnes, Bruno Fernandez, Gwénaëlle Julie, Jean-François Motte), pour leurs aides et leur sympathie. J'ai apprécié tous les bons moments que j'ai passés en salle blanche avec cette équipe magnifique. La bonne ambiance et la convivialité qui règnent en salle blanche sont grâce à eux.

Je désire en outre remercier tous les services formidables du LEGI, merci à Jean-Marc pour la fabrication des pièces mécaniques, merci à Michel, Stéphane, Vincent, Laure et Muriel pour m'avoir aidée quand j'en avais besoin. Merci au service administratif, Jhoan, Lafiyatou, Cecile et Julie qui sont là pour tous les problèmes administratifs. Bien sûr, concernant tous les problèmes pénibles liés à l'informatique, je pouvais toujours venir vers Gaby et Olivier ; leur disponibilité et leur efficacité (même parfois le weekend !) m'ont beaucoup surpris et aidés.

Durant cette thèse j'ai aussi effectué la formation Label 'Recherche, Entreprise et Innovation' et je remercie M. André Plisson, M. Pierre Homsy, M. Patrick Malaureille et M. Michel Tollenaere pour leur aide et leur encouragement à effectuer plusieurs visites en entreprises.

La liste de remerciements ne serait jamais complète sans citer les personnes avec qui j'ai partagé de la bonne humeur, des soirées et des discussions sympathiques. Au sein du LEGI et de l'Institut Néel, j'ai pu acquérir autant d'amitié que de compétences professionnelles. Les thésards et les post-docs que j'ai rencontrés sont tous géniaux. J'étais toute seule dans le bureau, mais avec vous, je ne me suis pas sentie seule. Je vais me souvenir tous les bons moments que j'ai pu passer avec vous : les weekends, balades, escalades, jeux de Majiang... Toutes mon amitié à Antoine(s), Arkadii, Chakri, Christophe, Cruz, Daniel, Flavia, Guillaume(s), Hongyuan, Ivan, JB, Joachim, Lionnel, Markku, Mathias, Miguel, Pierre, Prasanta, Sholpan, Shokoofeh, Shrey, Stefan, Thibault, Weilai, Yann, Yves. Je tiens à remercier Pauline avec qui j'ai partagé de bons moments et de longues discussions. Et bien sûr mes colocos avec qui j'ai beaucoup rigolé : Carolina, Gaëtan, Marine, Virginie.

Un grand merci à Mathieu qui m'a accompagnée pendant ces années, pour son soutien au quotidien. Toutes les montagnes, les bouteilles, les repas et la permaculture que j'ai pu découvrir grâce à lui enrichissent énormément ma vie. J'ai beaucoup apprécié les moments que j'ai passé avec sa famille et ses amis.

Cette partie me fait réfléchir tous les moments que j'ai vécus pendant ces trois ans, et le mot 'merci' ne suffit plus à exprimer toute ma gratitude à toutes les personnes y ayant participé, de près comme de loin. Je m'excuse si je n'ai pas pu mentionner toutes les personnes dans ces seules deux pages. Mais tout ce que j'ai vécu restera tout au long de ma vie !

J'aimerais dédier ce dernier paragraphe à ma famille, surtout à mes parents, à qui je dois toute ma gratitude. Merci d'avoir toujours été à mes côtés, de m'avoir soutenue et d'avoir patiemment subi mon absence pendant ces années d'études à l'étranger.

RÉSUMÉ

L'exfoliation en phase liquide du graphite est un procédé simple susceptible de produire du graphène à faible coût. Ces dernières années, de nombreuses équipes ont exploité la cavitation acoustique et la cavitation hydrodynamique comme moyen d'exfoliation. La cavitation acoustique ne peut traiter qu'une quantité limitée de fluide et génère des défauts sur la structure du graphène, tandis que la cavitation hydrodynamique dans une solution en écoulement n'agit que localement pendant une durée très brève. Les équipes de recherche utilisant ce dernier procédé compensent cette brièveté en imposant à la solution chargée en graphite des différences de pression très fortes, et utilisent alors des infrastructures macroscopiques lourdes pour lesquelles il est difficile de distinguer le rôle du cisaillement de celui de la cavitation. Nous avons cherché à développer un nouveau procédé d'exfoliation basé sur l'utilisation de microsystemes fluidiques capables de générer un écoulement cavitant avec un débit supérieur à 10 L/h pour une différence de pression modérée n'excédant pas 10 bar. Une nouvelle génération de laboratoires 'sur puce' a ainsi été imaginée et réalisée, permettant de traiter des solutions surfactées chargées en microparticules de graphite. Il est apparu que la concentration solide et la durée de traitement sont des paramètres cruciaux pour l'efficacité du procédé. Par rapport à un écoulement monophasique laminaire microfluidique, l'écoulement cavitant produit plus de produits exfoliés et de graphène, avec un rendement de l'ordre de 6%. Ceci indique que l'implosion des bulles et la turbulence favorisent également les interactions entre particules. Ce procédé d'exfoliation microfluidique, qui ne nécessite une puissance que de quelques Watts, permet d'envisager à terme une production économe et écologique de graphène en suspension.

Mots clés : Graphite ; Graphène ; Exfoliation ; Microsystemes ; Cavitation ; Laminaire

ABSTRACT

Liquid phase exfoliation of graphite is a simple and low-cost process, that is likely to produce graphene. The last few years, many researchers have used acoustic or hydrodynamic cavitation as an exfoliating tool. Acoustic cavitation is limited to low volumes and defects are present on the graphene sheets ; hydrodynamic cavitation inside a flowing solution acts briefly. So, people are using big reactors running with high pressure drops, and it is difficult from a fundamental point of view to know the physical role of shear rate versus cavitation, in the exfoliation process. We have tried to develop a new process funded on hydrodynamic cavitation 'on a chip', with flow rates above 10 *L/h* and pressure drop below 10 *bar*. A new generation of 'labs on a chip' has been designed and performed, processing with aqueous surfactant graphite solutions. The solid concentration and the duration of the process have proved to be key parameters. Cavitating microflows have exhibited a better efficiency (up to $\approx 6\%$) than laminar liquid microflows, for the production of graphene flakes. Collapsing bubbles and turbulence are also likely to enhance particles interactions. Such a microfluidic process, which requires an hydraulic power of a few Watt, makes possible a further low-cost and green production of graphene sheets.

Keywords : Graphite ; Graphene ; Exfoliation ; Microsystems ; Cavitation ; Laminar

NOMENCLATURE

Symboles latins

| | | |
|---------------|---|------------------|
| A | Surface ou section de passage | m^2 |
| C | Concentration | g/L |
| C_s | Concentration de surfactant | g/L |
| C_G | Concentration de graphite | g/L |
| D | Diamètre | m |
| D_h | Diamètre hydraulique | m |
| e | Épaisseur de feuillets de graphène | nm |
| E | Énergie | J |
| E_s^{G-sol} | Énergie d'interaction entre le graphite et le solvant | J |
| E_s^{sol} | Énergie de surface du solvant | J |
| E_s^G | Énergie de surface du graphite | J |
| F | Énergie libre | J |
| F_d | Force de traînée | N |
| g | Accélération de la pesanteur | m/s^2 |
| H | Hauteur | m |
| l_m | Longueur de mélange | m |
| L | Longueur | m |
| P | Périmètre | m |
| P | Pression | m |
| ΔP | Perte de charge ou différence de pression | m |
| Q_v | Débit volumique | m^3/s ou L/h |
| r | Rayon | m |
| S | Entropie | J/K |
| S_s | Entropie de surface | $J/m^2/K$ |
| T | Température | $^{\circ}C$ |
| U | Vitesse débitante moyenne | m/s |

NOMENCLATURE

| | | |
|---|---|--------------|
| U | Énergie interne du liquide | J |
| V | Volume | m^3 |
| v_τ | Vitesse de frottement | m/s |
| W | Largeur | m |
| W | Travail mécanique | J |
| z | Altitude | m |
| <i>Symboles grecs</i> | | |
| α | Fraction volumique de la phase gazeuse | |
| α | Coefficient d'extinction | $L/g/m$ |
| χ | Facteur d'aspect | |
| κ | Constante de von Karman | |
| λ | Longueur d'onde | nm |
| μ | Viscosité dynamique du fluide | $Pa \cdot s$ |
| μ_t | Viscosité turbulente | $Pa \cdot s$ |
| γ | Tension de surface | J/m^2 |
| $\dot{\gamma}$ | Taux de cisaillement | s^{-1} |
| Γ | Zone de Brillouin | |
| ϕ | Diamètre de disque | m |
| ϕ | Fraction volumique de la phase solide | |
| ρ | Masse volumique | kg/m^3 |
| σ | Liaison de valence | |
| σ | Nombre de cavitation | |
| τ | Contrainte tangentielle | Pa |
| τ | Tenseur des contraintes visqueuses | Pa |
| φ | Rapport de largeur marche / largeur canal moyenne $(\frac{w}{W})^2$ | |
| <i>Paramètres sans dimension</i> | | |
| A | Absorbance | |
| Ar | Nombre d'Archimède | |
| C_d | Coefficient de décharge | |
| C_c | Coefficient de contraction | |
| f | Coefficient de frottement | |
| I | Intensité | |
| Po | Nombre de Poiseuille | |
| Re | Nombre Reynolds | |

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|------------|
| Résumé | v |
| Abstract | vii |
| Nomenclature | ix |
| Table des matières | xi |
| 1 Exfoliation du graphite en phase liquide - Etat de l'art | 1 |
| 1.1 Introduction | 1 |
| 1.2 Dispersion | 3 |
| 1.2.1 Dispersion dans le solvant | 4 |
| 1.2.2 Dispersion en solution aqueuse | 7 |
| 1.3 Exfoliation | 11 |
| 1.3.1 Force d'exfoliation | 11 |
| 1.3.2 Exfoliation par cavitation acoustique | 11 |
| 1.3.3 Exfoliation en écoulement hydrodynamique | 14 |
| 1.4 Purification | 19 |
| 1.5 Caractérisation | 28 |
| 1.5.1 Spectroscopie UV-Visible | 29 |
| 1.5.2 Microscopie électronique en transmission | 30 |
| 1.5.3 Microscopie à force atomique | 31 |
| 1.5.4 Spectroscopie Raman | 32 |
| 1.6 Conclusion | 36 |
| 2 Écoulements monophasiques et cavitants 'sur puce' | 37 |
| 2.1 Définitions | 37 |
| 2.2 Ecoulement monophasique | 39 |
| 2.3 Cavitation hydrodynamique | 42 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 2.4 | Principes généraux de microfabrication | 45 |
| 2.4.1 | Choix et préparation du substrat | 45 |
| 2.4.2 | Lithographie | 46 |
| 2.4.3 | Gravure | 48 |
| 2.4.4 | Passage hydraulique | 51 |
| 2.4.5 | Scellement anodique | 52 |
| 2.5 | Fabrication des microsystèmes | 52 |
| 2.5.1 | Microcanal | 52 |
| 2.5.2 | Micromarches | 54 |
| 2.6 | Conclusion | 63 |
| 3 | Caractérisations microfluidiques | 65 |
| 3.1 | Installation expérimentale | 65 |
| 3.2 | Evolution des pertes de charge | 67 |
| 3.2.1 | Microcanal | 67 |
| 3.2.2 | Micromarche | 71 |
| 3.3 | Caractérisation de la phase gazeuse | 76 |
| 3.3.1 | Description des bancs optiques | 76 |
| 3.3.2 | Méthodologie appliquée pour la caractérisation des bulles | 77 |
| 3.3.2.1 | Mesure de la taille et déformation des bulles | 77 |
| 3.3.2.2 | Mesure de la fraction volumique de gaz | 78 |
| 3.3.3 | Cartographie 2D de taille et déformation des bulles | 82 |
| 3.3.4 | Distribution en taille et déformation des bulles | 93 |
| 3.3.5 | Mesure de la fraction volumique de gaz et longueur diphasique | 95 |
| 3.4 | Conclusion | 104 |
| 4 | Exfoliation du graphite en phase liquide | 107 |
| 4.1 | Matériels et méthodes | 107 |
| 4.1.1 | Graphite initial et préparation des solutions | 107 |
| 4.1.2 | Montage et système de circulation | 108 |
| 4.1.3 | Réacteurs utilisés | 111 |
| 4.1.4 | Méthodes de séparation et caractérisation | 112 |
| 4.2 | Évolution des expériences | 114 |
| 4.2.1 | Choix de la suspension | 115 |
| 4.2.2 | Choix de la taille des particules | 115 |
| 4.2.3 | Durée de traitement | 117 |

| | | |
|--|--|------------|
| 4.2.4 | Centrifugation d'objets bi-dimensionnels | 124 |
| 4.2.5 | Intensité de la cavitation | 125 |
| 4.3 | Exfoliation en régime cavitant | 128 |
| 4.3.1 | Conditions expérimentales retenues | 128 |
| 4.3.2 | Résultats pour une même durée de traitement | 129 |
| 4.3.3 | Influence du temps de traitement | 142 |
| 4.4 | Exfoliation en régime d'écoulement laminaire | 143 |
| 4.4.1 | Conditions expérimentales retenues | 143 |
| 4.4.2 | Résultats pour deux durées de traitement | 144 |
| 4.5 | Conclusion | 151 |
| Conclusion | | 153 |
| Bibliographie | | 155 |
| Microdiaphragmes et microventuris | | 169 |
| | Microfabrication | 169 |
| | Microdiaphragme | 170 |
| | Microventuri | 172 |
| | Caractérisations | 173 |
| Cartographie 2D pour les réacteurs MM 7 | | 179 |
| Images binarisées pour le réacteur MM 5 | | 181 |

EXFOLIATION DU GRAPHITE EN PHASE LIQUIDE - ETAT DE L'ART

1.1 Introduction

Le carbone est un des éléments les plus étonnants du tableau périodique. Il peut former différentes structures cristallographiques tridimensionnelles comme le diamant et le graphite, des nanotubes unidimensionnels et les fullerènes de dimension zéro. La forme la plus courante du carbone est le graphite, utilisé dans une variété d'applications allant des crayons aux lubrifiants solides. Sa structure lamellaire présente des propriétés électroniques uniques, en particulier lorsque ses couches, qui sont liées par les forces de Van der Waals, sont séparées en couches individuelles. Une couche individuelle, réseau hexagonal de carbone de deux dimensions (2D), est le graphène. Il n'a été obtenu qu'en 2004 [1].

Le graphène est un allotrope de carbone constitué d'une couche d'atome, dont l'empilement constitue le graphite. La distance entre deux couches de graphène parallèles dans le graphite est d'environ $0,335 \text{ nm}$. Le graphène est un matériau qui possède des propriétés exceptionnelles. Il possède le record de conduction thermique : jusqu'à 5300 W/m/K [2]. Il est souvent qualifié comme le matériau semi-conducteur de gap nul. A température ambiante, la mobilité des électrons au sein du graphène est de $200\,000 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ [3, 4]. De plus, la monocouche de graphène a un module d'Young de 1 TPa [5]. Il a une résistance à la rupture 200 fois supérieure à celle de l'acier alors qu'il est 6 fois plus léger. Son utilisation dans l'élaboration de nouveaux matériaux est aussi très attendue. Grâce à ses propriétés

électroniques et mécaniques, le graphène est un candidat prometteur pour des applications dans de nombreux domaines comme celui des nanocomposites [6, 7], comme support pour les catalyseurs [8], pour les dispositifs électroniques [9], le stockage d'énergie dans les batteries [7, 10] etc.

Cependant, avant d'appliquer toutes ces propriétés extraordinaires, un challenge persiste : celui d'identifier une méthode simple de production qui permettrait de mettre en œuvre une production à grande échelle. Le graphène peut être produit de deux manières : la méthode dite bottom-up et la méthode dite top-down. La première méthode consiste à synthétiser le graphène par croissance directe (CVD, chemical vapor deposition en anglais) sur des substrats de métaux tels que le carbure de silicium (SiC) [11–13] et le nickel [14, 15] ou sans substrat [16]. Cela consiste en un dépôt chimique en phase vapeur (CVD) d'un précurseur de carbone sur un substrat métallique. La méthode CVD est considérée comme une méthode efficace en terme de formation de film continu à grande surface, mais ce type de méthode de fabrication demande des conditions extrêmes (haute température, sous vide...), ainsi, elle introduit des défauts dans la structure de graphène lors du transfert depuis le substrat. Une alternative à la croissance de film du graphène réside dans les méthodes dite top-down, où l'on cherche à obtenir du graphène à partir d'une particule de graphite. Dans les années 2000, pour la première fois, l'équipe de Geim et Novoselov [1] a démontré qu'il était possible de produire des feuillets de graphène par arrachement mécanique des couches superficielles d'une particule de graphite à l'aide d'une simple bande adhésive. Cela a permis alors à l'époque d'obtenir des monocouches de graphène de haute qualité. Cependant, le rendement associé à cette méthode n'est pas assez élevé car la quantité de matériau fabriqué est très limitée.

C'est pourquoi, par la suite, d'autres procédés de fabrication de type top-down ont vu le jour. On peut citer entre autres les méthodes de broyage en phase liquide et les méthodes d'exfoliation en phase liquide. A partir de 2008 [17], l'exfoliation du graphite en phase liquide a suscité un fort intérêt parmi les chercheurs par sa simplicité de mise en œuvre et son rendement raisonnable. Dans ce type d'approche, des particules de graphite en suspension dans un solvant sont généralement exfoliées suite à leur passage dans un écoulement monophasique ou diphasique fortement cisailé. Cependant, le processus de production reste encore mal maîtrisé car les mécanismes responsables de l'exfoliation restent difficiles à identifier et à contrôler. De plus, la stabilisation en suspension des solutions de graphite reste toujours un challenge.

En effet, le graphite étant naturellement hydrophobe, beaucoup de chercheurs ont utilisé du graphite oxydé afin de stabiliser les solutions [7, 18, 19]. L'oxydation du graphite le rend polaire, permettant une stabilisation en suspension plus efficace dans de l'eau (ou dans un autre solvant polaire [20]). Cependant, cette fonctionnalisation chimique altère le plus souvent le graphène, et les propriétés du graphène telles que les propriétés électroniques sont perdues. Bien que la réduction thermique peut éliminer les oxydes et diminuer l'influence de la fonctionnalisation chimique [21], le défaut structurel sur le graphène reste, et les propriétés électroniques d'origine ne sont pas récupérées totalement

[18, 22]. Pour éviter ce problème, plusieurs chercheurs ont essayé de produire le graphène à partir du graphite naturel [17, 23]. (non oxydé). L'exfoliation du graphite se passe souvent au sein d'un solvant organique, comme le NMP, ou N,N-Diméthylacetamide (DMA) [17, 24]. L'exfoliation en milieu aqueux est également possible grâce à l'emploi de surfactant, comme par exemple le sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) [25] ou le sodium cholate (SC) [26]. Chaque méthode d'exfoliation possède des avantages et des inconvénients. Par exemple, l'utilisation d'une solution aqueuse rend également plus facile l'élimination du solvant dans le but d'isoler les particules.

Dans ce travail, nous nous intéresserons à l'exfoliation en phase liquide à partir de graphite naturel afin d'avoir un rendement correct et dans le but de conserver le plus possible les propriétés du graphène. L'exfoliation du graphite en phase liquide est une méthode très intéressante et très prometteuse pour la production de masse car elle est relativement simple à mettre en œuvre.

En général, le processus d'exfoliation directe du graphite en phase liquide comporte quatre étapes :

1. la dispersion du graphite dans le milieu liquide ;
2. l'exfoliation du graphite ;
3. la ségrégation des matériaux exfoliés et l'isolation du graphène ;
4. la caractérisation du graphène.

La première étape consiste à disperser la phase solide dans le solvant. Le graphite solide doit donc se stabiliser dans des milieux liquides, tels qu'un solvant organique [17, 27], aromatique [23], ionique [28, 29], ou qu'une solution de tensioactif dans de l'eau [26, 30, 31]. La deuxième étape consiste à exfolier le graphite en graphène dans le milieu liquide à l'aide d'un procédé physique, et à empêcher la recombinaison par agrégation des feuillets exfoliés. La troisième étape doit séparer le graphène exfolié des particules de graphite peu exfoliées ; cette étape est habituellement effectuée par ultracentrifugation. La quatrième étape consiste à vérifier la qualité du graphène exfolié. Nous allons détailler toutes ces étapes dans les paragraphes suivants.

1.2 Dispersion

La difficulté à obtenir une suspension stable résulte d'une part de la masse volumique élevée de la phase solide et d'autre part de son hydrophobicité. Le graphite et le graphène sont naturellement insolubles dans tous les solvants connus. Ils tendent à s'agglomérer facilement à cause de l'interaction de surface due à la force de Van der Waals et à la minimisation de l'énergie libre de surface. Cette barrière peut être diminuée par la présence d'une phase stabilisante, habituellement un tensioactif [26, 30, 32, 33], un polymère [34, 35] ou des molécules aromatiques [36]. Alternativement, il est théoriquement possible de disperser directement du graphite dans des solvants, mais à condition de

trouver un solvant dont l'énergie de surface est proche de celle du graphite. [17, 37].

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les méthodes de dispersion du graphite dans un solvant puis dans de l'eau en présence d'un surfactant, enfin nous allons également présenter la dispersion de graphène dans de l'eau dégazée.

1.2.1 Dispersion dans le solvant

Pour comprendre les règles de sélection du meilleur solvant, afin d'une part d'assurer l'exfoliation de monocouches et d'autre part de prévenir de leur recombinaison en multifeuillets, il faut distinguer les significations physiques respectives de la tension de surface et de l'énergie de surface. La tension de surface γ (J/m^2 ou N/m) d'un élément est relative au travail mécanique ∂W nécessaire pour augmenter sa surface d'une quantité ∂A : $\partial W = \gamma \cdot \partial A$. Le premier principe de la thermodynamique $dE = \partial W + TdS$ (E : énergie interne du liquide, T : température absolue, S : entropie) et la définition de l'énergie libre $F = E - TS$ conduisent à $dF = \gamma \cdot dA - S \cdot dT$ soit $\gamma = \partial F / \partial A|_T = F_s$: énergie libre par unité de surface. Ainsi, $\gamma = E_s - TS_s$ et $S_s = -\partial\gamma/\partial T|_{E_s}$, où E_s est l'énergie de surface et S_s est l'entropie de surface. Ceci permet d'écrire une relation entre énergie de surface E_s et la tension de surface γ :

$$(1.1) \quad E_s = \gamma - T \cdot \partial\gamma/\partial T|_{E_s}$$

Pour l'eau et les autres liquides, E_s décroît linéairement quand la température augmente, donc $E_s > \gamma$. Typiquement, $-0,15 \text{ mJ/m}^2/\text{K} < \frac{\partial\gamma}{\partial T} < -0,10 \text{ mJ/m}^2/\text{K}$ et à $T = 300 \text{ K}$, $30 \text{ mJ/m}^2 < TS_s < 45 \text{ mJ/m}^2$. Pour l'eau, $S_s = 0,14 \text{ mJ/m}^2/\text{K}$, $TS_s = 42 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma = 73 \text{ mJ/m}^2$ et $E_s = 115 \text{ mJ/m}^2$.

On verra ci-dessous que l'énergie de surface du solvant doit s'approcher au mieux de l'énergie de surface du graphite, pour faciliter l'exfoliation et empêcher la recombinaison des feuillets. L'énergie de surface du graphite est aussi appelée l'énergie de cohésion ou l'énergie d'exfoliation. Dans la littérature, sa valeur annoncée E_s^G est comprise entre 70 et 80 mJ/m^2 [17, 38, 39]. Cela nous indique que l'eau pure ne peut pas être retenue comme solvant.

Deux publications de l'équipe Coleman détaillent dans leurs annexes les bilans énergétiques permettant d'établir les conditions de stabilité thermodynamique des suspensions exfoliées dans un solvant. La première [17] considère l'énergie à fournir pour dissocier les particules de graphite en monocouches de graphène, et pour dissocier les molécules du solvant ; puis les auteurs considèrent l'énergie dégagée lors de la condensation des feuillets de graphène en multicouches d'épaisseur donnée, et lors de la condensation des molécules de solvant dans le volume laissé libre par les feuillets, et enfin l'énergie dégagée par le contact des molécules de solvant avec les nouveaux composés multicouches. Les auteurs s'appuient sur la relation empirique entre l'énergie d'interaction entre le graphite et le solvant E_s^{G-sol} ,

l'énergie de surface du solvant E_s^{sol} et l'énergie de surface du graphite E_s^G : $E_s^{G-sol} = \sqrt{E_s^{sol} \cdot E_s^G}$. En considérant que le procédé aboutit à une population de feuillets d'épaisseur uniforme et très petite devant l'épaisseur initiale des particules de graphite, l'expression du bilan énergétique par unité de volume de la suspension est :

$$(1.2) \quad \frac{\Delta H_{mix}}{V_{mix}} \approx 2\phi/e \cdot (\sqrt{E_s^{sol}} - \sqrt{E_s^G})^2$$

où ϕ est la fraction volumique de la phase solide, e est l'épaisseur de feuillets de graphène. Le détail des calculs conduisant à ce résultat est accessible dans le 'supplementary Information' de la référence [17].

Une autre approche permet de retrouver plus simplement la relation quadratique $(\sqrt{E_s^G} - \sqrt{E_s^{sol}})^2$ [40]. On considère deux feuillets solides carrés de côté L en cours d'exfoliation (Figure 1.1) n'étant plus en vis à vis que sur une longueur $x < L$. L'énergie du système feuillets - solvant sur la longueur

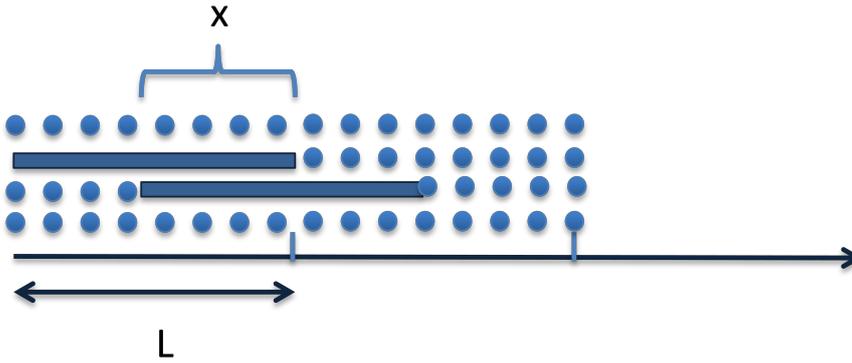


FIGURE 1.1: schéma d'exfoliation en phase liquide.

$2L$ s'exprime par :

$$(1.3) \quad \begin{aligned} E(x) &= -L[(2LE_s^{sol} + xE_s^{sol} + xE_s^G + (L-x)E_s^{G-sol} + (L-x)E_s^{G-sol} + 2LE_s^{G-sol}] \\ &= -L[(2L+x)E_s^{sol} + xE_s^G + (4L-2x)E_s^{G-sol}] \end{aligned}$$

La variation d'énergie entre un état final exfolié ($x = 0$) et un état initial où $x = L$ s'écrit :

$$(1.4) \quad E(x=0) - E(x=L) = L^2[\sqrt{E_s^{sol}} - \sqrt{E_s^G}]^2$$

où on a encore utilisé l'hypothèse que $E_s^{G-sol} = \sqrt{E_s^{sol} \cdot E_s^G}$.

Les solvants possédant une énergie de surface proche de celle du graphite (c'est à dire possédant une tension de surface de l'ordre de 40 mJ/m^2) minimiseront ce coût énergétique.

L'équipe de Coleman a indiqué que les solvants tels le benzoate de benzyle, N-méthylpyrrolidone

(NMP), N, N-Diméthylformamide (DMF) etc. sont des bons solvants pour stabiliser le graphène [17]. Pour le solvant NMP par exemple, comme montré dans le tableau de la figure 1.2, la tension de surface est de $40,1 \text{ mJ/m}^2$. D. Nuvoli et al. ont indiqué que le liquide ionique 1-hexyl-3-méthylimidazolium

| Solvent | Surface tension (mJ/m^2) | % remaining after CF | error |
|---------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|-------|
| Benzyl Benzoate | 45.95 | 8.3 | 1.1 |
| NMP (1-Methyl-2-pyrrolidinone) | 40.1 | 7.6 | 1.7 |
| GBL (γ -Butyrolactone) | 46.5 | 7.6 | 1.7 |
| DMA (N,N-Dimethylacetamide) | 36.7 | 7.2 | 1.4 |
| DMEU (1,3-Dimethyl-2-Imidazolidinone) | 42.5 | 7.2 | 1.4 |
| NVP (1-Vinyl-2-pyrrolidone) | 42.7 | 6.6 | 2.1 |
| N12P (1-Dodecyl-2-pyrrolidinone) | 34.5 | 5.4 | 1.5 |
| DMF (N,N-Dimethylformamide) | 37.1 | 4.5 | 1.6 |
| DMSO (dimethyl sulfoxide) | 42.98 | 4.1 | 1.0 |
| IPA (isopropanol) | 21.66 | 3.4 | 0.6 |
| N8P (1-Octyl-2-pyrrolidone) | 34.5 | 2.6 | 2.4 |
| Acetone | 25.2 | 2.5 | 0.8 |

FIGURE 1.2: Les meilleurs solvants classés en fonction du pourcentage de graphène présent. D'après [17].

hexafluorophosphate (HMIH) stabilisait une concentration élevée de feuillets de graphène jusqu'à une concentration de $5,33 \text{ g/L}$ [28]. Par ailleurs, J. Shen et al. ont souligné que l'efficacité d'exfoliation par des solvants possédant la même tension de surface pouvait considérablement varier [41]. Ils ont affiné cette approche en considérant que les attractions moléculaires causant la tension de surface résultent de la liaison hydrogène (contribution polaire) et des interactions de London (contribution dispersive), contributions intervenant indépendamment. Ils aboutissent à la conclusion que le rapport des contributions polaires et dispersives du solvant doit être proche du rapport des contributions polaires et dispersives du solide ($0,47$ pour le graphite). Ainsi, le mélange H_2O : Isopropanol = $1 : 1$ peut aussi stabiliser efficacement une solution de graphène.

Une autre option consiste à utiliser des solvants appartenant aux molécules aromatiques perfluorées, tels que l'aphthalene, TCNQ [42], pentafluorobenzonitrile ($0,1 \text{ g/L}$ de graphène) [23], Polycyclicaromatic hydrocarbons (PAHs) dérivés etc. [36]. Ces composés stabilisants peuvent interagir de façon non covalente avec le graphène par adsorption de surface, la formation de micelles et de l'interaction $\pi - \pi$. Néanmoins, les solvants organiques présentent de nombreux inconvénients. Par exemple, le NMP est toxique pour les organes reproducteurs, tandis que le DMF peut être toxique pour de multiples organes. Par ailleurs, ces solvants ne sont pas écologiques, ils nécessitent de prendre des soins particuliers. En outre, les solvants organiques ont un point d'ébullition élevé (ex : NMP 203°C , 154°C DMF), ce qui entraîne des difficultés de purification du graphène.

1.2.2 Dispersion en solution aqueuse

Bien que l'utilisation de l'eau comme solvant pour la production de graphène soit plus écologique que l'emploi de solvant organique, la valeur de sa tension superficielle ($72,8 \text{ mJ/m}^2$) la rend incompatible avec la mise en suspension de graphène. Mais en présence de certaines molécules stabilisantes, l'énergie libre de surface entre les deux phases peut être réduite parce que les stabilisants recouvrent la surface de graphite pour que le graphite se stabilise dans la solution. Les molécules efficaces sont les tensio-actifs [26, 30, 32, 33] et certains polymères [34, 35]. Dans cette thèse, on ne discutera que le cas des agents tensio-actifs.

Un agent tensioactif (ou surfactant) est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces différentes. Tout objet revêtu par des tensioactifs est stabilisé contre la re-agrégation grâce aux interactions répulsives créées par les tensioactifs. Un tensio-actif est une molécule amphiphile qui contient une tête hydrophile (ou une partie soluble dans l'eau) et une queue hydrophobe qui se compose généralement de chaînes hydrocarbonées (ou une partie soluble dans l'huile). Elle permet ainsi de solubiliser deux phases non miscibles.

Les tensioactifs sont regroupés en quatre types selon la nature de la partie hydrophile :

- Tensioactifs anioniques : la partie hydrophile est chargée négativement ;
- Tensioactifs cationiques : la partie hydrophile est chargée positivement ;
- Tensioactifs zwitterioniques ou amphotères : la partie hydrophile comporte une charge positive et une charge négative, la charge globale est nulle ;
- Tensioactifs non ioniques : la molécule ne comporte aucune charge nette.

La nature de l'interaction répulsive est contrôlée par la structure de la partie tête. Pour les tensioactifs ioniques, ces répulsions sont de nature électrostatique, alors que pour les tensioactifs non ioniques, elles peuvent être dues à plusieurs sources, telles que les interactions stériques [43].

Pour les surfactants ioniques, la partie queue du surfactant peut s'adsorber sur des objets non polaires, tels que les couches de graphène, par des interactions de Van der Waals. Les couches de graphène dispersées et entourées de surfactant ionique seront stabilisées par la répulsion électrostatique.

Dans le cas d'un surfactant non-ionique, le mécanisme de stabilisation est plutôt basé sur l'effet stérique. La partie queue est absorbée par la couche de graphène, tandis que la partie tête s'étend vers le milieu aqueux. Lorsque deux couches revêtues par les tensioactifs se rapprochent l'une de l'autre, les parties hydrophiles commencent à interagir, aboutissant à une répulsion osmotique entre les couches.

Bien que le mécanisme de stabilisation soit connu, les critères de détermination du tensioactif et de sa concentration optimale doivent être étudiés selon les expériences.

A l'issue d'un traitement par ultrasons, deux équipes ont étudié en détail l'influence des surfactants

sur la stabilité des solutions graphène/eau/surfactant à travers la concentration finale de graphène obtenue après centrifugation. Le choix des surfactants a été piloté par l'expérience acquise auparavant dans la synthèse des nanotubes de carbone. L'équipe de Coleman a comparé l'efficacité des agents tensio-actifs ioniques et non ioniques en utilisant toujours 5 g/L de graphite et 0,1 g/L de tensioactifs, valeur inférieure à la concentration micellaire critique [43]. Ils ont obtenu les résultats reproduits dans la figure 1.3. Les taux de concentrations en graphène et en multifeuillets ont été déduits par spectroscopie UV visible avec un coefficient d'atténuation de 6600 L/g/m [26]. Comme montré dans la figure 1.3, il apparaît que les tensioactifs de sulfate d'alkyle (en rouge) sont moins efficaces que les autres tensioactifs ioniques (vert) ou tensioactifs non ioniques (bleu). Néanmoins, les concentrations estimées ne varient que d'un facteur 2.

Guardia et al. ont étudié également les différences de dispersion présentées par les tensioactifs

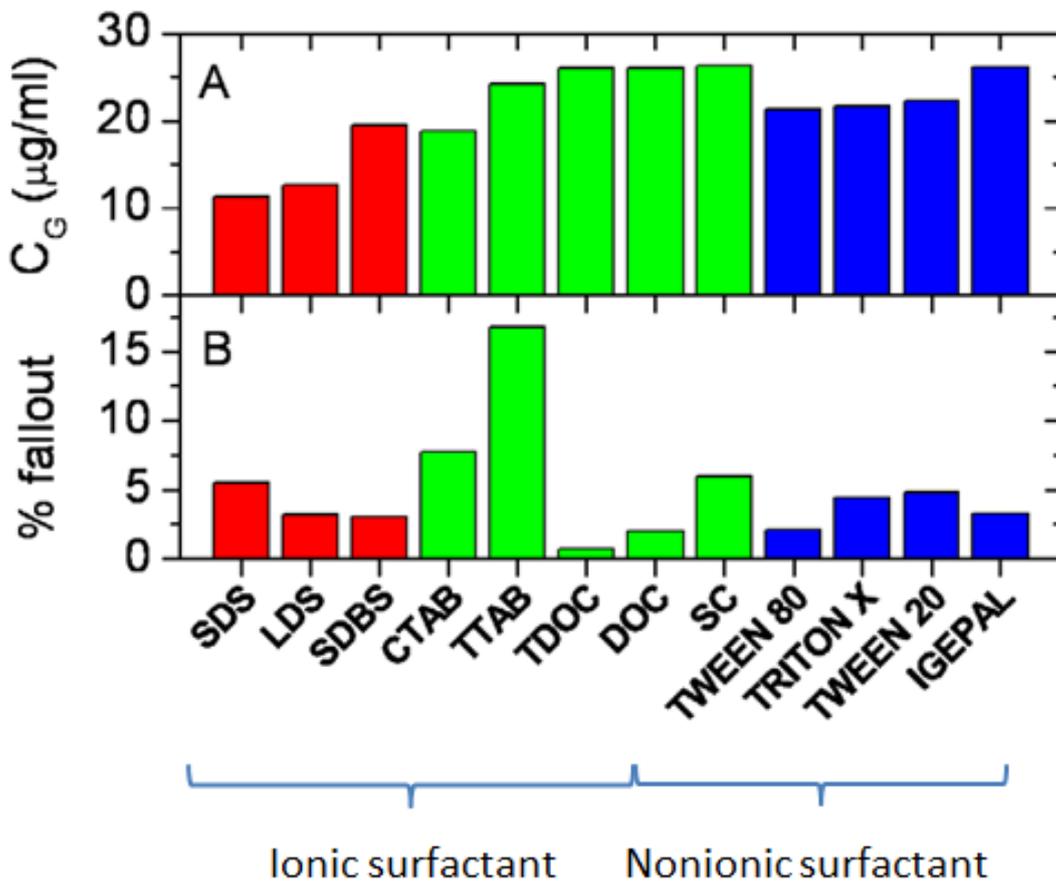


FIGURE 1.3: (A) : Concentration du graphène restant après centrifugation ; (B) : Quantité de graphène qui sédimente au bout de 7 jours, exprimée en pourcentage de la concentration initiale. D'après [43].

ioniques et non ioniques [31]. Ils ont utilisé du graphite avec une concentration de 100 g/L, avec 5 g/L puis 10 g/L de tensioactif. La concentration initiale en graphite relativement élevée était justifiée par la volonté de limiter le temps de traitement par ultrasons pour produire du graphène.

Les concentrations de tensio-actifs étaient volontairement choisies pour être au-dessus de la concentration micellaire critique. La figure 1.4 montre que les tensioactifs non ioniques sont plus efficaces pour stabiliser le graphène exfolié que ceux ioniques, pour ces deux concentrations. Là encore, la concentration de ce que les auteurs appellent du graphène est estimée par l'absorption optique des solutions en spectrométrie UV visible mais ici les auteurs ont retenu un coefficient d'extinction de 1390 L/g/m . Néanmoins, la hiérarchie des taux de production de graphène par les différents surfactants est confortée par une visualisation directe des échantillons liquides. Ce sont dans ces conditions que les auteurs ont annoncé une concentration finale de 1 g/L .

Outre que les procédés d'obtention du graphène étaient différents pour chaque équipe, les différentes

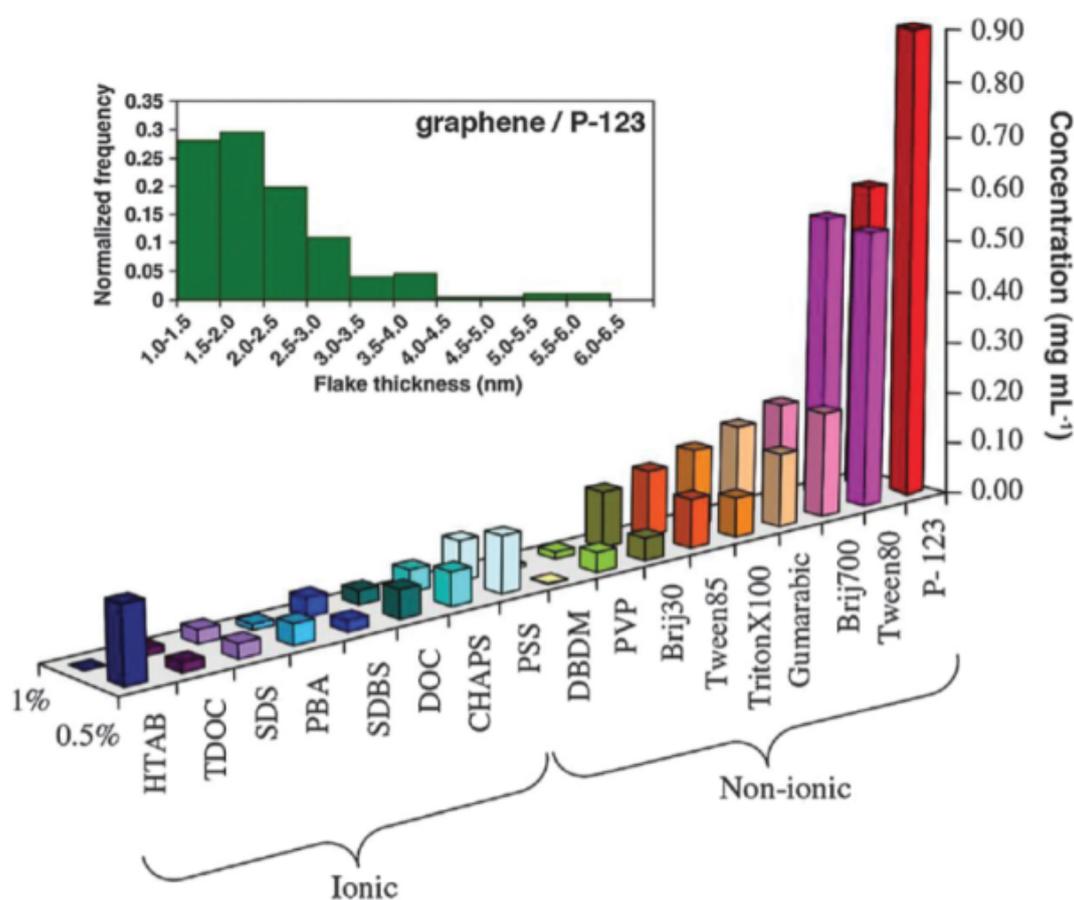


FIGURE 1.4: Concentration de graphène restant après la centrifugation pour des dispersions stabilisées à différentes concentrations de surfactants. Deux concentrations de tensioactifs sont présentées : 5 g/L et 10 g/L ($0,5 \%$ et $1,0 \%$ wt/vol). Figure intégrée : Distribution en épaisseur de 200 flakes via AFM. D'après [31].

conclusions entre surfactants ioniques et non ioniques s'expliquent par leur concentration. D'ailleurs, Wang et al. ont récemment indiqué que chaque tensioactif ionique possède une concentration optimale (concentration initiale de graphite 5 g/L) pour stabiliser le graphène, soit $0,1 \text{ g/L}$ pour SDOC

(Sodium deoxycholate), 0,05 g/L pour SDBS (sodium dodecyl benzene sulfonate), 0,5 g/L pour SDS (Sodium dodecyl sulfate) et 0,5 g/L pour HTAB (Hexadecyltrimethylammonium), comme indiqué sur la figure 1.5 [44]. Lotya et al. ont également trouvé une concentration optimale de 0,1 g/L pour le sodium cholate (nommé SC dans l'article, la concentration initiale de graphite était de 5 g/L) [26]. Pour les tensioactifs ioniques SDOC, SDBS, SDS et HTAB, la concentration en graphène C_G atteint un maximum avec l'augmentation de la concentration en tensioactif C_{sur} , avant de diminuer. En revanche, pour les tensioactifs non ioniques, comme Tween 80 et le Triton X-100, C_G atteint une valeur maximale qui reste ensuite quasiment constante avec l'augmentation de C_{sur} . Cela explique l'effondrement de concentration en graphène présenté par les surfactants ioniques trop concentrés dans les expériences de Guardia et al. [31]. Pour les surfactants ioniques, il existe probablement une

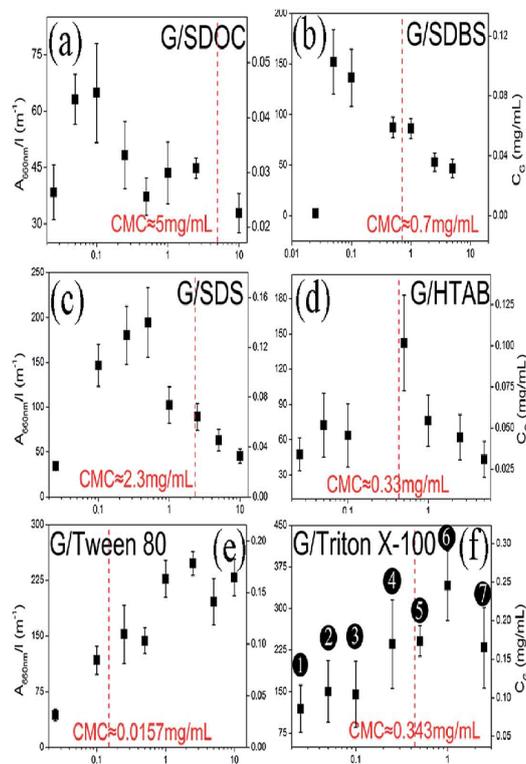


FIGURE 1.5: (a)-(f) : Evolution de la concentration en graphène en fonction de la concentration de tensioactif, concentration initiale de graphite 5 g/L. D'après [44].

concentration critique pour la stabilisation, et cette concentration est relativement faible (0,05 g/L), mais les surfactants non ioniques n'ont pas de concentration critique.

Il est connu que le graphène n'est pas stable thermodynamiquement dans de l'eau. Il faudrait donc rajouter le tensio actif afin de stabiliser une suspension aqueuse de graphène. Néanmoins, G. Bepete et al. ont développé un protocole qui permet d'obtenir une solution aqueuse de graphène sans solvant ni surfactant [45, 46]. Les auteurs préparent d'abord un composé d'intercalation du graphite (sel de graphite KC_8) qui est ensuite dissous et exfolié dans un solvant (THF, Tétrahydrofurane) pour

produire une solution de graphénure (graphène chargé négativement). Les ions graphénures sont oxydés par contact à l'air et immédiatement transversés dans de l'eau dégazée. Si tel n'était pas le cas, les gaz dissous dans l'eau s'adsorbent sur le graphène et favoriseraient la réaggrégation du graphène. L'absence de gaz dissous permet aux ions OH^- de s'adsorber sur le graphène et de créer des forces répulsives entre chaque feuillet. Le solvant est ensuite évaporé.

1.3 Exfoliation

Le graphène est le plan atomique élémentaire du graphite, les couches de graphène sont liées par l'interaction de Van der Waals. La force de Van der Waals est relativement faible et peut être surmontée par une force mécanique extérieure. Ainsi, le graphite peut être exfolié 'couche après couche' pour fournir des monocouches de graphène, en surmontant la force Van der Waals entre les couches adjacentes.

L'exfoliation en phase liquide est présentée comme étant une des façons les plus séduisantes pour exfolier efficacement une quantité relativement importante de graphène. Nous nous limiterons par la suite à ne discuter que des différents aspects de cette technique.

1.3.1 Force d'exfoliation

Deux forces mécaniques principales permettent d'exfolier le graphite : une force perpendiculaire aux plans et une force parallèle aux plans (normal force et shear force en anglais), comme indiqué sur la figure 1.6. Une force perpendiculaire à la surface peut être exercée par un clivage micromécanique, par exemple à l'aide d'un ruban adhésif [1, 47]. L'application d'une force parallèle modifie le mouvement relatif entre deux couches de graphite. L'application de contraintes normales et/ou tangentielles permet de décomposer de plusieurs façons le graphite en mono- ou multi- couches de graphène. Un autre effet qui peut apparaître pendant l'application de la force est la fragmentation, qui coupe les particules en plus petits morceaux.

1.3.2 Exfoliation par cavitation acoustique

Dès 2008, il a été démontré que la cavitation acoustique permettait de réaliser l'exfoliation du graphène en phase liquide. Depuis, cette méthode a été utilisée aussi bien dans des solutions surfactées que dans des solvants organiques.

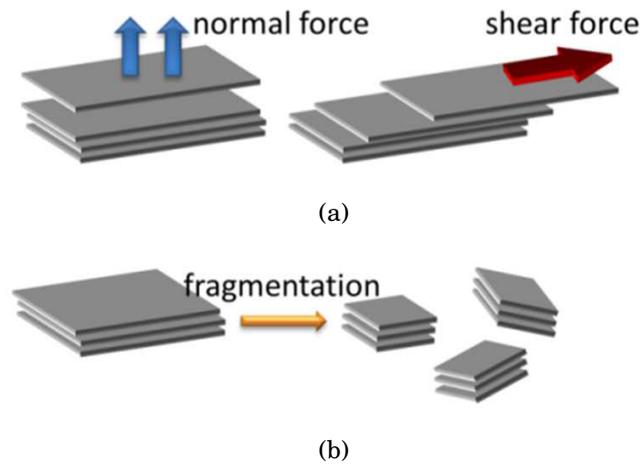


FIGURE 1.6: Deux moyens mécaniques pour exfolier le graphite en graphène (normal force, shear force) et un autre effet (fragmentation) au cours du processus. D'après [48].

L'exfoliation résulte des conditions physiques associées à la cavitation. La cavitation est un processus de croissance puis d'implosion de bulles de vapeur dans un liquide, en raison des variations ou oscillations de pression autour de sa valeur saturante. L'implosion des bulles de cavitation induit des micro jets liquides et une onde de choc, qui sont à l'origine de l'exfoliation du graphite comme schématisé sur la figure 1.7 [49]. L'implosion de nombreuses micro-bulles conduit à la génération périodique de contraintes visqueuses et de pression qui peuvent aboutir à la formation de feuillets. Comme le montre la figure 1.7, Yi et Shen suggèrent que selon son orientation, le micro-jet pourrait générer une force résultante normale ou tangentielle aux couches de graphite [48]. Cependant, l'influence des conditions de sonication sur le rendement de production de graphène n'est pas toujours claire. Il est curieux de constater dans la littérature que les conditions précises auxquelles sont soumises les solutions à exfolier sont très rarement explicitées. Hernandez et al. parlent d'un traitement d'une demi-heure dans un bac à ultrasons de faible puissance, sans préciser cette puissance ni la fréquence des ultrasons [17]. Shen et al. précisent que leur fréquence de travail est de 40 kHz mais ne donnent pas de valeur de puissance [41]. Wang fournit la puissance du bac (100 W) et la durée du traitement (8 h) [44]. Seul Buzaglo et al. distinguent la cavitation acoustique en bac et la cavitation acoustique générée par une sonotrode [50]. En s'inspirant d'expériences précédentes sur les nanotubes de carbone, ils ont mis au point un procédé mixte entre les deux modes de sonication (bac US 30 W à 37 kHz ; sonotrode 400 W à 20 kHz) et ont mesuré leurs puissances calorimétriques, respectivement $0,3\text{ W}$ et 16 W . Leur conclusion est que la seule puissance n'est pas proportionnelle au rendement de production. Ils estiment qu'un sonicateur à sonotrode aura plutôt tendance à casser les particules, tandis qu'un bac U.S. aura tendance à exfolier. Par combinaison des deux traitements ils annoncent une concentration maximale de graphène de $0,7\text{ g/L}$. Lotya et al. ont remarqué qu'un traitement long (jusqu'à 400 h) et à faible puissance acoustique (Bain US 80 W , 16 W calorifiques

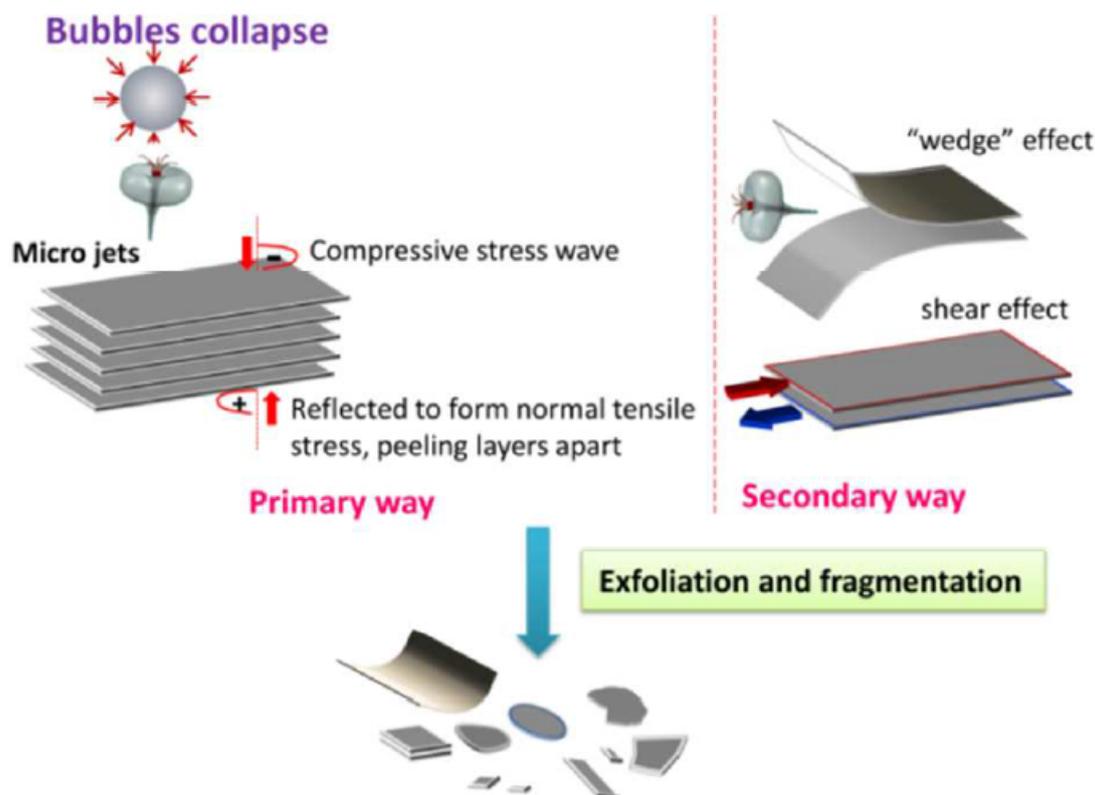


FIGURE 1.7: Mécanisme d'exfoliation par cavitation acoustique. D'après [49].

mesurés) offrait de meilleurs résultats tant quantitativement ($0,3 \text{ g/L}$) que qualitativement [26]. L'efficacité et le rendement du procédé dépendent de la distribution des ondes acoustiques et de leur intensité, ainsi que de la forme et de la taille des récipients [40, 51]. Ils dépendent aussi du surfactant retenu pour empêcher la resédimentation. Comme un bac à ultrasons a un volume limité, il n'est pas possible d'augmenter l'échelle de production à un niveau industriel. Certains chercheurs ont constaté que la concentration finale de graphène est largement affectée par la géométrie de la cuve et le volume de la solution [24, 28]. Un traitement non homogène peut influencer évidemment l'efficacité de l'exfoliation, les particules de graphite autour de la source de vibration ultrasonique peuvent être exfoliées plusieurs fois tandis que l'exfoliation est beaucoup moins fréquente dans la région où la puissance acoustique est plus faible. Ainsi, il est difficile de comparer par exemple les résultats des références [31] et [43] relatives au rôle des surfactants. Guardia et al. [31] produisaient leurs feuillets dans un bac à ultrasons travaillant à la fréquence de 40 kHz , pendant 2 heures de traitement (sauf exception). Ronan et al. [43] utilisaient pendant 30 minutes une sonotrode à la puissance de 560 W . Il y a un consensus pour admettre que la production de graphène ou de multifeuillets comprenant quelques plans augmente proportionnellement à la racine carrée du temps de traitement [31, 52]. Dans un article de revue de 2013, Ciesilski et al. [52] soulignent qu'en augmentant le temps de traitement, on dégrade la taille des feuillets ainsi que leur qualité.

1.3.3 Exfoliation en écoulement hydrodynamique

Pour éviter les inconvénients des traitements par ultrasons, et pour explorer des voies de production pouvant déboucher sur une production pré industrielle, des méthodes d'exfoliation de graphène en écoulement cisailé sont apparues récemment. Dans ces méthodes, les particules de graphite se déplacent avec le liquide et sont soumises à du cisaillement ou à de la cavitation hydrodynamique.

X. Chen et al. ont publié en 2012 une méthode d'exfoliation dans un fluide en rotation rapide [53]. Un tube de centrifugation a été utilisé, l'exfoliation s'est produite dans le tube pour certaines vitesses de rotation (Figure 1.8 (a)). Le déplacement des couches du graphène indique que l'exfoliation se produirait grâce à l'application des forces visqueuses tangentielllement aux plans, ce qui fournirait une force latérale nécessaire pour démarrer le glissement des plans ainsi qu'une force perpendiculaire générant le décollement et la rupture des plans (Figure 1.8 (b-c)). Ces mécanismes se produiraient sur la paroi du tube où les particules de graphites seraient fixées sous l'effet de la force centrifuge. Cette

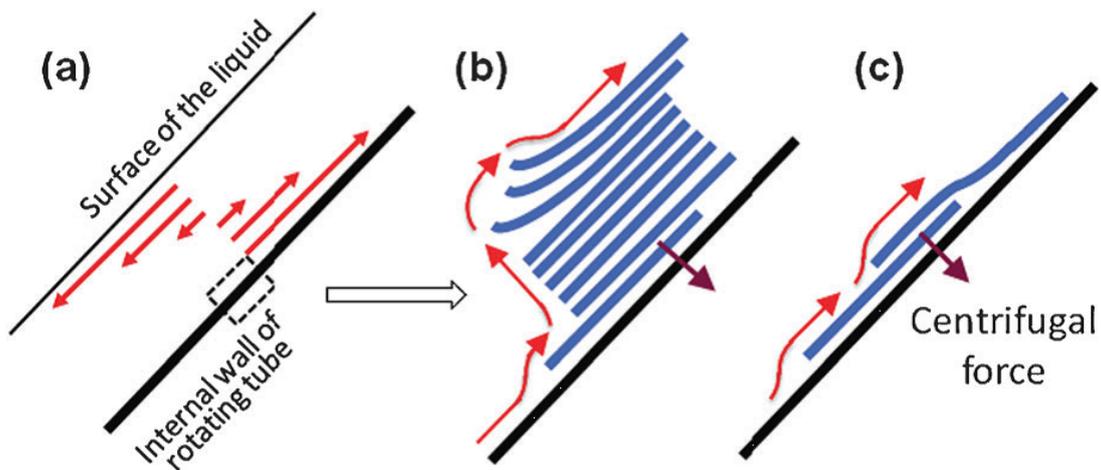


FIGURE 1.8: (a) Schéma du tube fluide ; (b) Processus d'exfoliation vortex avec un glissement et un levage partiel ; (c) Feuillettes de graphène empilées partiellement par la force centrifuge. D'après [53].

technique peut éviter l'apparition de défauts de bord du graphite, ainsi que d'éventuelles oxydations. Mais elle produit de très petites quantités de graphène ($\leq 1wt\%$ de monocouche dans 1 mL NMP). Une autre méthode d'exfoliation en écoulement liquide s'appuie sur la cavitation hydrodynamique. Shen et al. ont rapporté en 2011 la synthèse de graphène par cavitation hydrodynamique [54]. Plusieurs dispositifs différents ont été utilisés, qui comportent un ou plusieurs rétrécissements [49, 54–60] en aval desquels apparaît la cavitation. Les diamètres des rétrécissements sont de l'ordre du millimètre. Dans ce type de dispositifs à écoulement où le phénomène physique agit ponctuellement, le temps de 'résidence' de chaque particule dans la zone diphasique est limité. Cela est considéré comme un avantage susceptible de limiter l'apparition de défauts. Une forte différence de

pression (200 *bar*) exercée par une pompe entre l'entrée et la sortie permet de générer l'écoulement. La cavitation dans le mini-canal muni d'un rétrécissement est jugée seule responsable de l'exfoliation. Le procédé d'exfoliation comporte plusieurs cycles de passage, pour augmenter le rendement de production. A partir d'une solution surfactée de 30 litres avec une concentration de graphite de 19 *g/L* et après 30 minutes de traitement, les auteurs estiment un rendement de production en masse de 4 %, valeur qui s'est avérée par la suite être très largement surévaluée. Plus tard, la même équipe [61] a présenté l'évolution de leur protocole, leur permettant d'atteindre le meilleur rendement en masse : $\approx 10\%$ à partir d'une solution de concentration initiale 1 *g/L* de graphite (soit $\approx 100 \mu\text{g/mL}$), dans un solvant eau – acétone, après 8 *h* de traitement à 200 *bar*. Les concentrations de graphène ont été calculées à partir de mesures d'absorbance avec un coefficient d'extinction constant de 2460 *L/g/m*. Ces concentrations évoluent à peu près linéairement en fonction du temps. Les auteurs observent un effondrement de l'évolution de la concentration en graphène dès lors que la concentration initiale en graphite excède 5 *g/L* (on stagne alors à une production de 30 $\mu\text{g/mL}$). La multitude de phénomènes impliqués rend difficile toute interprétation claire. Dans un récent article de revue [48], ils admettent que le procédé conjugue cisaillement, turbulence, collisions et cavitation.

Nacken et al. ont récemment utilisé un « homogénéiseur » très haute pression pour l'exfoliation du graphène [56]. Par rapport au dispositif purement cavitant de Shen [54], ils peuvent éliminer la cavitation en réglant la pression de sortie à l'aide d'une vanne. Les pressions d'entrée valent typiquement 700 *bar*. Ils considèrent que les collisions entre particules ont un rôle prépondérant dans l'exfoliation. Leur article ne comporte pas de discussion détaillée sur l'hydrodynamique de l'écoulement et par exemple ils ne peuvent pas affirmer ni infirmer que la cavitation était présente dans leurs expériences. Par contre, ils savent que l'écoulement était turbulent dans la zone de traitement. On ne peut pas savoir si le traitement d'exfoliation a lieu uniquement au niveau du rétrécissement local ou s'il ne se passe pas quelque chose également au niveau de la vanne de contrôle de la pression de sortie (Figure 1.9(b)). Les auteurs ne désignent pas par graphène le produit résultant de leur traitement.

La turbulence n'est à priori pas une condition nécessaire d'exfoliation dans les dispositifs à écoulement. Arao et Kubouchi ont également utilisé un homogénéiseur à très haute pression mais ont limité son fonctionnement à un régime d'écoulement laminaire dans la zone d'exfoliation [62]. Les auteurs contrôlent le gap entre une vanne et son siège ($\approx 10 \mu\text{m}$). Le liquide à traiter traverse ce gap de façon radiale et est soumis à un cisaillement intense (10^7s^{-1} à 100 *bar*). La production de feuillets multicouches augmente avec la pression d'entrée, atteint un maximum pour une concentration initiale de graphite de 40 *g/L* avant là encore de s'effondrer pour des concentrations plus élevées, et évolue avec le temps comme $t^{0.7}$. Cette notion de concentration critique initiale est similaire à celle mise en évidence par Shen et al. mais la valeur ici est nettement supérieure. Le procédé de fonctionnement optimal est alors, à partir d'une solution de graphite 40 *g/L* + 5 *g/L* de surfactant occupant un volume total de 500 *mL*, d'appliquer 500 *bar* pour produire 3,6 *g* de graphène par heure. Soit un rendement

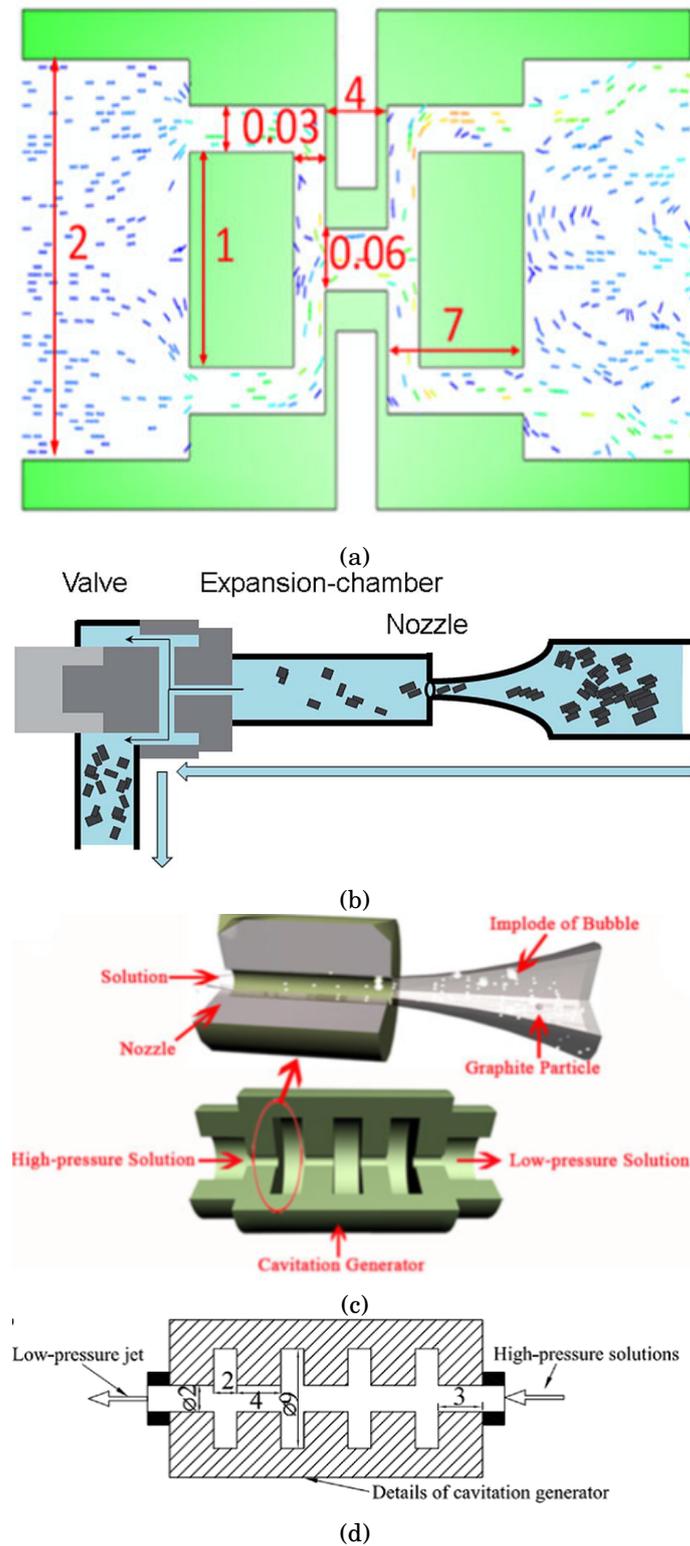


FIGURE 1.9: (a) et (b) : Schéma du microsysteme avec un ou plusieurs canaux muni de constriction pour la production de graphène (diamètre minimum de canal est d'environ $30 \mu\text{m}$). La haute pression ($\approx 10\text{-}70 \text{ MPa}$ utilisée) est exercée par une pompe à piston et la pression de sortie est la pression ambiante. (c) et (d) : Schéma du millisysteme (Diamètre minimum de canal est d'environ 2 mm , P_{in} utilisé est $5\text{-}20 \text{ MPa}$). D'après [54, 59].

de production en masse de 18 % par heure.

Toujours dans la perspective d'une production industrielle de graphène, l'équipe de Coleman et l'équipe de Shen (qui a aussi développé l'exfoliation par cavitation hydrodynamique) ont montré qu'une force de cisaillement élevée pourrait conduire à une production de graphène à grande échelle [40, 55]. Ils ont utilisé un simple mixer avec un rotor et un stator entouré d'une grille, séparés par un gap de quelques dizaines de microns. Les particules entraînées dans le gap sont ensuite expulsées par les ouvertures de la grille (comme montré dans la figure 1.10). Paton et al. ont souligné que la

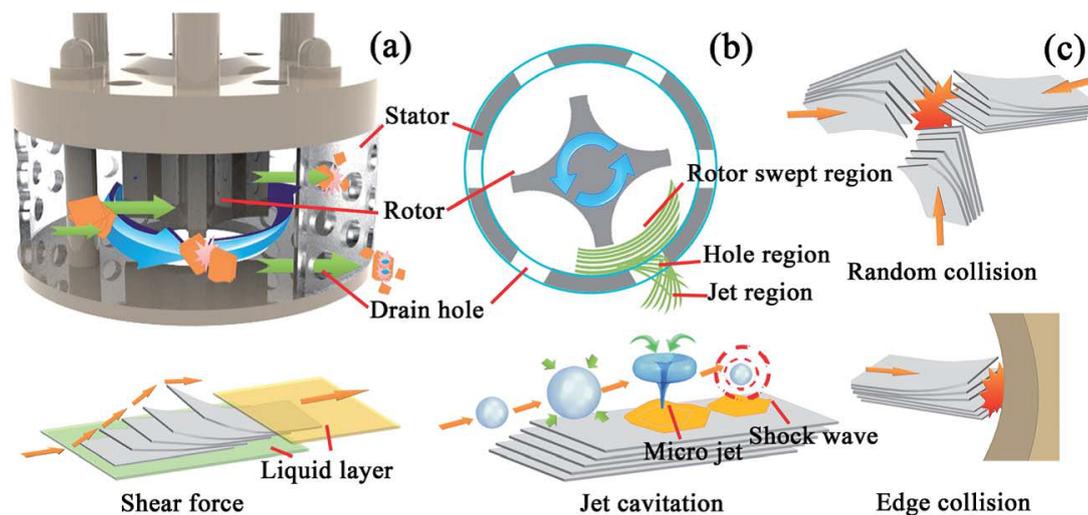


FIGURE 1.10: (a) : Dessin en 3D du générateur de cisaillement ; (b) : Régions principales de dissipation d'énergie du mélangeur à fort cisaillement (vue en coupe) ; (c) : Modèle schématique d'exfoliation du graphène par cisaillement, collision et cavitation. D'après [63].

puissance d'un mixer n'est que de quelques dizaines de Watt par litre traité [40]. Ils ont considéré comme paramètres le diamètre du rotor (de 13 à 110 mm), la concentration initiale de graphite (de 1 à 100 g/L), le temps de traitement (de 3 à 540 min), le volume traité (de 0,2 à 300 L) et la vitesse de rotation du rotor (de 500 à 7000 tour par min). Ils ont étudié des particules dispersées dans un solvant et dans une solution aqueuse surfactée. Ils ont enfin effectué un essai de production de masse, et ont produit à partir d'un bain de 300 L chargé de 30 kg de graphite une quantité de 21 g de graphène (soit une concentration de 0,07 g/L). On remarquera néanmoins que les auteurs ont essentiellement travaillé avec des particules de graphite de taille initiale 150 μm supérieure au gap du mixer ; il est possible que ce soient les résidus de plus petite taille qui ont été préférentiellement traités.

La compilation de leurs résultats expérimentaux leur a permis d'établir une loi empirique exprimant la concentration de graphène en fonction des paramètres précédemment cités et en fonction du milieu liquide (solvant ou surfactant). Ils trouvent que la concentration finale évolue linéairement avec le temps et la concentration initiale en milieu aqueux, tandis qu'elle évolue en puissance 2/3 avec le temps dans un solvant. Ensuite, la concentration sature après un temps caractéristique

que les auteurs relient au temps nécessaire pour traiter tout le volume fluide. La taille latérale des produits exfoliés diminue lorsque la vitesse de rotation augmente. Leur principale conclusion est que la turbulence n'est pas nécessaire pour l'exfoliation. L'exfoliation peut se produire non seulement dans le régime turbulent, où le nombre de Reynolds (Re) est élevé, mais aussi dans le régime où la turbulence n'est pas complètement développée.

Cette technique du 'mixer' a été parallèlement publiée par Liu et al. Ils ont dispersé le graphite (sans préciser ses dimensions) dans un mélange H_2O – Isopropanol, réputé favorable à l'exfoliation grâce à son énergie de surface et à sa plus forte viscosité, et observé une augmentation de la concentration $\approx \sqrt{t}$. Les produits de l'exfoliation ont également des dimensions réduites : 95 % ont une dimension latérale comprise entre 1 et 450 nm, 62 % ont une épaisseur inférieure au 1 nm, et ils ont mesuré une concentration de 0,27 g/L après une heure de traitement.

Il est possible d'estimer les conditions critiques d'exfoliation dans un solvant, à partir de l'expression de l'énergie de liaison établie par l'équation 1.3 et rappelée par l'équation 1.5 (démonstration de l'exfoliation des feuillets de graphite est sur la figure 1.11) :

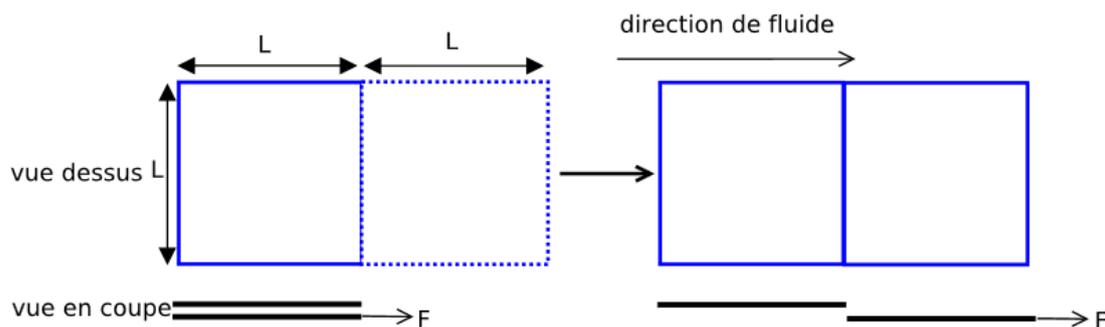
$$(1.5) \quad E(x) = -L[(2L + x)E_s^{sol} + xE_s^G + (4L - 2x)E_s^{G-sol}]$$

Le travail mécanique de la force $F(x)$ exercée parallèlement à un feuillet doit dépasser l'énergie de liaison $E(x)$: $F(x) \cdot \partial x = -\partial E$. On trouve ainsi :

$$(1.6) \quad F(x) = -\partial E / \partial x = L[E_s^{sol} + E_s^G - 2E_s^{G-sol}] = L[\sqrt{E_s^{sol}} - \sqrt{E_s^G}]^2$$

$F(x)$ est constant et ne varie pas en fonction du niveau d'exfoliation. Dans un écoulement cisailé, cette force est créée par la contrainte tangentielle τ telle que $\tau = F/L^2$. Et pour un fluide newtonien, la contrainte tangentielle est liée avec le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ par : $\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$, où μ est la viscosité dynamique. On en déduit : $\dot{\gamma} = \frac{F}{\mu L^2}$, donc $\dot{\gamma}_{min} = \frac{(\sqrt{E_s^G} - \sqrt{E_s^{sol}})^2}{\mu L}$. $\dot{\gamma}_{min}$ est le taux de cisaillement minimum pour procéder à l'exfoliation mécanique. Pour le cas du solvant NMP (énergie de surface $E_s^{sol} = 69 \text{ mJ/m}^2$, viscosité $\mu = 0,0017 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) et avec une taille de graphène $L \approx 800 \text{ nm}$, on trouve : $\dot{\gamma}_{min} = 10^4 \text{ s}^{-1}$ ce qui est une valeur modérée [40]. Mais ce taux de cisaillement évolue quadratiquement avec la différence des racines carrées des énergies de surface. Dans le cas le plus défavorable avec de l'eau pure, dont l'énergie surface $E_s^{sol} = 115 \text{ mJ/m}^2$, la viscosité $\mu = 0,001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, cette dernière égalité fournirait un cisaillement critique de $\dot{\gamma} = 8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. D'autres auteurs ont ensuite retenu et avancé cette valeur critique de cisaillement de 10^4 s^{-1} , en oubliant qu'elle n'a de sens que pour une solution dans le solvant NMP.

En conclusion, l'exfoliation dans un régime d'écoulement cavitant ou fortement cisailé est possible sous certaines conditions. Cette orientation expérimentale semble meilleure que l'exfoliation par cavitation acoustique, dont les inconvénients sur l'efficacité et les défauts de structure ont été démontrés. Mais le nombre de paramètres impliqués dans le processus d'exfoliation est tel qu'il est

FIGURE 1.11: *modèle exfoliation.*

très difficile de dégager un protocole incontournable. On remarque également que parmi toutes les références citées ici, aucune ne cherche à expliciter le temps réel de traitement subi par une particule de graphite.

1.4 Purification

À ce jour, aucune méthode ne présente un rendement d'exfoliation de 100 %. L'exfoliation en phase liquide produit des feuillets avec une largeur latérale et une épaisseur variable, la solution finale est polydispersée en taille et en épaisseur. Après l'étape d'exfoliation, il est donc nécessaire de séparer les particules de graphite résiduelles des multicouches ou monocouches de graphène. La capacité de sélectionner la taille et l'épaisseur des produits est nécessaire et utile, afin d'aboutir si possible à des dispersions riches en monocouches.

La centrifugation des solutions traitées est unanimement employée par les équipes travaillant sur l'exfoliation du graphène en phase liquide. Mais curieusement, les conditions de centrifugation suivies (vitesse de rotation et durée) semblent provenir d'essais empiriques inspirés par les résultats publiés préalablement dans la littérature. De plus, n'indiquer que la vitesse angulaire de rotation ω sans préciser la distance r séparant l'axe de rotation du sommet de la suspension centrifugée est imprécis, puisque la force d'inertie à l'origine de l'accélération de la sédimentation varie en $\omega^2 r$. La valeur de référence devrait être $\omega^2 r/g$; néanmoins, la plupart des centrifugeuses de laboratoire utilisées dans ces études présentent $r \approx 0,1$ à $0,15$ m, ce qui permet d'estimer l'accélération en nombre de g ne connaissant que ω , et inversement d'estimer ω en ne connaissant que le nombre de g .

La séparation est basée sur la taille et la densité des particules. Différents fragments de tailles différentes sédimenteront avec des forces centrifuges minimales différentes. Lors de la centrifugation, les plus grosses particules sédimenteront au fond de l'éprouvette même pour des forces centrifuges petites, alors que les petits fragments restent dans le surnageant et nécessitent plus de force et plus

de temps pour sédimenter.

Les premières publications indiquaient une vitesse et une durée de respectivement 500 rpm ($\approx 30 g$) et 90 minutes [17, 26]. Ces conditions ont évolué à 2000 rpm ($\approx 536 g$) et 30 minutes [26] ou 1500 rpm ($\approx 300 g$) et 90 minutes [43]. Des durées de centrifugation très courtes ont été publiées par Guardia et al. (5 minutes à 5000 g soit $\approx 6000 rpm$) [31] et Halim et al. (5 minutes puis 15 minutes à 14500 rpm soit $\approx 28000 g$) [64]. La vitesse de centrifugation la plus faible trouvée dans la littérature égale à 25 g (soit environ 450 rpm) pour 45 minutes de traitement [61].

L'équipe de J. N. Coleman a dépassé cette approche empirique en développant deux techniques de sélection de taille qui sont basées sur l'ultracentrifugation [65, 66]. La première technique de séparation consiste à diminuer la vitesse de centrifugation de pas en pas [65]. On centrifuge la dispersion initiale avec une vitesse de centrifugation élevée, laissant les petits feuillets vers le surnageant et entraînant les plus gros feuillets dans le sédiment. On collecte le surnageant et on dilue le sédiment (d'où sont absentes les plus petites particules) dans une nouvelle solution, que l'on centrifuge avec une vitesse moins élevée. En réitérant cette opération (collecte du surnageant, dilution du sédiment) sur chaque sédiment à une vitesse de rotation de plus en plus faible, on arrive à séparer les feuillets en fonction de leur taille, comme montré sur la figure 1.12. Les tailles de particules et leur concentration après chaque séparation sont analysées par spectroscopie UV-Visible, Raman et TEM.

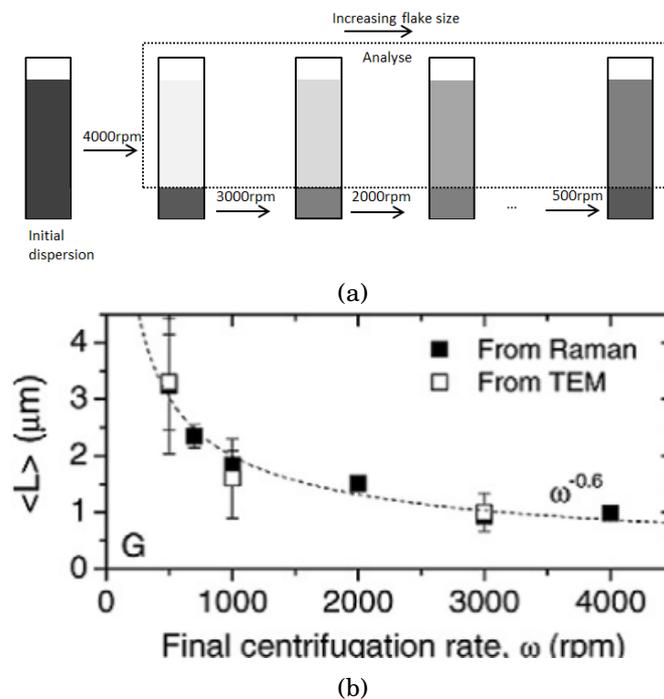


FIGURE 1.12: (a) Processus de séparation en diminuant la vitesse de centrifugation ; (b) Taille moyenne des particules obtenues, obeissant à la relation $\omega^{-0,6}$, où ω est la vitesse de centrifugation. D'après [65].

Cette première technique permet de séparer les particules par élimination progressive des tailles les plus faibles. Pourtant, elle ne permet pas de récupérer une grande quantité de graphène puisque le graphène de petite taille est éliminé. Pour mieux séparer les particules et récupérer davantage de monocouche de produit, l'équipe de J. N. Coleman a ensuite développé une deuxième technique qui s'appelle « liquid cascade centrifugation » [66].

Le principe de cette technique, testée sur du WS_2 , est d'éliminer progressivement les particules les plus larges, en récupérant le surnageant après chaque étape de centrifugation et en le soumettant à une vitesse de plus en plus élevée (Figure 1.13). D'abord, la dispersion initiale après l'exfoliation a été centrifugée à basse vitesse ($1,5 \text{ krpm}$, 240 g) pour éliminer les grosses particules résiduelles. Le surnageant est ensuite centrifugé à une vitesse plus élevée (2 krpm , 426 g) et le sédiment est isolé. Ce sédiment contient des feuillets de particules qui sont relativement grandes. Le surnageant produit après la centrifugation à 2 krpm contient toutes les particules sauf les plus grandes. Il est ensuite centrifugé à une vitesse plus élevée (3 krpm , 958 g), le nouveau sédiment, contient les particules qui sont légèrement plus petites que le sédiment précédent. Le surnageant est centrifugé de nouveau et la cascade continue sur plusieurs étapes en augmentant continuellement la vitesse de centrifugation. Généralement, comme les particules les plus grandes sont éliminées à chaque étape de centrifugation, les particules dans le surnageant deviennent de plus en plus petites et fines. Après chaque étape, le sédiment contient des particules de plus en plus petites, qui peuvent être redispersées dans la solution de surfactant ou de l'eau pour obtenir les dispersions sélectionnées en fonction de la taille. Cette technique permet de récupérer une distribution de taille spécifique. Mais ce procédé n'a pas d'influence avérée sur le nombre moyen de feuillets par particules.

Aucune des références citées sur cette question de la centrifugation ne présente une quelconque estimation de la vitesse de sédimentation d'une particule de taille donnée en fonction de ω et de la durée de traitement. Seuls Nacken et al. estiment la taille maximale des particules résiduelles subsistant dans le surnageant, en fonction de ω , de la durée de centrifugation et des rayons minimum et maximum de rotation de l'éprouvette contenant la solution [56]. Leurs conditions expérimentales obéissaient à la volonté d'éliminer toute particule de dimension latérale supérieure à 400 nm . Mais leur calcul assimile les feuillets à des sphères de diamètre égal à leur dimension latérale. A ces échelles où les nombres de Reynolds sont très largement inférieurs à l'unité, il n'est pas du tout évident que les forces de frottement s'exerçant sur une sphère possèdent la même intensité que celles s'exerçant sur une plaque infiniment mince.

En effet, la centrifugation est l'accélération du phénomène naturel de sédimentation d'une particule solide dans un liquide. La vitesse de sédimentation constante est atteinte quand le bilan des forces de pesanteur, d'Archimède et de frottement, est nul.

La sédimentation d'un feuillet de graphène à une vitesse U dans un liquide de masse volumique ρ_0

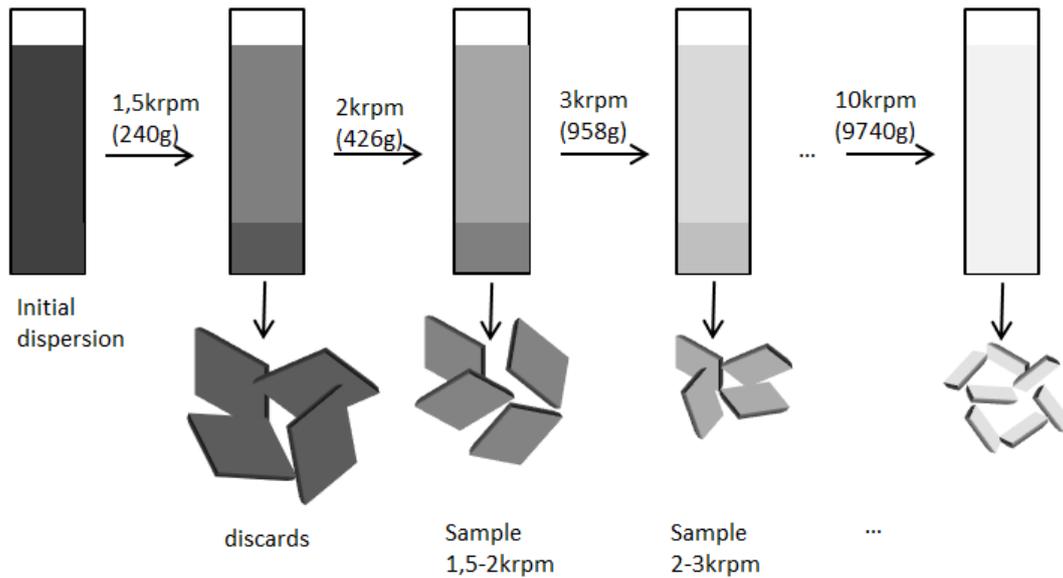


FIGURE 1.13: *Processus de séparation en augmentant la vitesse de centrifugation, inspiré par référence [66].*

et de viscosité μ correspond à une configuration extrême en mécanique des fluides. En assimilant le graphène à un disque de diamètre D et d'épaisseur e , on est dans la situation où le facteur de forme $D/e \rightarrow \infty$ et où le nombre de Reynolds associé sera très nettement inférieur à l'unité.

Toutes les publications relatives au graphène calculent conventionnellement une vitesse de sédimentation basée sur l'hypothèse que les particules sont sphériques. Cela peut se justifier pour les microparticules de graphite mais ça n'est pas le cas pour le graphène. Pour un tel objet, sa position parallèle ou perpendiculaire au sens de l'écoulement devrait influencer la vitesse de sédimentation. Sachant que les solutions centrifugées comportent des particules de toutes tailles et de toutes formes, que ces particules interagissent entre elles, le problème de la sédimentation du graphène est alors très compliqué et constitue un sujet en soi. Les estimations faites ci-dessous n'ont donc pour but que de déterminer des ordres de grandeur.

En régime d'écoulement stationnaire, le poids apparent d'un objet de masse volumique ρ et de volume V est compensé par la force de traînée F_d dont l'intensité obéit donc à :

$$(1.7) \quad F_d = (\rho - \rho_0) \cdot V \cdot g$$

La traînée est donc proportionnelle au volume de l'objet et à sa densité. On est dans la situation d'un écoulement de Stokes à très faible nombre de Reynolds. Dans ce cas, la simplification des équations de la mécanique des fluides et une analogie dimensionnelle démontrent qu'il y a une relation linéaire entre F_d , U , μ et une longueur caractéristique L qui traduit l'échelle des variations du champ de vitesse du fluide dans le référentiel de l'objet :

$$(1.8) \quad F_d = C \cdot \mu \cdot U \cdot L$$

où C est une constante qui ne dépend que du profil de l'objet. Les valeurs de C pour différents profils sont fournies dans le tableau 1.1. Celles d'un disque en déplacement frontal ou dans son plan sont déduites de l'ellipsoïde aplati en déplacement polaire ou transverse¹.

| Objet | C | Longueur caractéristique |
|----------------|--------|--------------------------|
| Sphère | 3π | Diamètre |
| Disque frontal | 8 | Diamètre |
| Disque plan | 16/3 | Diamètre |

TABLE 1.1: *Différentes valeurs C de l'équation 1.8 dépendant du profil.*

A ces profils conventionnels, il est intéressant d'ajouter ceux de plaques planes de longueur L très grande devant leur largeur l . Nos observations ont en effet démontré la présence de tels objets. Pour ces profils, C n'est plus constant et est légèrement modulé par un nombre de Reynolds² calculé avec l comme longueur caractéristique (Re_l) :

$$(1.9) \quad C = \frac{4\pi}{2,2 - \ln Re_l}$$

pour une plaque exposée face à l'écoulement (écoulement frontal).

$$(1.10) \quad C = \frac{4\pi}{3,1946 - \ln Re_l}$$

pour une plaque se déplaçant dans son plan (écoulement parallèle) .

On notera que pour ces écoulements à très faible nombre de Reynolds, l'orientation des objets ne change pas pendant la sédimentation [67].

Les équations 1.7 et 1.8 permettent d'établir que :

$$(1.11) \quad Ar = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \cdot \frac{V \cdot g}{v^2} = C \cdot Re$$

où Ar est le nombre d'Archimède et $v = \mu / \rho_0$.

Pour un objet de volume connu, la connaissance de C et le calcul de Ar permettent de vérifier la

1. Pour plus de détail voir le lien https://fr.wikipedia.org/wiki/Écoulement_de_Stokes

2. Pour une définition du nombre de Reynolds, voir le chapitre 2.

validité de l'hypothèse $Re < 1$. Les expressions de U pour une situation où C est constant³(sphère ou disque) sont indiquées dans le tableau 1.2.

L'analyse est moins simple pour les plaques rectangulaires puisque C dépend de U . On détermine U

| Sphère | Disque frontal | Disque parallèle |
|---|---|--|
| $U = \frac{1}{18} \cdot \frac{\Delta\rho g}{\mu} \cdot D^2$ | $U = \frac{\pi}{32} \cdot \frac{\Delta\rho g}{\mu} \cdot D \cdot e$ | $U = \frac{3\pi}{64} \cdot \frac{\Delta\rho g}{\mu} \cdot D \cdot e$ |

TABLE 1.2: *Différentes vitesses U dépendant du profil.*

par la résolution numérique de l'équation 1.13 :

$$(1.13) \quad U + \alpha \ln U = \alpha \beta$$

avec

$$(1.14) \quad \alpha = \frac{\Delta\rho}{4\pi} \cdot \frac{l \cdot e \cdot g}{\mu}$$

et

$$(1.15) \quad \beta = 2,2 - \ln\left(\frac{\rho_0 \cdot l}{\mu}\right)$$

pour une plaque frontale.

$$(1.16) \quad \beta = 3,1946 - \ln\left(\frac{\rho_0 \cdot l}{\mu}\right)$$

pour une plaque parallèle.

Le tableau 1.3 présente des valeurs de U en sédimentation sous l'action de la pesanteur pour différentes géométries, de l'orientation la moins favorable (écoulement frontal) à la plus favorable (écoulement parallèle).

En centrifugation, on augmente artificiellement g en mettant en rotation rapide (vitesse angulaire ω , rayon r) le tube à essai contenant la suspension. L'accélération d'entraînement $\omega^2 r$ remplace g dans les formules ci-dessus. On a alors une vitesse $U = dr/dt$ qui dépend de la position r de la particule dans l'éprouvette ($r_1 < r < r_2$). L'évolution de r au cours du temps se calcule facilement pour les

3. Dans la littérature, l'usage veut que la force de frottement s'exprime par :

$$(1.12) \quad F_d = \frac{1}{2} \rho_0 U^2 C_d A$$

où A est la projection de la surface de l'objet, C_d est le coefficient de frottement, qui dépend alors du nombre de Reynolds ainsi que de la géométrie de l'objet.

| Profil | Géométrie | $U(\mu\text{m}/\text{h})$ |
|--------|---|---------------------------|
| Disque | $D = 1 \mu\text{m}, e = 1 \text{ nm}$ | $4,32 < U < 6,48$ |
| Sphère | $D = 50 \text{ nm}$ | 6,37 |
| Plaque | $L = 2 \mu\text{m}, l = 100 \text{ nm}, e = 1 \text{ nm}$ | $8,82 < U < 9$ |
| Disque | $D = 1 \mu\text{m}, e = 5 \text{ nm}$ | $22,32 < U < 32,4$ |
| Plaque | $L = 2 \mu\text{m}, l = 100 \text{ nm}, e = 5 \text{ nm}$ | $41,76 < U < 43,56$ |
| Sphère | $D = 1 \mu\text{m}$ | 2520 |

TABLE 1.3: *Différentes vitesses U dépendant de la géométrie. D : diamètre, e : épaisseur, L et l : longueur.*

situations où U a une solution analytique. On peut ainsi calculer la durée Δt au bout de laquelle une particule initialement au sommet de la suspension ($r = r_1$) aura sédimenté à une distance r_2 (tableau 1.4).

| Sphère | Disque frontal | Disque parallèle |
|---|--|---|
| $\Delta t = \frac{18\mu}{\Delta\rho\omega^2 D^2} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)$ | $\Delta t = \frac{32\mu}{\pi\Delta\rho\omega^2 D \cdot e} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)$ | $\Delta t = \frac{64\mu}{3\pi\Delta\rho\omega^2 D \cdot e} \cdot \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)$ |

TABLE 1.4: *Différentes durées de sédimentation dépendant du profil.*

La centrifugeuse employée dans nos expériences est l'appareil Hettich EBA270 avec un angle de rotor à 90° . La suspension tourne dans un plan horizontal (figure 1.14).

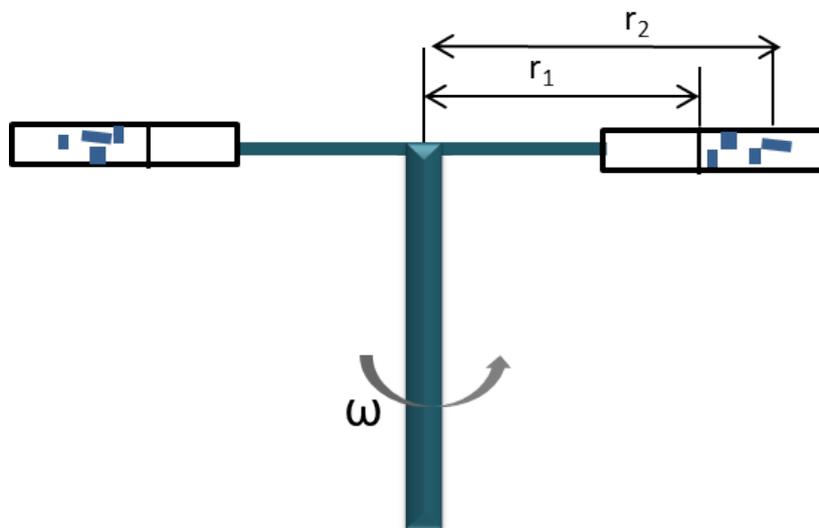
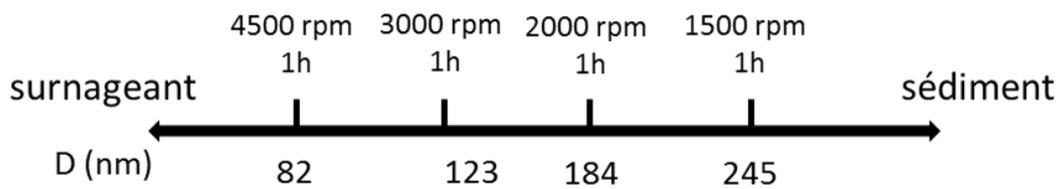
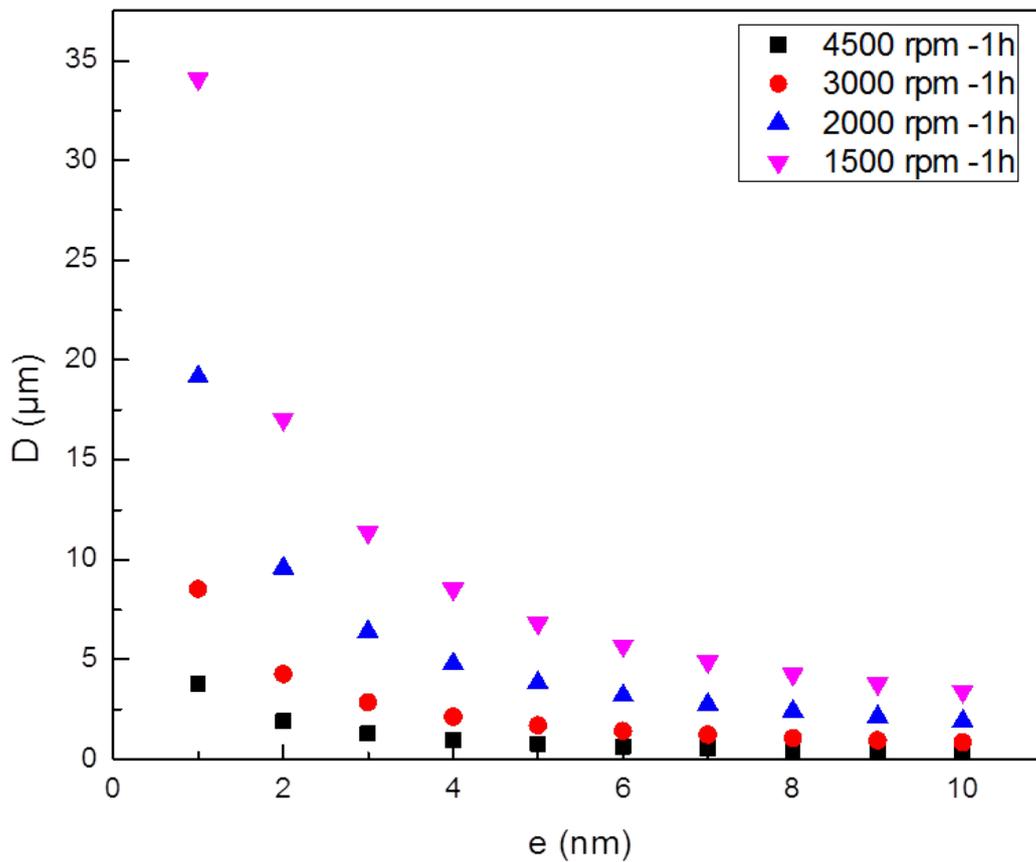


FIGURE 1.14: *Profil de centrifugeuse.*

Dans le cas de particules graphitiques, $\rho = 2200 \text{ kg/m}^3$, $\rho_0 = 1000 \text{ kg/m}^3$, $\mu = 0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Avec la centrifugeuse Hettich EBA270, la distance maximum est $r_{max} = 12,5 \text{ cm}$. Pour les applications numériques, on suppose $r_1 = 7 \text{ cm}$, $r_2 = 10 \text{ cm}$. Pour chaque condition de centrifugation, on peut estimer pour une sphère ou un disque plat les espèces qui auront rejoint ou pas le sédiment. Pour une sphère, cela se réduit à une condition unique sur son diamètre. Pour un disque, on a une relation entre diamètre et épaisseur. Ceci est résumé par les diagrammes reportés sur la figure 1.15.



(a)



(b)

FIGURE 1.15: Sélection de particules à l'issue de différentes conditions de centrifugation. (a) Particules sphériques ; (b) Disques de diamètre D et d'épaisseur e en écoulement frontal. Le sédiment se situe dessus de la courbe, le surnageant se situe dessous de la courbe. Les calculs correspondent à $r_1 = 7 \text{ cm}$ et $r_2 = 10 \text{ cm}$.

En conclusion, deux techniques de centrifugation ont été proposées. Soit on traite le sédiment et on récupère à chaque étape le surnageant, en diminuant la vitesse de centrifugation pas en pas. Soit on traite le surnageant et on récupère à chaque étape le sédiment, en augmentant la vitesse de centrifugation. Les deux méthodes permettent de récupérer une certaines population de particules en théorie, mais la deuxième méthode permet de régler plus facilement la concentration sur des particules récupérées en diluant le sédiment.

Le calcul que l'on a apporté à la fin montrait que la vitesse de sédimentation dépend du profil de l'objet. Le calcul de sédimentation sur les sphères ne correspond pas forcément au cas des particules de graphite et graphène, la figure 1.15(b) donne une estimation globale qui nous permettra de régler nos vitesse de centrifugation afin de choisir certaines tailles de particules à caractériser.

1.5 Caractérisation

La caractérisation de la dispersion de particules après traitement est une étape indispensable pour analyser la production de graphène qualitativement et quantitativement. Généralement, le niveau d'exfoliation, la qualité structurale et la taille latérale sont utilisés pour évaluer la qualité de la production de graphène, comme indiqué dans le tableau 1.5.

| Type de rendement | Rendement en masse du graphène | Le rendement sur le pourcentage de monocouche de graphène | Rendement en masse de monocouche de graphène |
|----------------------------|---|---|--|
| Symbole représenté | Y_w [%] | Y_M [%] | Y_{wM} [%] |
| Définition | Masse de graphène / Masse de graphite initiale | Nombre de monocouches de graphène / le nombre de graphite dispersé | Masse totale des monocouches de graphène / masse du graphite dispersé |
| Note | Y_w ne donne pas d'information sur la monocouche, il donne juste l'information sur tout graphite dispersé après le traitement | Y_M est pour analyser le nombre de monocouches de graphène quantitativement | Y_{wM} est pour analyser le nombre de monocouches de graphène quantitativement |
| Méthode de caractérisation | UV-Visible spectroscopie => concentration de la suspension | La microscopie électronique à transmission (TEM), la microscopie à force atomique (AFM) | TEM |

TABLE 1.5: Définitions et méthodes de mesure des différents rendements rencontrés dans la littérature pour caractériser l'efficacité de la production de graphène.

En effet, le graphène peut être caractérisé par différentes microscopies et techniques physiques. Afin de caractériser le graphène, on rencontre principalement dans la littérature les techniques suivantes : la spectroscopie UV-visible, la microscopie électronique à transmission (TEM), la diffraction par rayon X, la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie Raman. L'AFM permet de mesurer directement l'épaisseur (l'épaisseur de particules ou particules avec surfactant), donc il permet de calculer le nombre de couches composant le graphène. Les images de TEM sont utiles pour distinguer la morphologie et la structure du graphène [68]. La spectroscopie Raman est un outil important qui permet de caractériser la qualité du graphène [69–73].

1.5.1 Spectroscopie UV-Visible

Afin de déterminer, le rendement massique graphène/graphite, noté $Y_W[\%]$, il est nécessaire de calculer la concentration massique C (g/L) du graphène obtenu à l'issue du traitement. La spectroscopie UV-visible est une méthode simple et efficace pour déterminer une concentration [21, 25, 26, 74] à partir de l'équation de Beer-Lambert :

$$(1.17) \quad A = \alpha LC$$

où A est l'absorbance ($A = -\log_{10}$ [Intensité transmise/Intensité initiale]), α ($L/g/m$) est le coefficient d'absorption mesuré par spectroscopie (ou le coefficient d'extinction), C (g/L) est la concentration de la dispersion que l'on cherche à mesurer, et L (m) est la longueur du chemin optique parcouru dans la solution. Typiquement, une absorbance de 2 signifie que 99 % du rayonnement incident a été absorbé. Et, d'une façon plus générale, une absorbance de n signifie que $(1 - 10^{-n})$ du rayonnement incident a été absorbé.

La spectroscopie UV-visible est pratiquée dans la plage de longueur d'onde de 200 nm à 900 nm . Dans le cas d'une suspension eau / tensioactif / graphène, l'absorption des longueurs d'onde en-dessous de 400 nm est dominée par l'agent tensio-actif et non par le graphène suspendu [25]. L'absorption au-dessus de 450 nm est attribuée complètement au graphite exfolié. Dans la littérature, la longueur d'onde de 660 nm est considérée comme une longueur d'onde de référence pour caractériser le graphite exfolié [25]. La concentration de la suspension est estimée à partir de l'absorbance à 660 nm sous réserve de connaître le coefficient d'extinction du graphène.

La difficulté est que ce coefficient d'extinction dépend des différentes conditions expérimentales subies par la solution qui, rappelons-le, ne présente pas une répartition homogène de tailles et de types de particules. Rigoureusement, il faudrait donc pour chaque solution déterminer sa valeur à partir d'une concentration connue. Pour estimer ce coefficient, des auteurs procèdent par analyse de thermogravimétrie [25]. D'autres auteurs le mesurent par l'évaporation de l'eau en mesurant la différence des poids : une partie de la suspension, de volume V connu, passe à travers un filtre de membrane d'aluminium poreux (de masse initiale m_1 , taille des pores 20 nm [17]) ou un filtre de fluorure de polyvinylidène (PVDF) (de masse initiale m_1 , taille des pores 100 nm [17]), le filtre est lavé avec 1 litre d'eau, séché sous vide pendant une nuit à la température ambiante puis est pesé pour obtenir la nouvelle masse m_2 du filtre et donc celle du graphène. Cela permet donc de mesurer la concentration massique C par une méthode de pesée. On dilue alors la suspension un certain nombre de fois et on passe tous les échantillons dilués au spectromètre UV-Vis afin d'obtenir une valeur moyenne du coefficient d'absorption α . Une fois que la valeur α est connue, il est possible de déterminer directement la concentration de graphite pour tous les échantillons ayant subi le même protocole d'élaboration.

Théoriquement, le coefficient d'absorption α est constant pour toutes les solutions, cependant, différentes valeurs α ont été estimées pour des solutions aqueuses [25, 26] et pour des dispersions organiques [17, 24]. Hernandez et al. ont obtenu $\alpha \approx 2460 \text{ L/g/m}$ pour une variété de solvants, comme N-méthylpyrrolidone (NMP), Diméthylformamide (DMF), le benzoate de benzyle [17]. La même équipe a rapporté plus tard la valeur $\alpha \approx 3620 \text{ L/g/m}$ avec le NMP comme solvant [24]. Lotya et al. ont mesuré $\alpha \approx 1390 \text{ L/g/m}$ pour des dispersions aqueuses avec le tensioactif dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) [25], alors qu'ils ont rapporté une valeur plus élevée, $\alpha = 6600 \text{ L/g/m}$ pour le surfactant cholate de sodium (SC) [26]. Nuvoli et al. ont mesuré $\alpha \approx 1172 \text{ L/g/m}$ avec un solvant ionique comme fluide de base [28]. Buzaglo et Paton ont mesuré respectivement $\alpha = 1960 \pm 40 \text{ L/g/m}$ et 3778 L/g/m [40, 50]. Buzaglo et al. utilisaient une solution à base de surfactant tandis que Paton et al. travaillaient sur des solvants et des suspensions surfactées (mais ils ne précisent pas sur quel type de solution leur mesure de α a été faite). Nacken et al. [56] ont mesuré $\alpha = 1028 \pm 83 \text{ L/g/m}$ à partir de produits issus de solutions aqueuses. Plus récemment, Wang et Arao ont respectivement annoncé $\alpha = 1458 \text{ L/g/m}$ et $\alpha = 1300 \text{ L/g/m}$ [44, 62], toujours avec des solutions aqueuses. Certains auteurs ont repris des valeurs publiées dans la littérature. Green [32], bien que travaillant avec des produits issus de solutions aqueuses, reprend la valeur $\alpha = 2460 \text{ L/g/m}$ publiée par Hernandez pour des produits exfoliés dans un solvant. Liang et al. [61] reprennent également cette valeur ; leur solvant est un mélange d'eau et d'acétone. Guardia et al. [31] utilisent la valeur $\alpha = 1390 \text{ L/g/m}$ publiée par Lotya et al. [26].

Au final, on constate que l'absorption mais aussi la diffusion de la lumière, causée par les différences de taille des particules et donc par les différentes conditions de production, contribuent à α . Par ailleurs, l'influence de la masse de surfactant peut altérer l'étalonnage de la concentration et donc l'estimation du coefficient d'extinction. Cela explique les variations d'un facteur 4 sur les différentes valeurs de α , trouvées dans la littérature.

1.5.2 Microscopie électronique en transmission

Le TEM est une méthode directe pour observer une monocouche de graphène. La préparation de l'échantillon consiste à déposer une petite quantité de la suspension sur un substrat fait de grilles en carbone.

Les images TEM permettent d'observer la monocouche et même des multi-couches de graphène, et la diffraction électronique est souvent complétée afin de vérifier l'observation [17, 75, 76]. L'équipe de Coleman a bien montré dans plusieurs publications les images TEM de monocouche, bicouche ainsi que des multicouches [17, 25, 40]. Comme montré dans la figure 1.16 (a), le point noir était sur une monocouche, et le point blanc était sur une bicouche. Pour la diffraction électronique de

graphite et graphène, un motif symétrique d'ordre six est attendu. Comme montré sur la figure 1.16 (b,c), l'intensité de pic peut varier avec l'angle d'inclinaison. Le graphène monocouche montre que l'intensité de diffraction des pics est invariant (Figure 1.16 (c,A)) tandis qu'un graphène multicouche montre un effondrement de l'intensité diffractée (Figure 1.16 (c,B)).

Cette technique permet de vérifier l'exactitude de l'analyse d'image faite au TEM et de confirmer la présence du graphène monocouche et bicouches.

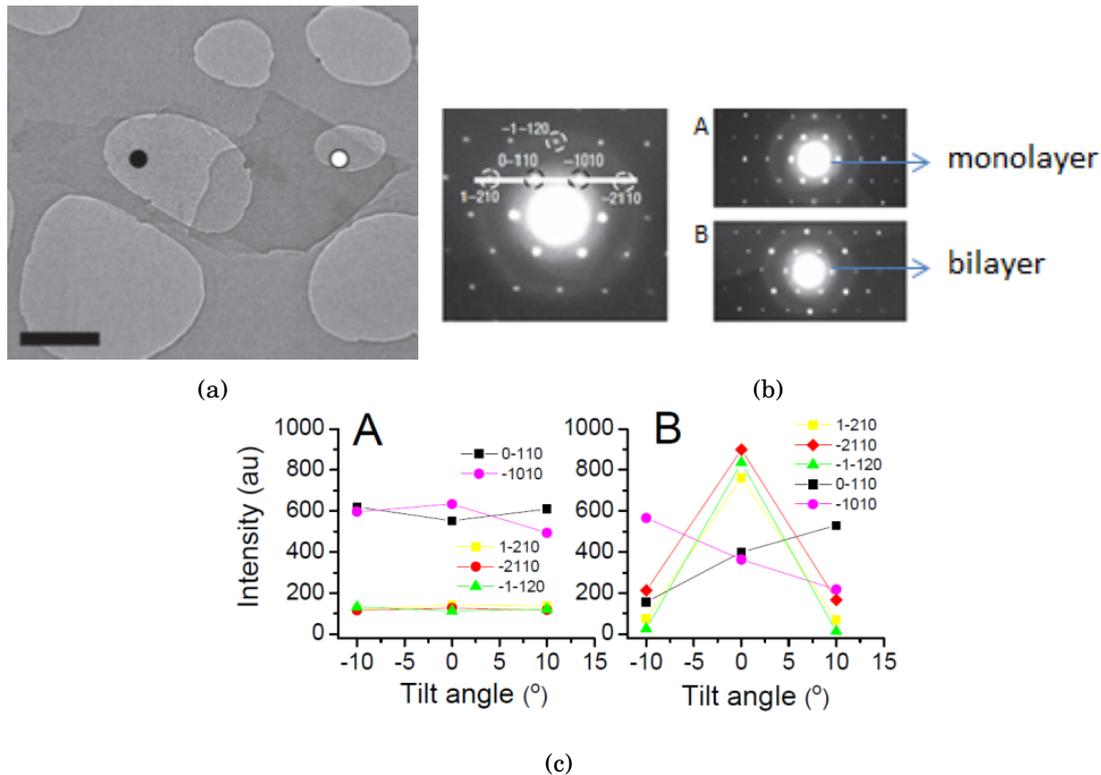


FIGURE 1.16: (a) Monocouche et bicouche de graphène d'après TEM. l'échelle est 500nm (b-c) L'intensité diffractée prise selon 1-210 à -2110 . A : monocouche ; B : bicouches. D'après [17].

1.5.3 Microscopie à force atomique

L'analyse par microscopie à force atomique permet l'estimation du nombre de couches N en mesurant la hauteur des films du graphite.

Selon les articles [17, 40, 44, 77], l'épaisseur exacte d'une monocouche de graphène varie. L'estimation de l'épaisseur d'une monocouche, par l'intermédiaire de l'AFM, est fonction de l'état du substrat et de la méthode d'exfoliation. En effet, une monocouche de graphène obtenue par intercalation chimique peut présenter une hauteur $\approx 0,4 \text{ nm}$ [77], mais environ 1 nm pour l'exfoliation avec le clivage mécanique [44] ou $1 \sim 2 \text{ nm}$ même jusqu'à $2,6 \text{ nm}$ pour l'exfoliation en phase liquide dans

un solvant [17] mais 2 nm avec un surfactant (monocouche de 0,95 nm plus hauteur de surfactant, montré dans la figure 1.17 [40]). Les explications ne sont pas encore claires. On retiendra donc qu'une monocouche possède généralement une épaisseur inférieure à 3 nm.

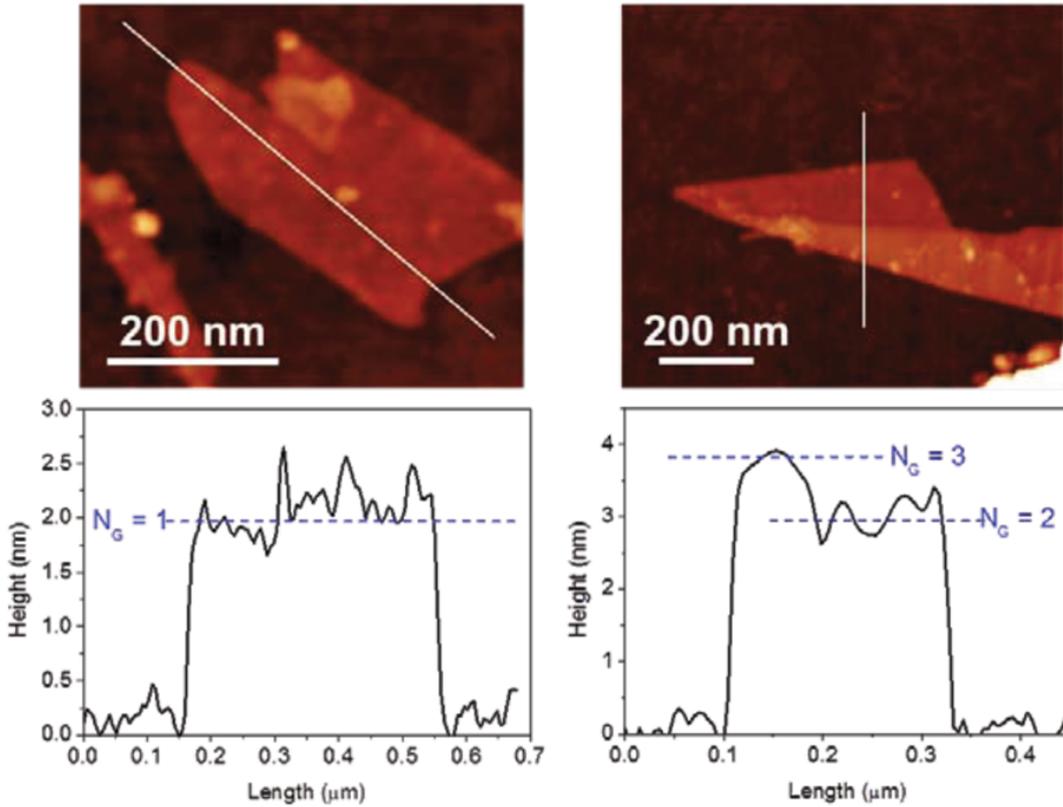


FIGURE 1.17: Images AFM et profils de hauteur correspondants (de gauche à droite) : monocouche, bi / trois-couche. D'après [40].

1.5.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructrice qui permet de caractériser la composition chimique et la structure moléculaire d'un matériau en étudiant ses modes vibrationnels. Elle exploite la diffusion inélastique de photons issus d'un faisceau de lumière monochromatique. Contrairement à la diffusion élastique de Rayleigh où le photon est diffusé sans changement d'énergie à la même longueur d'onde que la longueur d'onde initiale λ_0 , la diffusion Raman concerne les rares photons qui vont interagir avec la matière en perdant de l'énergie (longueur d'onde diffusée $\lambda_1 > \lambda_0$, raie de Stokes) ou en gagnant de l'énergie (longueur d'onde diffusée $\lambda_2 < \lambda_0$, raie anti Stokes). Les spectres Raman présentent un décalage en énergie des modes de vibration et de rotation par rapport à la source d'excitation. Ce décalage est typiquement exprimé en cm^{-1} par un nombre d'onde.

$$(1.18) \quad \Delta\omega(cm^{-1}) = 10^{-2}(1/\lambda_0 - 1/\lambda_1)$$

Le graphite est un cristal fortement anisotrope, qui correspond à un empilement (nous ne considérons ici que l'empilement mode AB) des réseaux hexagonaux de couches de graphène dans la direction perpendiculaire au plan de couche, couplés par des liaisons de Van der Waals très faibles. Les atomes de carbone présentent trois liaisons de valence σ (hybridées sp^2) dans les plans de graphène. Les orbitales p perpendiculaires à ce plan vont former des liaisons π . Lorsque nous étudions les propriétés physiques du graphite, il suffit souvent de ne considérer qu'un seul plan hexagonal d'atomes de carbone (graphène), parce que l'interaction entre les couches internes est très faible.

La cellule unitaire pour la monocouche de graphène contient deux atomes de carbone, il y a donc six bandes de dispersion de phonons au centre de la zone de Brillouin (point Γ), dans lesquelles sont trois bandes acoustiques et trois bandes optiques, qui correspondent aux vibrations se propageant dans une direction longitudinale dans le plan et dans les directions transverses, dans le plan et hors du plan. Cependant, même une interaction faible peut changer les règles de sélection de symétrie dans un cristal [78, 79], ce qui ensuite change le résultat du spectre Raman. Ce phénomène est utilisé pour distinguer le graphène monocouche, multicouche et le graphite [69, 73].

Les spectres Raman du graphène et du graphite présentent des raies communes, dans la gamme de 1000 à 3000 cm^{-1} , qui diffèrent par leur intensité relative et par leur largeur à mi hauteur. Un exemple de spectre obtenu avec du graphène est reproduit sur la figure 1.18. Nous ne discutons pas ici le pic caractéristique qui se situe autour de 30 cm^{-1} , plus de détail sur ce pic peut se trouver dans la référence [80].

le spectre Raman a trois raies significatives⁴.

- Un pic autour de 1582 cm^{-1} , appelé le pic G. Il correspond au mode E_{2g} (un mouvement d'étirement de la liaison des paires sp^2 dans le plan, figure 1.19(a)), au centre de la zone de Brillouin (point Γ). Ce pic est commun pour tous les systèmes de carbone en chaîne aromatique.

Le nombre d'onde de ce pic est modulé par le nombre de couches atomiques (n), suivant la relation $\Delta\omega = \omega_G(\infty) + \beta/n$, où β égale environ 5,5 cm^{-1} . Cette relation permet d'attendre un décalage de la bande G à 1587,5 cm^{-1} pour la monocouche de graphène [69];

- Un pic autour de 1350 cm^{-1} , appelé le pic D. Il correspond au mode de vibration A_{1g} (Figure 1.19(b)), des phonons qui sont près de la limite de la première zone Brillouin (Point K). Il a deux caractéristiques remarquables : sa position se déplace linéairement vers des

4. Les valeurs à suivre sont basées sur une énergie d'excitation du laser de 2,41 eV à 514,5 nm.

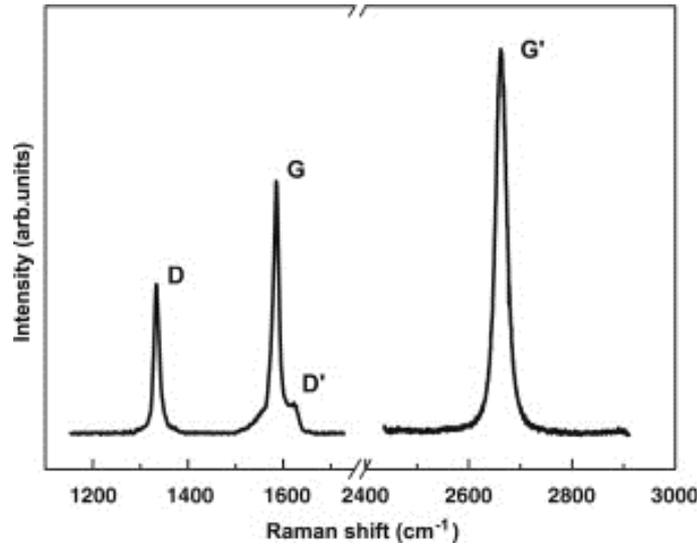


FIGURE 1.18: *Spectre Raman de graphène avec défaut de bord, spectre pris avec l'énergie d'excitation de laser à 2,41 eV. D'après [81].*

fréquences plus élevées avec l'augmentation de l'énergie d'excitation ; l'augmentation est d'environ $50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ [82, 83] ; Il est une caractéristique du désordre dans le matériau qui nécessite un défaut pour son activation et son intensité dépend fortement de la quantité de désordre dans la chaîne aromatique [78]. Pour notre application, ce désordre peut traduire des défauts structuraux mais aussi des effets de bord vus par le faisceau laser dont le diamètre est de la taille des particules étudiées ;

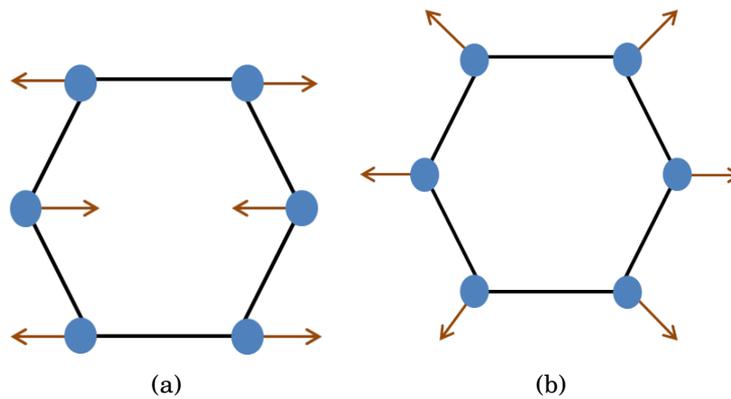


FIGURE 1.19: (a) E_{2g} G mode. (b) A_{1g} D breathing mode. D'après [84].

- Un pic à environ 2700 cm^{-1} , appelé le pic 2D (ancienne appellation G'). Il est le pic harmonique du pic D qui correspond à l'excitation de deux phonons proches du point K . Sa position présente une forte dépendance par rapport à l'énergie du laser d'excitation, l'augmentation est le double de celle du pic D (environ $100 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$) [81, 85]. Ce pic est toujours présent même si la bande D est absente. Il y a un changement significatif en

intensité et en forme de ce pic entre la monocouche de graphène, les multicouches de graphène et le graphite. Pour une monocouche de graphène, le spectre montre un pic étroit dont l'intensité est supérieure à celle du pic G. Ce pic s'élargit et se décale vers des nombres d'onde plus grands dès lors que n augmente. Il se confond avec celui du graphite dès lors que $n > 5$ [17, 41, 69].

En plus de ces trois pics principaux, il y a un autre pic situé à 1620 cm^{-1} , appelé pic D', souvent masqué par la largeur de la bande G. Tsu et al. ont indiqué qu'il pouvait être présent s'il y avait des impuretés ou des charges de surface distribuées aléatoirement dans le graphène [82], mais Nemanich et al. ont indiqué que la présence de ce pic était lié à la densité du graphite [86]. Le pic G peut se diviser en deux pics, pic G (1583 cm^{-1}) et pic D' (1620 cm^{-1}). La raison principale est que les modes vibrationnels localisés des impuretés peuvent interagir avec les modes étendus des phonons du graphène, ce qui entraîne la division observée.

La spectroscopie Raman permet d'estimer la qualité des produits exfoliés et leur nombre de plans monoatomiques. Ferrari et al. ont indiqué qu'il était possible d'analyser le nombre de couche avec le pic 2D, par la forme et la largeur à mi-hauteur (FWHM, Full Width at Half Maximum en anglais) [71]. Pour la monocouche de graphène, le pic 2D est présenté par un seul pic Lorentzien avec une FWHM d'environ 25 cm^{-1} , et l'intensité est environ plus élevée que celle du pic G (4 fois plus dans la référence [71]). Mais le pic 2D pour une bi-couche peut être décomposé en quatre pics Lorentziens et 6 pics Lorentziens pour trois couches de graphène. Pour le graphite, le pic 2D peut se décomposer en deux pics dont la hauteur est environ 1/4 et 1/2 de celle du pic G, respectivement.

Plus tard, les autres équipes ont proposé une règle plus générale pour compter le nombre de couches de graphène. Si la FWHM est inférieure à 40 cm^{-1} , c'est une monocouche. Entre 40 à 65 cm^{-1} , c'est entre 2 et 5 couches. Si cette largeur est supérieure à 66 cm^{-1} , on a plus de 5 couches dans le composé [73, 87].

Le principal risque est dû à la confusion d'interprétation de la bande D, entre défauts structurels et effets de bord. Tuinstra et Koenig ont ainsi indiqué que le rapport de l'intensité du pic D et du pic G varie inversement avec la longueur moyenne L_a entre deux défauts [78] :

$$(1.19) \quad \frac{I_D}{I_G} = \frac{C_\lambda}{L_a}$$

Dans le cas où l'intensité de la bande D est due à la mesure d'effets de bord (faible taille L de particule), Paton et al. [40] ont proposé la relation entre les intensités des pics D et G :

$$(1.20) \quad I_D/I_G \approx (I_D/I_G)_{\text{poudre}} + k / \langle L(\mu\text{m}) \rangle$$

où $k = 0,17$ dans la référence [88], mais $k = 0,26$ dans la référence [65]. Cançado et al. ont indiqué que l'intensité du pic D (I_D) dépend de la nature des défauts, mais pas l'intensité du pic $I_{D'}$ [89].

Eckmann et al. ont donné le rapport entre I_D et $I_{D'}$ afin de distinguer la nature des défauts [90]. $7 < I_D/I_{D'} < 13$, et $3 < I_D/I_{D'} < 4,5$ présente des défauts de bord [40].

1.6 Conclusion

L'exfoliation en phase liquide est considérée être la seule méthode efficace pour une production massive et à bas coût de graphène. Les mécanismes physiques à l'origine de l'exfoliation sont simples, mais leur mise en œuvre fait intervenir de nombreux paramètres dont la combinaison peut influencer l'efficacité de l'exfoliation et la qualité des produits obtenus. Par ailleurs, la dispersion de taille des objets présents au terme de l'exfoliation impose une étape de centrifugation dont la sélectivité n'est pas limitée au seul nombre de couches. Il est ainsi très difficile de proposer une analyse quantitative de l'efficacité de chaque procédé, et on doit se satisfaire d'analyses qualitatives. Beaucoup d'équipes de recherche sont impliquées sur ce sujet. Concernant l'exfoliation en écoulement, on a vu que l'influence relative des conditions d'écoulement susceptibles de créer l'exfoliation (c'est à dire l'influence des forces de cisaillement en écoulement monophasique et celle des forces dues à la cavitation) n'a pas encore été clairement établie. L'utilisation de microsystemes fluidiques au sein desquels ces conditions peuvent être contrôlées et variées, tout autre paramètre restant constant par ailleurs, est une approche inédite que nous avons cherché à explorer. En effet, on verra qu'il est tout à fait possible avec ces systèmes d'atteindre d'une part des taux de cisaillement élevés et d'autre part des écoulements cavitants, avec des différences de pression inférieures à 10 *bar*. Cela contraste avec les systèmes macroscopiques pour lesquels plusieurs centaines de bar sont requises, et cela permet de développer des procédés faiblement consommateurs d'énergie.

ÉCOULEMENTS MONOPHASIQUES ET CAVITANTS 'SUR PUCE'

La caractérisation hydrodynamique préalable des réacteurs 'sur puce' est indispensable avant leur utilisation avec une solution de graphite.

Ce chapitre rappelle dans un premier temps quelques définitions élémentaires des écoulements. Puis nous présentons des termes caractéristiques en écoulement monophasique, ainsi que les conditions d'écoulement nécessaires pour atteindre l'écoulement diphasique (le régime de cavitation). Nous allons ensuite présenter des principes généraux et les principales techniques de microfabrication que nous avons utilisés pendant la thèse. Enfin seront présentés les processus suivis pour fabriquer différents systèmes sur puce, y compris les microcanaux et les micromarches.

2.1 Définitions

Afin d'étudier les écoulements en microfluidique, nous sommes amenés à introduire plusieurs variables. Tout d'abord, nous définissons le diamètre hydraulique D_h (m) d'un canal qui correspond au diamètre d'un tube circulaire fictif qui entraînerait la même perte de charge linéaire pour une même vitesse d'écoulement et une même rugosité des parois. Le diamètre hydraulique se calcule avec l'équation 2.1 :

$$(2.1) \quad D_h = \frac{4A}{P}$$

où A est la section de passage de l'écoulement (m^2), et P est le périmètre mouillé par le fluide (m). Le nombre de Reynolds Re est un nombre sans dimension pour caractériser la nature du régime d'un écoulement. Il représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. Il est défini par :

$$(2.2) \quad Re = \frac{\rho U D_h}{\mu}$$

où U est la vitesse débitante moyenne du fluide (m/s) qui est donnée par $U = Q_v/A$, Q_v est le débit volumique (m^3/s), ρ est la masse volumique du fluide (kg/m^3), μ est la viscosité dynamique du fluide ($Pa \cdot s$).

On distingue trois régimes d'écoulement : régime laminaire ($Re < 2000$), régime transitoire ($2000 < Re < 3000$), et régime turbulent ($Re > 3000$).

Le théorème de Bernoulli relie la pression statique, la pression dynamique et la pression hydrostatique d'une ligne d'écoulement. Pour un écoulement parfait (ie : viscosité nulle), incompressible et irrotationnel, si on néglige le transfert de chaleur, son expression décrit la conservation d'énergie comme indiqué dans l'équation 2.3 :

$$(2.3) \quad \frac{1}{2}\rho v^2 + \rho g z + P = \text{constante}$$

où v est la vitesse en un point, g est l'accélération de la pesanteur (m/s^2), z est l'altitude (m) et P est la pression statique en un point (en Pa ou N/m^2).

Néanmoins, un fluide incompressible réel perdra de l'énergie entre un point amont 1 et un point aval 2 (obstacles, frottements, etc). Cette dissipation se traduit par une perte de charge ΔP et l'équation de Bernoulli s'écrit (si $z_1 = z_2$, ce qui sera toujours le cas pour nous) :

$$(2.4) \quad \frac{1}{2}\rho v_2^2 + P_2 = \frac{1}{2}\rho v_1^2 + P_1 - \Delta P$$

On distingue les pertes de charge linéaires (ou régulière) (ΔP_{lin}) et les pertes de charge singulières (ΔP_{sin}).

Les pertes de charge linéaires ΔP_{lin} représentent les pertes d'énergie dues aux frottements du fluide dans une conduite de section constante. Elles sont calculées à partir de l'équation de Darcy-Weisbach :

$$(2.5) \quad \Delta P_{lin} = f \frac{1}{2} \rho U^2 \frac{L}{D_h}$$

où L est la longueur de l'écoulement (m); f est le coefficient de frottement (sans unité), il dépend du type d'écoulement (laminaire ou turbulent) et de l'aspect de la conduite (lisse ou rugueux dans le cas d'un régime turbulent).

Les pertes de charge singulières sont dues aux accidents subis par l'écoulement le long de la canalisation (coudes, raccords, élargissement etc). Elles s'expriment par :

$$(2.6) \quad \Delta P_{sin} = K \frac{1}{2} \rho v^2$$

où $K = 1/C_d^2$, v est la vitesse débitante moyenne en un point, ici au niveau du rétrécissement, C_d est le coefficient de décharge. Un cas particulier de perte de charge locale est celui d'un brusque élargissement de l'écoulement. L'équation de Borda-Carnot est une description empirique de telles pertes de charges : $\Delta P = \frac{1}{2}\rho(v_1 - v_2)^2$ où v_1 est la vitesse avant l'élargissement et v_2 est la vitesse après l'élargissement (v_1 est supérieur à v_2).

2.2 Ecoulement monophasique

Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) mesure le gradient de vitesse perpendiculairement au sens de l'écoulement. Il dépend du profil de vitesse de l'écoulement et de la position. Comme illustré dans la figure 2.1(a), nous considérons un fluide incompressible qui s'écoule horizontalement en régime laminaire ou turbulent établi dans un microcanal de hauteur H et largeur W . La coordonnée y correspond à la dimension verticale et son origine est située à mi-hauteur ($-H/2 \leq y \leq H/2$). Nous notons que $v(y)$ est la vitesse locale du fluide s'écoulant perpendiculairement à l'axe y .

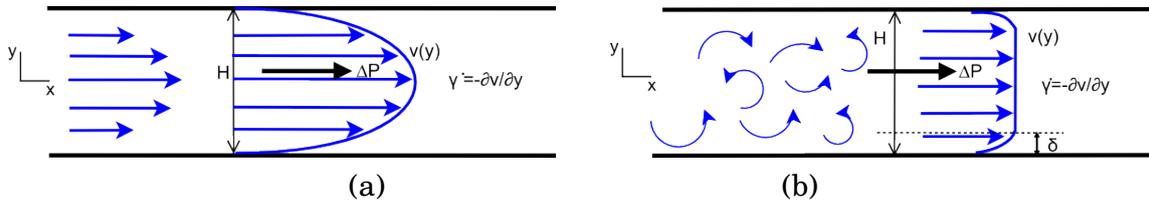


FIGURE 2.1: Profil de vitesse pour l'écoulement d'un fluide entre deux plaques planes : (a) en régime laminaire et (b) en régime turbulent.

Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et la contrainte tangentielle τ sont tels que :

$$(2.7) \quad \dot{\gamma} = \left| \frac{\partial v}{\partial y} \right| \quad \text{et} \quad \frac{d\tau}{dy} = \frac{\Delta P}{L}$$

Pour un fluide newtonien, la viscosité dynamique μ est le rapport de la contrainte τ sur le taux de cisaillement : $\mu = \tau/\dot{\gamma}$ ou $\tau = \mu\dot{\gamma}$.

La combinaison des équations précédentes nous permet de retrouver le bilan de quantité de mouvement en écoulement stationnaire incompressible :

$$(2.8) \quad \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = -\frac{\Delta P}{\mu L}$$

Si nous considérons le modèle d'un écoulement laminaire entre deux plaques planes (2D), le gradient de pression le long de l'écoulement est constant ($\Delta P/L = \text{constante}$). La double intégration de

l'équation 2.8 en prenant compte de la condition limite d'adhérence en paroi ($v(y = \pm H/2) = 0$), nous permet de retrouver un profil de vitesse parabolique suivant :

$$(2.9) \quad v(y) = \frac{\Delta P}{2\mu L} \left(\frac{H^2}{4} - y^2 \right)$$

Ainsi la vitesse maximale au centre du profil est :

$$(2.10) \quad v_{max} = v(y = 0) = \frac{\Delta P H^2}{8\mu L}$$

Le débit volumique Q_v s'obtient par intégration de l'équation 2.9 sur la surface de passage :

$$(2.11) \quad Q_v = 2W \int_0^{H/2} v(y) dy = \frac{2}{3} W H v_{max} = \frac{2}{3} W H v_{max} = \frac{\Delta P W H^3}{12\mu L}$$

Avec ces deux équations précédentes, on peut montrer le lien entre vitesse maximale et vitesse débitante moyenne $v_{max} = 1,5U$.

Pour le cas d'un écoulement laminaire 2D, il est alors possible d'exprimer littéralement le taux de cisaillement en fonction de y avec l'équation 2.9 tel que :

$$(2.12) \quad \dot{\gamma}(y) = \left| \frac{\partial v}{\partial y} \right| = \frac{\Delta P}{\mu L} |y|$$

avec $-H/2 < y < H/2$. Le taux de cisaillement est maximal en paroi pour $y = H/2$, puis diminue jusqu'à s'annuler au centre du canal ($y = 0$).

Le taux de cisaillement laminaire en paroi peut alors être relié directement au débit Q_v , à la perte de charge ΔP ou plus simplement au rapport vitesse débitante sur hauteur du canal :

$$(2.13) \quad \dot{\gamma}_{lam} = \dot{\gamma} \left(y = \frac{H}{2} \right) = \left| \frac{\partial v}{\partial y} \left(y = \frac{H}{2} \right) \right| = \frac{\Delta P H}{2\mu L} = 6 \frac{Q_v}{W H^2} = 6 \frac{U}{H}$$

En microfluidique avec H petit et U fixé, $\dot{\gamma}_{lam}$ peut être important.

De plus, pour un écoulement laminaire entre plaques planes, on peut montrer à partir de l'équation 2.11 que le facteur de frottement défini dans l'équation 2.5 s'écrit :

$$(2.14) \quad f_{lam} = \frac{96}{Re}$$

Lorsque le nombre de Reynolds dépasse $Re > 2000$, l'écoulement est considéré comme turbulent (nous ne considérons pas le régime transitoire ici), comme illustré dans la figure 2.1(b). Différentes études montrent que les pertes de charge en régime turbulent avec des parois lisses peuvent être décrites par le facteur de frottement introduit par Blasius [91]

$$(2.15) \quad f_{turb} = \frac{0,35}{(Re)^{0,25}}$$

Il faudrait noter que les relations 2.14 et 2.15 sont uniquement valables pour décrire les pertes de charge dans un canal de faible facteur d'aspect H/W où l'écoulement se rapproche de celui entre deux plaques planes. Pour un canal rectangulaire, afin de prendre en compte l'influence du taux d'aplatissement, il faut corriger le nombre de Reynolds par le facteur suivant :

$$(2.16) \quad \beta = 1 - 1,3553(H/W) + 1,9467(H/W)^2 - 1,7012(H/W)^3 + 0,9564(H/W)^4 - 0,2537(H/W)^5$$

$$(2.17) \quad Re' = Re/\beta$$

Le nombre de Reynolds que nous calculons est donc celui corrigé par ce facteur β , afin de faciliter la notation, le nombre de Reynolds corrigé que nous utilisons par la suite est noté comme Re . On appelle nombre de poiseuille le produit $Po = f \cdot Re$. En régime laminaire, il y a :

$$(2.18) \quad Po_{lam} = 96 = constant$$

et en régime turbulent :

$$(2.19) \quad Po_{turb} = 0,35Re^{0,75}$$

L'agitation présente dans l'écoulement génère alors des fluctuations de pression et de vitesse et le profil de vitesse moyenne s'aplatit suite à la diminution des couches limites dynamiques qui restent proche de la paroi. Le profil de vitesse en régime turbulent dépend de la distance à la paroi. Dans la zone logarithmique, au dessus de la sous couche visqueuse, le cisaillement dans cette zone peut alors s'écrire sous la forme [92]

$$(2.20) \quad \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{v_\tau}{\kappa} \frac{1}{y}$$

avec $\kappa = 0,41$ la constante de von Karman et la vitesse dite de frottement v_τ . L'ordre de grandeur de la vitesse de frottement dans un canal aplati en régime turbulent peut s'écrire

$$(2.21) \quad v_\tau = \sqrt{0,5U^2 f} = \sqrt{0,5U^2 \frac{0,35}{Re^{0,25}}} = \frac{0,42}{Re^{1/8}} U \approx 0,15U$$

En effet, pour une gamme de Reynolds compris entre 2000 et 5000, la fraction $0,42/Re^{1/8}$ varie très légèrement entre 0,14 et 0,16. Par conséquent, l'ordre de grandeur de la vitesse de frottement peut être pris comme $v_\tau \approx 0,15U$.

En écoulement turbulent, comme proposé par [93], l'estimation de la contrainte de cisaillement peut se faire à partir du gradient de vitesse de l'écoulement moyen ($\partial v/\partial y$) en introduisant la notion de viscosité turbulente μ_t tel que :

$$(2.22) \quad \tau = (\mu_t + \mu) \frac{\partial v}{\partial y} \approx \mu_t \frac{\partial v}{\partial y}$$

où la viscosité turbulente est bien plus importante que la viscosité moléculaire ($\mu/\mu_t \ll 1$), le taux de cisaillement peut se résumer à sa contribution turbulente. Il est alors nécessaire de modéliser l'évolution de la viscosité turbulente afin de pouvoir calculer τ . Le modèle le plus simple correspond à celui introduit par Prandtl qui relie la viscosité turbulente à une longueur de mélange l_m correspondant à la dimension des structures tourbillonnaires tel que :

$$(2.23) \quad \mu_t = \rho l_m^2 \frac{\partial v}{\partial y}$$

Dans la zone logarithmique, la longueur de mélange évolue comme [94] :

$$(2.24) \quad l_m = \kappa y$$

Ainsi l'expression de la longueur de mélange (équation 2.24), de la viscosité turbulente (équation 2.23) et du gradient de vitesse (équation 2.20) permettent de montrer que le taux de cisaillement (équation 2.22) est directement lié à la vitesse de frottement :

$$(2.25) \quad \tau = \rho l_m^2 \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 = \rho \kappa^2 y^2 \left(\frac{v_\tau}{\kappa y} \right)^2 = \rho v_\tau^2$$

Par conséquent, en régime turbulent ($Re > 2000$), dans la zone logarithmique, le taux de cisaillement dû à l'écoulement turbulent peut s'approximer par la relation suivante :

$$(2.26) \quad \dot{\gamma}_{turb} = \tau/\mu = \frac{\rho v_\tau^2}{\mu} = \frac{\rho v_\tau^2}{\mu} = 0,02 \frac{\rho U^2}{\mu}$$

Dans la suite du document, comme nous travaillons avec de l'eau et que sa viscosité est connue, afin de quantifier l'intensité des contraintes visqueuses pouvant participer à la rupture ou à l'exfoliation des particules, nous avons choisi de quantifier le cisaillement $\dot{\gamma}$ en utilisant l'équation 2.13 en régime laminaire ($Re < 2000$) et l'équation 2.26 en turbulent ($Re > 2000$).

2.3 Cavitation hydrodynamique

La cavitation hydrodynamique est le phénomène de la naissance, de la croissance et de l'implosion des bulles de vapeur d'un fluide en écoulement. L'équation 2.3 indique qu'en présence d'une brusque réduction de la section de passage (qui entraîne donc une augmentation de la vitesse débitante moyenne) la pression statique P du liquide va diminuer (figure 2.2). Si l'augmentation de vitesse est suffisante, P peut chuter sous sa valeur saturante P_{vap} ($P_{vap} = 2300 Pa$ pour l'eau à la température ambiante) et des bulles de vapeur vont pouvoir se développer : c'est l'apparition de la cavitation. En aval du rétrécissement, lorsque la section de passage s'élargit, la vitesse d'écoulement va diminuer et la pression statique va ré-augmenter, causant la condensation et l'implosion des

bulles de vapeur. C'est ce phénomène très brutal (onde de choc, température et pression instantanées énormes au coeur des bulles) qui caractérise la cavitation hydrodynamique.

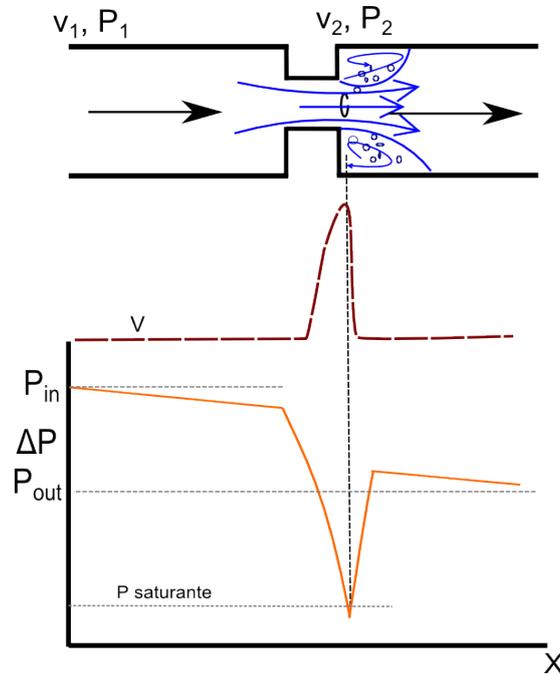


FIGURE 2.2: *Evolution de la pression statique le long d'un écoulement muni d'une restriction de section.*

On la caractérise également par le nombre de cavitation σ .

$$(2.27) \quad \sigma = \frac{P_{out} - P_{vap}}{(1/2)\rho v_{cav}^2}$$

Dans nos expériences, la pression de sortie lors de caractérisation correspond à la pression ambiante ($P_{out} = 1 \text{ atm}$), v_{cav} est la vitesse au niveau de rétrécissement. Plus σ est faible, plus intense est la cavitation.

Toutes les familles de systèmes cavitants sur puce présentent un profil d'écoulement possédant ponctuellement un rétrécissement de sa section de passage. Les microsystèmes tels que les diaphragmes et les venturis ont déjà démontré générer de la cavitation [95].

La cavitation hydrodynamique 'sur puce' obéit aux mêmes principes physiques que la cavitation hydrodynamique macroscopique exploitée pour l'exfoliation du graphite. Des différences existent cependant entre les deux approches. L'érosion de cavitation, causée par l'implosion des bulles, est typiquement observée sur les parois des systèmes macroscopiques. Mais elle n'a jamais été notifiée pour des systèmes micrométriques. Cela laisse penser que la cavitation 'sur puce' est moins violente qu'à l'échelle macroscopique. On verra également que la cavitation hydrodynamique 'sur puce' peut apparaître sous une différence de pression bien plus faible que celle requise dans les homogénéiseurs

présentés au chapitre 1. La puissance hydrodynamique étant directement proportionnelle à cette différence de pression, un système miniaturisé cavitant présentera un coût énergétique plus faible. Des microsystemes tels que des microdiaphragmes et des microventuris ont déjà démontré gérer de la cavitation [96, 97]. Le diamètre hydraulique de ces rétrécissements est de quelques dizaines de microns. Il est probable que leur utilisation avec des solutions chargées en microparticules de graphite conduira à des problèmes récurrents de bouchage du rétrécissement. Pour notre application, nous avons imaginé une nouvelle famille de microsystemes cavitants dits 'micromarche' qui présentent un rétrécissement de plus grande taille.

Le profil d'un écoulement de type micromarche est montré en coupe sur la figure 2.3. La hauteur principale de canal est notée H , la hauteur de rétrécissement est notée h . On note W et w les largeurs moyennes du canal correspondant aux hauteurs H et h .

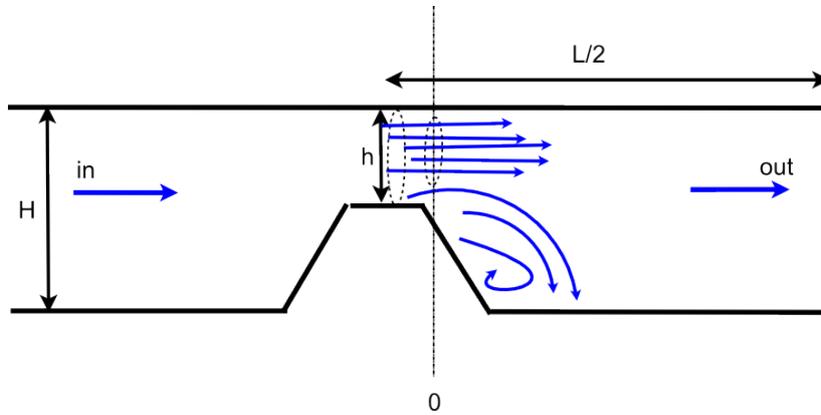


FIGURE 2.3: Géométrie de micromarche (vue en coupe).

On considère que la différence de pression $P_{in} - P_{out}$ ne sert qu'à compenser la perte de charge singulière causée par le brusque élargissement en aval de la marche.

$$(2.28) \quad P_{in} - P_{out} = \Delta P = K \frac{\rho}{2} v_2^2 = K \frac{\rho}{2} \frac{Q_v^2}{(wh)^2}$$

Mais le minimum de la pression statique sera atteint au point '0', au cœur de la vena contracta où la vitesse $v_0 = \frac{v_2}{C_c}$, C_c égal au coefficient de contraction, il y a donc :

$$(2.29) \quad P_{in} + \frac{\rho}{2} \frac{Q_v^2}{(WH)^2} = P_{min} + \frac{\rho}{2} \frac{Q_v^2}{C_c^2 (wh)^2}$$

A partir des équations 2.28 et 2.29 et en admettant que $P_{min} = P_{vap} \approx 0$ (correct pour de l'eau), on trouve une expression de la vitesse critique au-dessus de laquelle la cavitation peut apparaître [98].

On en déduit :

$$(2.30) \quad \Delta P_{cav} = K \frac{\rho}{2} v_{cav}^2 = P_{atm} \frac{K}{\frac{1}{C_c^2} - K - \varphi \frac{h^2}{H^2}}$$

avec $\varphi = (\frac{w}{W})^2$.

Les expériences montrent que $1,1 < \varphi < 1,5$. Les coefficients C_c et K sont avec $C_c = 0,65$ et $K \approx 2$ respectivement.

Les équations 2.28 et 2.30 nous apportent les informations suivantes. Le paramètre critique pour le déclenchement théorique de la cavitation est la vitesse au niveau de la marche. Le débit correspondant dépendra de la largeur du système. Cette vitesse critique dépend essentiellement du rapport des hauteurs $\frac{h}{H}$. Plus ce rapport augmente, plus la vitesse critique de cavitation et la différence de pression totale requise augmentent également. Avec les valeurs numériques de C_c et K citées, on trouve facilement que les conditions d'apparition de la cavitation avec $\Delta P \approx 10 \text{ bar}$ correspondent à $\frac{h}{H} \approx 0,4$. Ce rapport $\frac{h}{H}$ peut être contrôlé facilement lors de la fabrication du canal.

2.4 Principes généraux de microfabrication

Pour fabriquer des microsystèmes fluidiques, plusieurs étapes utilisant différents processus doivent être suivies consécutivement. On commence généralement par choisir un substrat, recouvert éventuellement d'un dépôt en couche mince. On structure ensuite le dispositif souhaité par une succession d'étapes de mise en forme par photolithographie et par gravure. La fabrication se termine par l'encapsulation étanche du système.

2.4.1 Choix et préparation du substrat

Pour les applications présentées ici, nous avons utilisé des 'wafers' (i.e. : galettes) de silicium et de Pyrex d'épaisseur initiale comprise entre 300 et 400 μm .

Le silicium est le matériau le plus important pour le microsystème fluidique. C'est ce substrat qui sera gravé pour réaliser la base du réacteur. Le diamètre d'un wafer peut varier entre 1" pouce et 12" pouces. Dans l'industrie, la tendance est d'utiliser le wafer le plus grand possible afin de pouvoir produire d'avantage de réacteurs simultanément. A l'échelle du laboratoire et des équipements disponibles sur la plateforme 'Nanofab', nous avons travaillé avec des wafers de 3" et 4" pouces de diamètre (Rappel : 1" pouce = 2,52 cm).

Les wafers de silicium sont classifiés par l'orientation cristalline de leur surface. Elle est définie par l'indice de Miller avec généralement la direction $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$. Cette orientation a une importance car les cristaux ont des propriétés structurales et électroniques très anisotropes.

Un wafer de silicium n'est pas pur à 100%, mais contient une concentration d'impuretés (dopage de bore, de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine) à raison de 10^{13} à 10^{16} atomes par cm^3 .

Un wafer peut aussi être recouvert par un dépôt en couche mince d'un matériau fonctionnel agissant comme un isolant électrique ou agissant comme une barrière contre toutes sortes de gravure. Ce dépôt n'est pas forcément nécessaire et dépend de l'application souhaitée. La nature du dépôt peut être typiquement du nitrure de silicium (Si_3N_4), du dioxyde de silicium (SiO_2) ou un métal tel que l'aluminium (Al).

Les verres de la marque Pyrex (Corning #7740) désignent d'une façon générale les borosilicates à faible coefficient de dilatation ne renfermant ni plomb, ni arsenic, ni zinc et dont la composition chimique est la suivante : silice 80%, anhydride borique 13%, alumine 2,25%, oxyde ferrique 0,05%, oxyde de sodium 3,5% et oxyde de potassium 1,1%. Le Pyrex possède le même coefficient de dilatation thermique que le silicium ce qui est primordial lors du scellement des deux matériaux à haute température pour réaliser un système hybride silicium – Pyrex étanche. Il joue également un rôle de support d'isolation électrique pour des systèmes d'électrodes qui pourraient y être déposés. Enfin il permet l'observation de l'écoulement grâce à sa transparence.

2.4.2 Lithographie

La lithographie est une technique nécessaire pour la fabrication de structures micrométriques. Elle est fondée sur l'utilisation d'une couche de résine photosensible, sensible au rayonnement ultraviolet ou aux rayons X, étalée sur le substrat. Cela permet de transférer un motif désiré d'un masque vers le substrat. La technique de lithographie comprend la photolithographie, la lithographie électronique, la lithographie par rayons X et la lithographie ionique. Bien que chaque application nécessite une mise en œuvre particulière, le principe de la technique reste identique. Il consiste en trois étapes consécutives : dépôt d'une résine photo ou électrosensible, insolation, développement.

La première étape de la lithographie (figure 2.4(i)) consiste à étaler un film de résine sur le substrat par centrifugation sur une tournette (spin coating). Pour effectuer ce processus, le substrat est d'abord plaqué par aspiration sur un porte-échantillon. Une petite quantité de résine liquide, quelques millilitres, est déposée sur le substrat. Une forte accélération ($< 1s$) suivie d'une vitesse de rotation élevée (souvent entre 2000-7000 rpm/min) est ensuite appliquée au substrat pour favoriser la formation d'une couche de résine uniforme sur toute la surface. Le contrôle de la vitesse de centrifugation assure l'éjection du surplus du film jusqu'à l'épaisseur souhaitée. L'épaisseur finale du film dépend de la vitesse de rotation mais aussi de la viscosité de la résine en phase liquide. Avec la résine S1818, on arrive à une épaisseur de 2 à 4 μm . Certaines résines du type SU8 permettent d'obtenir des épaisseurs beaucoup plus importantes ($> 100 \mu m$).

Un recuit sur une plaque chauffante a lieu immédiatement après le dépôt. Il assure l'élimination rapide d'une partie des solvants présents dans la résine, et la polymérisation de la matrice. Le recuit

se fait souvent à la température d'environ 110 °C pendant 30 à 60 secondes. Il est suivi par un refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Grâce à un masque définissant le contour d'une forme en deux dimensions, la photolithographie permet de reproduire la forme géométrique souhaitée par projection photographique du masque avec une précision de l'ordre du micron.

Pour réaliser cette transformation, le wafer après le dépôt de résine est aligné par rapport au masque, l'ensemble est ensuite exposé à un rayonnement ultraviolet (figure 2.4(ii)). Cette exposition au rayonnement (insolation) permet de distinguer deux zones sur le substrat (la zone exposée et la zone non-exposée). L'énergie reçue par la résine exposée va modifier les liaisons de ses chaînes polymères. Pour une résine dite positive, ce qui a été exposé va se dissoudre dans une solution de développement (développeur). Pour une résine dite négative, ce qui a été exposé va rester après le développement (figure 2.4(iii)).

La gamme de l'ultraviolet se divise en trois régions : UVA ($\lambda = 400 - 315 \text{ nm}$), UVB ($\lambda = 315 - 280 \text{ nm}$) et UVC ou Deep UV ($\lambda = 280 - 100 \text{ nm}$). Ces plages de longueur d'onde déterminent la résolution limite : plus la longueur d'onde est faible, plus la résolution est élevée. Une source lumineuse est constituée d'une lampe à mercure qui possède un certain nombre de pics d'intensité : G-line ($\lambda = 436 \text{ nm}$), H-line ($\lambda = 405 \text{ nm}$) et I-line ($\lambda = 365 \text{ nm}$). D'autres sources qui permettent une meilleure résolution sont les lasers à excimère KrF ou ArF qui ont le pic de DUV à $\lambda = 248 \text{ nm}$ et 193 nm respectivement. La limitation de la taille minimum des motifs est exprimée par la résolution b . Elle dépend de la longueur d'onde λ envoyée pour l'insolation, et de la distance s entre le masque et la couche de résine, elle est exprimée dans l'équation 2.31. Si on considère que la distance entre le masque et le motif est $5 \mu\text{m}$, et que la résine est exposée dans une lumière avec un pic d'intensité à 405 nm , alors la résolution ultime est de $2,1 \mu\text{m}$.

$$(2.31) \quad 2b_{\min} = 3\sqrt{\lambda \cdot s}$$

La résine photosensible est sensible à une densité d'énergie correspondant à un spectre de longueur d'ondes dans le domaine UV. Connaissant la densité de puissance de la source UV utilisée (en mW/cm^2), on en déduit théoriquement le temps d'application de l'insolation : Temps d'exposition (s) = l'énergie d'insolation requise (mJ/cm^2) / la densité de puissance de lumière (mW/cm^2). Cependant, chaque insolateur déploie son propre spectre UV, et des réglages empiriques sont souvent nécessaires. Avec l'aligneur KARL SUSS MJB3 UV400 alimenté par une lampe à mercure dont la longueur d'onde est 400 nm , et dont la densité de puissance globale vaut $0,22 \text{ mW}/\text{cm}^2$, le temps d'exposition est typiquement de 160 secondes pour la résine S1818 dont l'énergie d'insolation pour cette longueur d'onde est de $35 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. Avec l'insolateur UV-KUB 2 dont le spectre de lumière présente deux pics à 365 nm et 405 nm , la densité de puissance vaut $4 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

Une fois l'insolation terminée, le substrat est plongé dans un liquide spécifique, le développeur, qui

va dissoudre les zones qui ont été exposées (résine positive) ou non-exposées (résine négative) (figure 2.4(iii)), laissant des zones du substrat sans protection, et donc sensible à une future gravure.

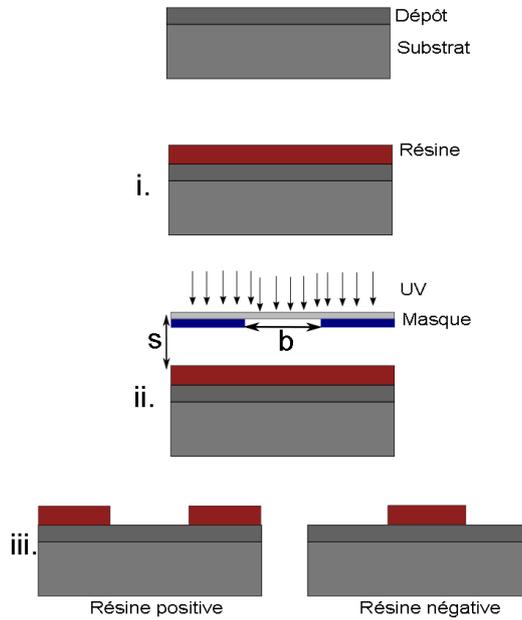


FIGURE 2.4: Schéma de la lithographie.

2.4.3 Gravure

L'étape suivant la lithographie consiste à attaquer localement le substrat ou le dépôt (s'il y en a) à travers la zone ouverte dans la résine. Le dépôt sur le substrat ou le substrat est attaqué soit par une solution chimique, soit par un plasma. Durant l'attaque, certaines zones sont protégées par le dépôt de résine encore présent. Cette étape est la gravure.

La gravure (en anglais 'etching') consiste à enlever une ou plusieurs couches de matériaux à la surface d'un wafer. Chaque wafer peut subir plusieurs étapes de gravure. Pour chaque étape de gravure, une partie du wafer est protégée de la gravure par une couche protectrice dont la vitesse d'attaque est très nettement inférieure à la vitesse d'attaque de la partie non protégée (sélectivité). Dans certains cas, la résine restée après la photolithographie suffit à constituer la couche protectrice. D'autres gravures demandent une couche plus résistante ou qui a une meilleure sélectivité, (par exemple un dépôt de nitrure de silicium).

Les gravures peuvent être classées en deux grandes familles : les gravures chimiques humides, et les

gravures sèches. La gravure est soit isotrope soit anisotrope. Les différentes formes sont indiquées dans la figure 2.5. La gravure isotrope attaque dans toutes les directions du substrat. La gravure anisotrope ((b) et (c)) va être discutée plus en détail dans la partie « gravure sèche », la forme (d) va être discutée dans la partie « gravure humide – *KOH* gravure ».

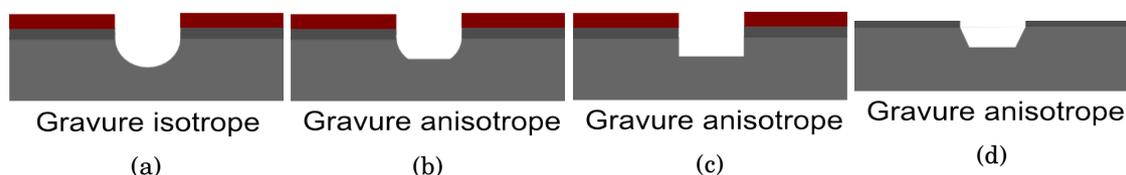


FIGURE 2.5: Type de gravure. (a) Gravure isotrope ; (b-d) Gravure anisotrope.

Gravure sèche

On distingue la gravure sèche physique et la gravure sèche physicochimique (RIE ou DRIE). La gravure sèche physique utilise des faisceaux d'ions pour bombarder la surface du matériau. Presque tous les matériaux peuvent être gravés par cette méthode, mais la vitesse de gravure est très lente et la sélectivité est relativement faible car les ions attaquent tous les matériaux et peuvent carboniser la résine photosensible.

L'attaque ionique réactive, dite RIE (reactive ionic etching en anglais), se déroule dans un bâti où un gaz ou un mélange gazeux (SF_6 , CHF_3 , O_2 par exemple) est ionisé et forme un plasma. Des espèces chimiquement réactives avec les matériaux à graver (Si_3N_4 , SiO_2 , Si, résine) sont créées et attirées vers le substrat par un champ électromagnétique. Les produits volatils de la réaction sont ensuite évacués. Le bombardement ionique est assisté par l'activation de réactions chimiques avec le substrat. Les ions attaquent toutes les directions, mais grâce au champ magnétique il y a beaucoup plus d'ions qui attaquent le fond de la gravure que la paroi. Les tranches d'attaque ne sont pas verticales, la section en haut est exposée au plasma et aux ions plus longtemps que la section en bas. Par conséquent, la tranche en haut est plus large que celle en bas, ce qui fait une gravure anisotrope comme indiqué sur la figure 2.5(b).

Par exemple, la résine photosensible et d'autres couches organiques peuvent être éliminées en gravure sèche chimique, par un plasma d'oxygène. Nous allons maintenant présenter en détail de la gravure sèche physico-chimique : attaque ionique réactive (RIE) et attaque ionique réactive profonde (DRIE). La RIE cause une attaque faiblement anisotrope. Afin d'atteindre un grand rapport d'aspect et d'obtenir une paroi verticale pour la gravure du silicium, la paroi doit être protégée pendant la gravure. L'attaque ionique réactive profonde (DRIE) peut faire une gravure anisotrope comme indiqué sur la figure 2.5(c). Pour l'attaque du silicium, la méthode utilisée la plus fréquente est le procédé

« Bosch » qui a été inventé et patenté par Robert Bosch GmbH. Cette technique comporte deux étapes consécutives : une étape de gravure et une étape de passivation. Pendant l'étape de gravure, le silicium est gravé par le plasma SF_6 , la profondeur gravée dans le silicium peut atteindre jusqu'à 2-3 μm . Pendant l'étape de passivation, le gaz C_4F_8 produit un film de polymère fluorocarboné d'épaisseur 50 nm déposé sur les parois gravées. Pendant le cycle suivant, le polymère sur le fond est arraché par le bombardement ionique des ions du plasma SF_6 , tandis que les parois verticales restent protégées par le polymère. En répétant le cycle, la gravure avance dans le silicium dans une direction verticale avec une vitesse comprise entre 2 et 20 $\mu m/min$, et aboutit à une gravure anisotrope comme représenté sur la figure 2.5(c).

Gravure humide

La gravure humide est l'attaque d'un substrat solide dans une solution chimique. Le substrat est immergé dans un bain de solution chimique. La solution va attaquer chimiquement la surface du wafer non protégée. L'avantage de la gravure humide est :

- Une sélectivité élevée ;
- Une surface gravée relativement lisse ;
- Une vitesse d'attaque contrôlable par la concentration de solution.

L'attaque humide est souvent utilisée pour enlever une couche épaisse grâce à sa grande vitesse d'attaque. On distingue des attaques en solution acide et en solution basique. Concernant notre application, on ne discutera par la suite que le cas de l'attaque du silicium dans une solution de KOH . Contrairement aux procédés de gravure humide isotropes (ex : attaque HF/HNO_3+H_2O), les gravures anisotropes (ex : attaque KOH) permettent de contrôler précisément les dimensions des structures. Vue la structure cristalline du silicium, la densité de liaison sur le plan $\langle 111 \rangle$ est plus élevée que celle sur le plan $\langle 100 \rangle$, ce qui rend difficile l'attaque du plan $\langle 111 \rangle$ par la solution KOH . La vitesse d'attaque du plan $\langle 100 \rangle$ par la solution KOH est jusqu'à 1000 fois plus élevée que celle du plan $\langle 111 \rangle$. Généralement, la concentration en KOH , la température et la concentration en dopant influencent la vitesse d'attaque. Pour une solution avec une concentration de 40 - 50% en masse, la vitesse d'attaque pour le plan $\langle 100 \rangle$ est 1 - 2 $\mu m/min$, pour le plan $\langle 111 \rangle$, elle est de 2,5 - 5 nm/min .

Les gravures sont obtenues à partir d'un substrat orienté $\langle 100 \rangle$ recouvert par une couche de masquage (Si_3N_4) d'environ 100 nm d'épaisseur, dont la vitesse de gravure (0,23 nm/min) est beaucoup plus faible que celle des plans $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ du silicium. On obtient un profil de gravure comme indiqué sur la figure 2.5(d). Selon l'indice de miller, l'angle α entre le plan $\langle 111 \rangle$ et le plan $\langle 100 \rangle$ est de 54,74° (figure 2.6). La relation entre la largeur en haut W_h et la largeur en bas W_b et la profondeur gravée H s'exprime par l'équation 2.32.

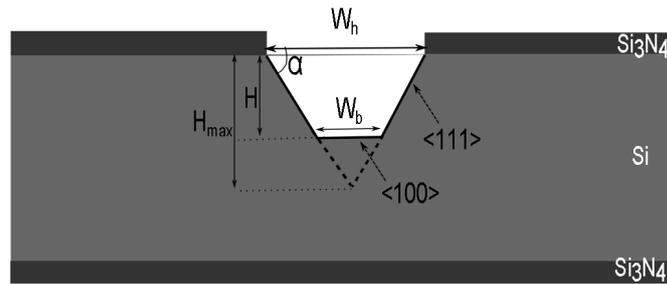


FIGURE 2.6: Structure de gravure de silicium par une solution de KOH.

$$(2.32) \quad W_h = \sqrt{2}H + W_b$$

2.4.4 Passage hydraulique

La réalisation d'expériences microfluidiques nécessite de disposer d'une connectique hydraulique étanche, reliant l'alimentation et le microcanal. L'alimentation transite par des trous percés dans le Pyrex au moyen d'un désintégrateur à ultrasons. Le principe de cette technique est de poser localement une goutte d'eau fortement chargée en particules abrasives (carbure de bore par exemple) sur la surface à usiner. Un foret d'un millimètre de diamètre (généralement entre 0,9~1,6 mm) est ensuite vissé sur une tête de perçage vibrant à une fréquence ultrasonore. Le foret est approché de la surface à traiter. Une fois réglée la force d'appui du foret, le perçage peut débuter. Ces trous d'alimentation sont positionnés au milieu du réservoir de chaque microcanal, comme montré dans la figure 2.7. Ce type de connectique s'est avéré être étanche et résistante à des pressions de 17 bar.

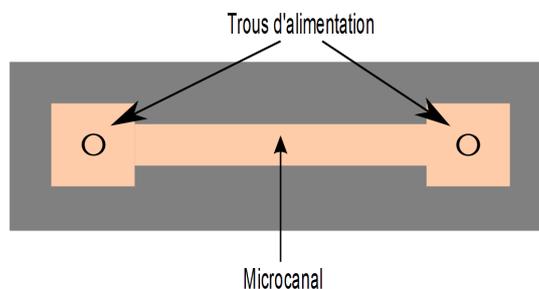


FIGURE 2.7: Microcanal silicium - Pyrex après le scellement anodique (vue du dessus).

2.4.5 Scellement anodique

Une fois le microcanal gravé dans un substrat de silicium et les passages hydrauliques réalisées dans le Pyrex, la dernière étape doit être de sceller le silicium et le Pyrex. Le processus du scellement est réalisé à haute température. Les coefficients de dilatation thermique du Pyrex et du silicium étant proches, cela prévient tout craquement et toute destruction de l'ensemble pendant le refroidissement. Dans nos travaux, le Pyrex utilisé était de la marque Corning #7740.

Le principe du scellement est qu'à température élevée, les ions positifs présents dans le Pyrex deviennent électriquement mobiles. L'application d'une polarisation négative -500 V sur le Pyrex à haute température fait migrer ces ions sur la cathode, où ils se neutralisent en formant les cristaux de sodium. En migrant, les ions Na^+ laissent dans le Pyrex des charges négatives qui attirent les charges positives du silicium. En conséquence, les surfaces des deux matériaux mis en contact sont attirées et maintenues de manière permanente par ce collage électrostatique, une fois revenues à la température ambiante.

Le scellement peut être fait sur une plaque chaude sous vide ou sous l'air à la température entre $180 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$, la tension typique, dépendant de l'épaisseur de Pyrex et de la température, varie entre $200 \sim 1000\text{ V}$. A la température la plus élevée, le wafer peut être scellé en $5 \sim 10\text{ mins}$, suivant la tension et la surface de scellement. La figure 2.8 représente le schéma de scellement anodique : le Pyrex est posé sur le wafer en silicium où il y a le microcanal, un outil de contact est posé sur le Pyrex qui est connecté avec une polarisation négative. Immédiatement après la mise sous tension, la région scellée diffuse du contact de la cathode vers l'extérieur. Visuellement, les franges d'interférence initialement présentes, et créées par la couche d'air piégée entre le Pyrex et le silicium, disparaissent et toute la surface affiche une couleur gris foncée quand le scellement se termine.

La technique du scellement anodique présente une fiabilité totale. Elle sert de base à l'élaboration de tous les microcanaux silicium - Pyrex. La réussite d'un scellement anodique nécessite un état de surface irréprochable pour les surfaces du silicium et du Pyrex à assembler.

2.5 Fabrication des microsystèmes

2.5.1 Microcanal

La gravure que nous avons utilisée était par l'attaque KOH . Suite à une gravure anisotrope, les microcanaux que nous pouvons concevoir sont des canaux trapézoïdaux. Le principe de fabrication est de tout simplement graver un canal dans du silicium nitruré, puis de sceller le canal avec le Pyrex.

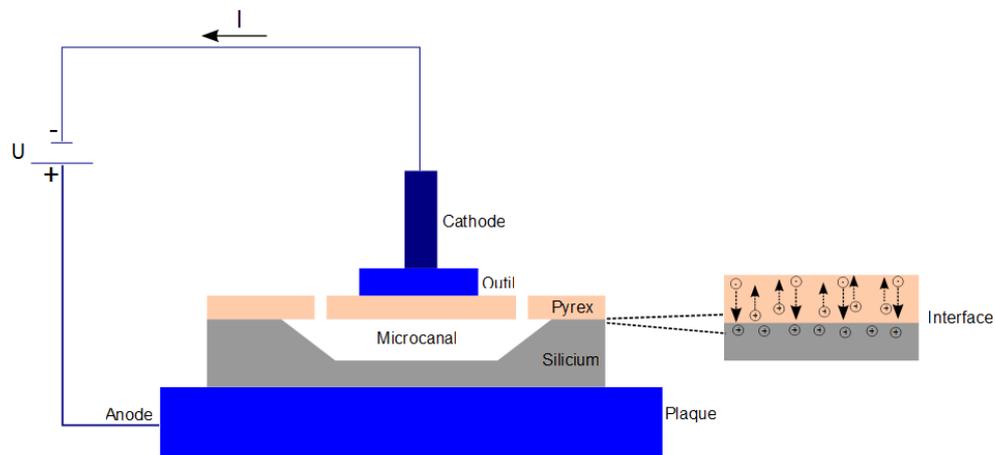


FIGURE 2.8: Schéma de principe du scellement anodique.

Il a fallu concevoir des masques pour réaliser le transfert des canaux. Nous avons travaillé avec des wafers de 3" pouces de diamètre, qui ont permis de fabriquer cinq microsystèmes de 4 cm de longueur sur le même wafer. La figure 2.9 montre le dessin du masque. La partie violette représente le microcanal qui fait 4 cm de longueur et 1000 μm ou 2000 μm de largeur, la partie jaune est la séparation qui permet de mieux séparer les échantillons en fin de procédé.

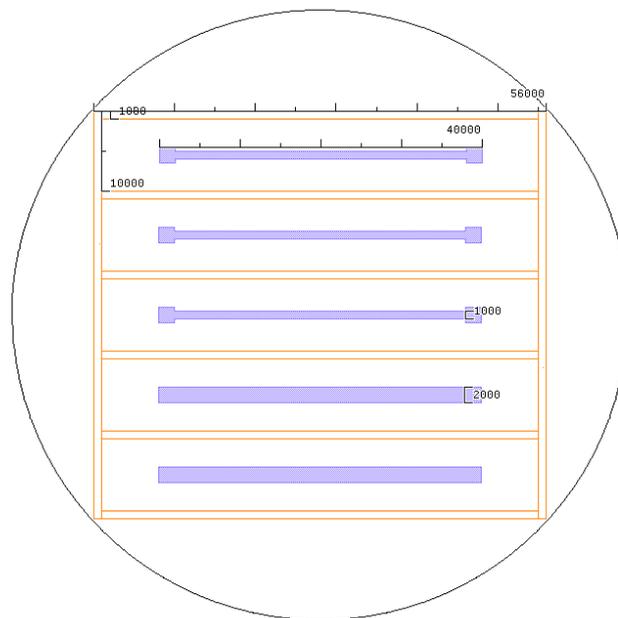


FIGURE 2.9: Masque de microcanaux.

Le processus de microfabrication consiste à la lithographie avec la résine S1818, la gravure avec la solution *KOH* et le scellement anodique. Un processus de fabrication similaire sera précisé plus en

détail dans le paragraphe suivant pour les micromarches. Le temps de gravure définit la hauteur de canal et donc la section hydraulique de microcanaux. Les équations 2.13 et 2.12 permettent de calculer la hauteur H qui permettra d'atteindre un taux de cisaillement laminaire donné pour une différence de pression ΔP imposée.

2.5.2 Micromarches

Présentation générale

Le microsystème cavitant que nous avons conçu (comme dessiné sur la figure 2.10) est un microcanal avec une marche au milieu du canal. L'idée est de créer localement un rétrécissement pour y faire apparaître la cavitation. Les gravures sont obtenues uniquement par attaque humide dans le KOH . Les étapes sont précisées ci-dessous. Le principe est : on commence par graver deux demi canaux rectilignes séparés par un intervalle étroit protégé initialement par un dépôt de nitrure. Dans un deuxième temps, on élimine le nitrure uniquement sur l'espace séparant les deux demi canaux et on poursuit l'attaque ; cela prolonge la gravure initiale, relie les deux parties, et crée un rétrécissement au milieu de l'écoulement. Différents profils peuvent être obtenus en jouant sur la largeur initiale du gap entre les deux demi canaux, et sur la hauteur de la première profondeur gravée.

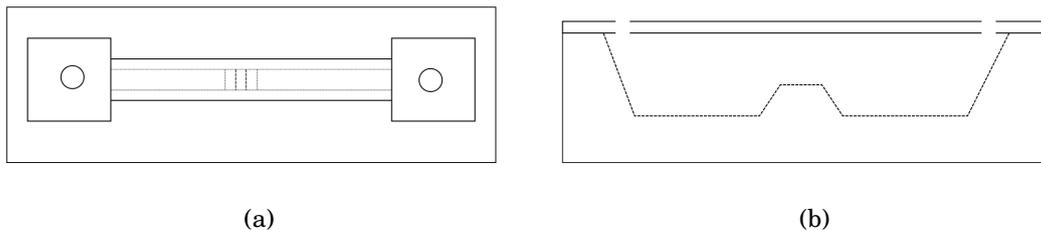
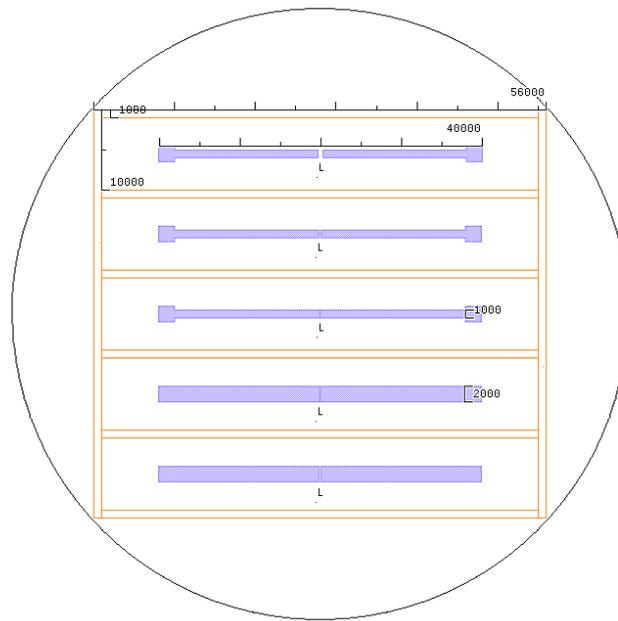


FIGURE 2.10: *Dessin de micromarche (a) vu dessus (b) vu en coupe.*

Comme indiqué précédemment, le microcanal et la marche doivent être gravés séparément. Pour cela, il faut utiliser deux masques différents. Le premier masque est montré dans la figure 2.11. Il a la même forme que celui de la figure 2.9, mais au lieu d'avoir un canal de longueur 4 cm , chaque canal est séparé en deux petits canaux. La longueur L est ici la longueur initiale de la zone de rétrécissement ; elle vaut respectivement $500/200/100/70/200\ \mu\text{m}$ (depuis le haut vers le bas), cela permet de graver le microcanal et de protéger la partie centrale. Le second masque est celui montré sur la figure 2.9.

FIGURE 2.11: *Masque de micromarche.*

Protocole de fabrication

Des wafer 3" pouces en silicium orientés $\langle 100 \rangle$ et d'épaisseur $355 - 405 \mu m$ qui sont polis double face et nitrurés sur une épaisseur $50 nm \pm 10 \%$ ont été utilisés.

La fabrication suit quatre étapes générales : réalisation de la première gravure ; réalisation de la gravure de la marche et poursuite de la première gravure ; perçage du capot en Pyrex ; scellement anodique.

On dégage par lithographie dans le nitrure et ensuite dans le silicium deux zones rectangulaires correspondant aux deux demi-canaux rectangulaires. Si_3N_4 est une couche de protection qui ne réagit pas avec la solution KOH mais qui peut être enlevée rapidement par une attaque RIE avec un plasma SF_6 .

Dans cette étape, l'exposition a été réalisée avec la machine UV-KUB 2 avec une résolution de $2 \mu m$ (tableau 2.1).

Une fois les deux parties gravées, la marche centrale doit être gravée. La marche et le canal sont alors gravés ensemble. Le deuxième masque avec $L = 0$ (où il n'y a pas de partie centrale protégée) doit donc être utilisé. Un alignement précis est nécessaire pendant cette lithographie, on a choisi donc la machine UV aligner machine (KARL SUSS MJB3 UV400 Mask Aligner) pour aligner le masque et les échantillons réalisés par la première étape. Les détails sur toute l'étape sont indiqués dans le tableau 2.2. Pour le capot, on utilise des wafers 3" pouces en Pyrex dans lesquels on découpe des éléments rectangulaires de $10 \times 60 mm$) Pour protéger la surface du Pyrex pendant le perçage, on

| Étape : réalisation canal | Processus | Détail |
|---|--|---|
| Préparation du substrat | | Un wafer 3" en silicium recouvert par Si_3N_4 de deux côtés, orienté <100> |
| Lithographie 1/2 canaux | Déposer la résine positive S1818 | 4000 rpm, 30 s, pour une épaisseur de résine 1,8 μm |
| | Recuit | 115 °C, 1 min |
| | Exposition en utilisant le premier masque | UV-KUB 2, 30 % de puissance de 4 mW/cm ² , 30 s |
| | Développement | Solution (microDEV : eau DI = 1 : 1), 1 min |
| Attaque du Si_3N_4 sur parties dégagées | Gravure plasma RIE | SF_6 (pression 0,02 mbar, température 15 °C, puissance 20 W), 90 s |
| | | vitesse d'attaque : 160 nm/min (Si); 50 nm/min (Si_3N_4); 80 nm/min (S1818) |
| Elimination de la résine | Rincer la résine | Acétone, Alcool, Eau DI |
| Gravure du canal | Gravure humide (solution KOH) | Concentration massique 80 % , 80 °C, sans agitation, vitesse 60 $\mu m/h$ |
| Contrôle des dimensions du canal | Profilomètre (Veeco dektak 6M); microscopie optique | Profilomètre sur la profondeur de canal |
| Résultat (exemple d'un microsysteme) |  | |

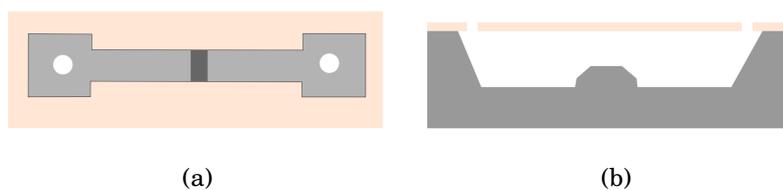
TABLE 2.1: *Elaboration détaillée de la réalisation du canal (premières étapes).*

y étale préalablement une couche de résine sur sa surface. Les détails sur le perçage sont marqués dans le tableau 2.3.

Jusqu'alors, l'échantillon en Pyrex était fixé sur la plaque de découpe aux ultrasons avec de la cire. Il était ensuite problématique d'éliminer parfaitement tous les résidus de cire. Nous avons testé avec succès une méthode consistant à bénéficier des forces capillaires exercées par une fine pellicule d'eau pour maintenir en place l'échantillon lors de cette étape.

Les parties en silicium et en Pyrex sont ensuite nettoyées à l'acide nitrique à 60 °C pendant 10 min, rincées à l'eau dé-ionisée, séchées sous azote, puis alignées soigneusement et scellées par la technique du scellement anodique (le schéma est reporté sur la figure 2.8). Le microsysteme final est montré dans la figure 2.12.

| Étape : réalisation marche | Processus | Détail |
|--------------------------------------|--|--|
| Lithographie des canaux + marche | Déposer la résine positive S1818 | 4000 rpm, 30 s |
| | Recuit | 115 °C, 1 min |
| | Exposition en utilisant le deuxième masque | machine KARL SUSS MJB3 UV400 Mask Aligner. Temps d'exposition (s) = 35 (mJ/cm^2) / puissance mesurée (ex. 0,22 mW/cm^2) |
| | Développement | Solution (microDEV : eau DI=1 : 1), 1 min |
| Attaque du Si_3N_4 sur la marche | Gravure plasma RIE | SF_6 (pression 0,02 mbar, température 15°C, puissance 20 W), 1m30s |
| | | vitesse d'attaque : 160 nm/min (Si); 50 nm/min (Si_3N_4); 80 nm/min (S1818) |
| Élimination de la résine | Rincer la résine | Acétone, Alcool, Eau DI |
| Gravure des canaux + marche | Gravure humide (solution KOH) | Concentration massique 80 % , 80 °C, sans agitation |
| Rinçage | Rincer des agrégats | HNO_3 à 60 °C, 10 min ; eau DI |
| Attaque du Si_3N_4 de surface | Gravure plasma RIE | SF_6 (NBT20), 1m30s sur deux faces de wafer |
| Individualisations des échantillons | Clivage | Découpage scie diamant |
| Contrôle des dimensions du canal | Profilomètre (Veeco dektak 6M); microscopie optique | Profilomètre sur la profondeur de canal et de marche, microscopie sur la largeur de canal et la longueur de marche |
| Résultat (exemple d'un microsystème) |  | |

TABLE 2.2: *Elaboration détaillée de la réalisation de la marche (deuxième étape).*FIGURE 2.12: *Micromarche (a) Vu de dessus; (b) Vu en coupe.*

| Étape : réalisation capôt Pyrex | Processus | Détail |
|---------------------------------|--|---|
| Préparation avant le perçage | Déposer la résine positive S1818 | Résine sur deux faces. 4000 rpm, 30 s |
| | Recuit | 115 °C, 1 min |
| | Marquer la position de perçage avec le feutre | Préaligner avec le microsysteme |
| Perçage | Perçage | Collage sur un support de verre avec de l'eau (force capillaire). |
| | | Mise en position de l'échantillon. Perçage par désintégreteur ultrason (diamètre 0,9 ou 1,6 mm) et poudre carbure |
| Rinçage | Rinçage | Acétone, alcool, eau DI |
| Résultat (exemple d'un Pyrex) |  | |

TABLE 2.3: Réalisation de capot-Pyrex.

Photographies de dispositifs

La structure de micromarche (nommée MDKOH) a également été confirmée par des photos MEB. La figure 2.13 montre la structure sur le rétrécissement des micromarches. La largeur du pont est égale à celle du canal, la longueur du pont est déterminée par le masque. Ainsi la gravure au KOH a déterminé la hauteur du pont et également la géométrie finale. La vitesse d'attaque de KOH sur le silicium dépend de l'orientation structure de silicium, qui a donné la géométrie particulière comme expliqué dans le paragraphe suivant.

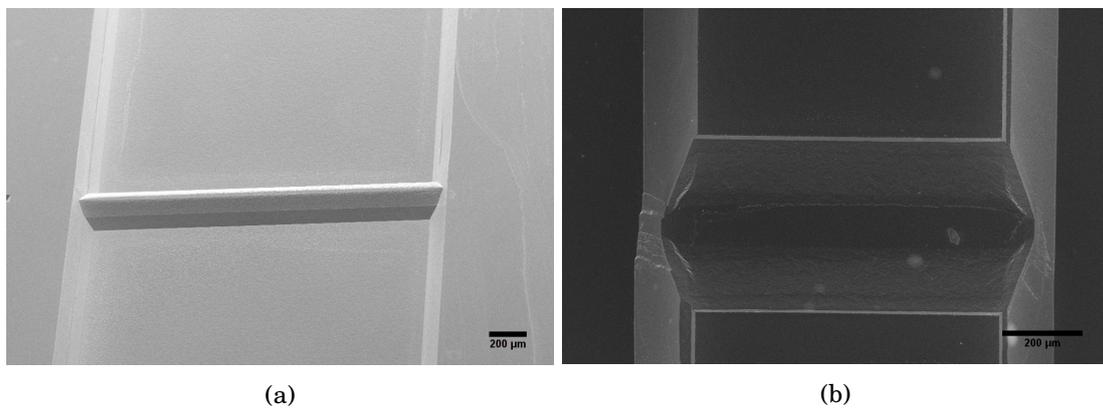


FIGURE 2.13: (a) Photo SEM pour l'échantillon MDKOH 3 ; (b) Photo SEM pour l'échantillon MDKOH 4.

Mécanisme d'attaque

L'attaque du silicium par une solution de KOH produit une gravure anisotrope. Lors de la première attaque, l'emplacement de la future micromarche reste protégé par le dépôt de nitrure Si_3N_4 (figure 2.14(a)). La vitesse d'attaque du plan $\langle 100 \rangle$ est beaucoup plus forte que celle du plan $\langle 111 \rangle$, et la forme est structurée comme montré sur la figure 2.14(b). Avant de procéder à la seconde attaque, on enlève la couche de nitrure sur la micromarche, de longueur initiale L_{init} , laissant ainsi sans protection deux arêtes. Lors de la seconde attaque, la gravure des plans $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ se poursuit. Mais désormais, le plan $\langle 311 \rangle$ est attaqué aux niveaux des arêtes avec une vitesse de gravure v_{311} plus grande que la vitesse de gravure v_{100} du plan $\langle 100 \rangle$ (figure 2.15). La longueur initiale L_{init} du plateau supérieur de la marche va diminuer pendant la seconde gravure. La hauteur de la marche restera constante, tant que les deux plans opposés $\langle 311 \rangle$ ne se seront pas rejoints. Il est possible d'anticiper l'évolution de la forme finale de la marche en calculant les coordonnées des

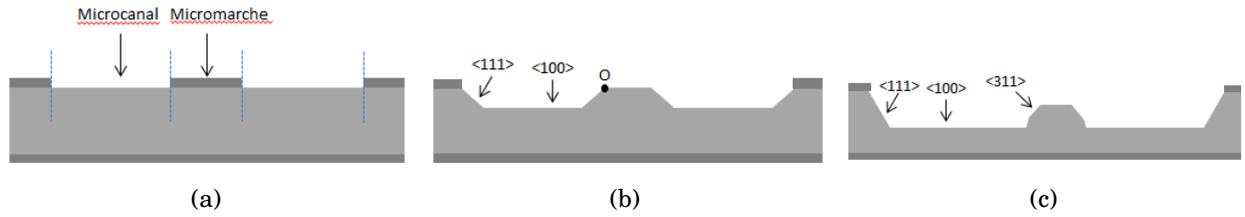


FIGURE 2.14: (a) la géométrie avant la première attaque KOH (b) la géométrie après la première attaque KOH (c) la géométrie après la deuxième attaque KOH.

arrêtes O et S (indiquées sur la figure 2.15) du plan $\langle 111 \rangle$ (plan S-O). On a :

$$(2.33) \quad z(x, t) = \tan \alpha \cdot x$$

avec les notations de la figure 2.15. La vitesse de gravure du plan $\langle 111 \rangle$ est en effet négligeable. L'évolution du plan $\langle 311 \rangle$ (plan S-O') obéit à :

$$(2.34) \quad z(x, t) = \tan \beta \cdot x - \frac{v_{311}}{\cos \beta} \cdot t$$

et celui du plan $\langle 100 \rangle$:

$$(2.35) \quad z(x, t) = -v_{100} \cdot t$$

L'intersection des deux plans $\langle 100 \rangle$ et $\langle 311 \rangle$ donne les coordonnées du point O' :

$$(2.36) \quad \begin{aligned} x(O')(t) &= \frac{3}{\sqrt{2}} \cdot v_{100} \left(\frac{R}{\cos \beta} - 1 \right) \cdot t \\ z(O')(t) &= -v_{100} \cdot t \end{aligned}$$

où $R = v_{311}/v_{100}$ et $\tan \beta = \frac{\sqrt{2}}{3}$.

L'intersection des deux plans $\langle 111 \rangle$ et $\langle 311 \rangle$ donne les coordonnées du point S :

$$(2.37) \quad \begin{aligned} x(S)(t) &= \frac{v_{311} \cdot t}{\cos \beta \cdot (\tan \beta - \tan \alpha)} \\ &= -\frac{3}{2\sqrt{2}} \cdot \frac{v_{311} \cdot t}{\cos \beta} \\ z(S)(t) &= -\frac{3}{2\cos \beta} \cdot v_{311} \cdot t \\ &= -\frac{\sqrt{11}}{2} \cdot v_{311} \cdot t \end{aligned}$$

où $\cos \beta = \frac{3}{\sqrt{11}}$ et $\tan \alpha = \sqrt{2}$.

Deux situations particulières peuvent arriver :

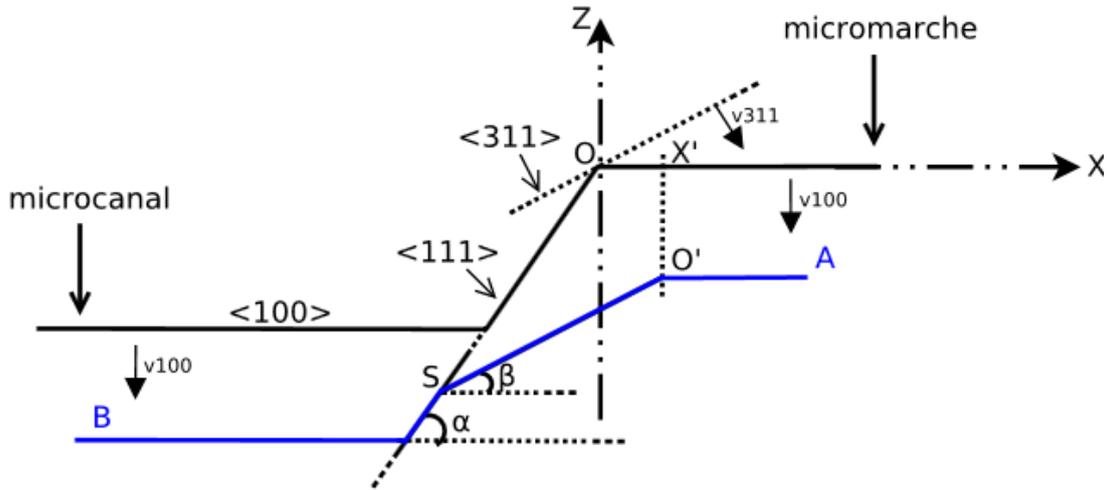


FIGURE 2.15: Évolution de forme de la marche.

- Rencontre des plans $\langle 311 \rangle$ opposés en $x(O') = \frac{L_{init}}{2}$, au temps t' tel que :

$$(2.38) \quad t' = \frac{1}{3\sqrt{2}} \cdot \frac{L_{init}}{v_{100}} \cdot \frac{1}{\frac{R}{\cos\beta} - 1}$$

ce qui correspond à la disparition du plateau supérieur de la marche ;

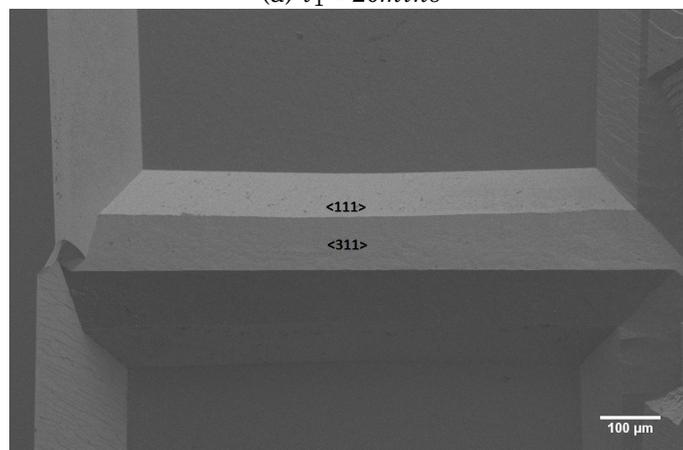
- Disparition du plan $\langle 111 \rangle$ rattrapé par le plan $\langle 311 \rangle$ lorsque le point S rejoint le fond de gravure (figure 2.15) : $z(S) = -H_{init} - v_{100} \cdot t''$, où H_{init} est la profondeur de canal gravée au terme de la première attaque. Cela correspond à l'instant t'' tel que :

$$(2.39) \quad t'' = \frac{H_{init}}{v_{100} \cdot \left(\frac{3R}{2\cos\beta} - 1\right)} = \frac{H_{init}}{v_{100} \cdot \left(\frac{\sqrt{11}R}{2} - 1\right)}$$

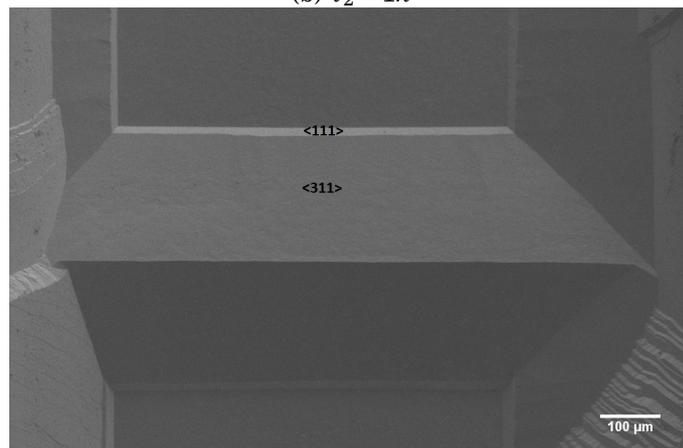
Il est donc possible d'anticiper la forme finale de la marche. Les vitesses de gravure dépendent de la concentration en KOH . Dans nos conditions expérimentales (800 g/L KOH , 80 °C), on avait $v_{100} = 55 \mu\text{m/h}$ et $R = 1,7$. Pour vérifier la validité des équations 2.38 et 2.39, nous avons gravé un microcanal avec $H_{init} = 164 \mu\text{m}$ et $L_{init} = 100 \mu\text{m}$. Les équations 2.38 et 2.39 fournissent $t' = 29 \text{ mins}$ et $t'' = 1\text{h}40$. L'évolution du profil de la marche est montrée sur les clichés MEB de la figure 2.16. Les ordres de grandeur des intervalles de temps sont respectés. Après 20 mins d'attaque, la longueur L a fortement diminué, et a complètement disparu après 1 heure d'attaque, après 2h d'attaque, les plans $\langle 311 \rangle$ ont quasiment atteint le fond de gravure.



(a) $t_1 = 20\text{mins}$



(b) $t_2 = 1h$



(c) $t_3 = 2h$

FIGURE 2.16: *évolution de forme de la micromarche.*

2.6 Conclusion

Les éléments caractéristiques en écoulement monophasique et diphasique ont été présentés. A travers le lien entre les pertes de charges, le débit et la géométrie des microsystèmes, nous pouvons facilement concevoir différents microsystèmes en fonction de notre besoin grâce à la technique de microfabrication.

En effet, les techniques de microfabrication offrent alors une grande richesse de réalisation de microcanaux et de ceux interrompus localement par un rétrécissement. La cavitation hydrodynamique 'sur puce' avait jusqu'à présent été étudiée en aval de microdiaphragmes ou de microventuris dont le diamètre hydraulique était de quelques dizaines de microns (des exemples sont montrés dans l'annexe). Outre que la réalisation de ces géométries nécessite l'accès à un bati de Deep-RIE, elle nécessite également de ne travailler qu'avec des microparticules de dimensions réduites. On verra que la géométrie dite en micromarche, que nous avons spécialement développée pour ce travail, permet d'obtenir des régimes cavitants en aval de rétrécissement moins étroits. De plus, la dimension critique étant la distance entre le sommet de la marche et la surface intérieure du Pyrex, on peut augmenter la largeur du canal et donc le débit de fluide traité, ce qui est intéressant pour une éventuelle industrialisation du procédé.

CARACTÉRISATIONS MICROFLUIDIQUES

Nous allons tout d'abord présenter dans ce chapitre l'installation expérimentale pour la caractérisation hydrodynamique, ainsi que des exemples d'évolutions des pertes de charges au sein de différents microsystemes. Nous présentons ensuite la caractérisation en phase gazeuse pour le cas d'écoulements cavitants en aval d'une micromarche.

3.1 Installation expérimentale

Comme nous l'avons indiqué dans la partie sur la microfabrication, le passage hydraulique a été réalisé en perçant deux trous d'environ 1 mm de diamètre dans le Pyrex avant son scellement. Deux connectiques sont présentées pour effectuer la connexion à l'entrée et à la sortie du microsysteme, et permettre le passage de l'écoulement. Ce type de connectiques n'existant pas dans le commerce, notre équipe les a conçues. La photographie sur la figure 3.1(a) montre l'assemblage d'un microsysteme. Le microsysteme est déposé sur un support métallique usiné qui permet de le stabiliser ; deux connectiques métalliques sont disposées sur les deux passages hydrauliques ; un joint tonique réalise l'étanchéité entre les connectiques et les passages. Un capot supérieur est vissé sur le support et maintient mécaniquement les capillaires de la connectique.

Le montage expérimental utilisé est présenté sur la figure 3.1(b). C'est un système ouvert où la valeur de la pression de sortie P_{out} est fixée à la pression atmosphérique. Le débit volumique Q_v est contrôlé par la pression d'entrée P_{in} . On mesure ce débit par une méthode de pesée et on en déduit la relation $\Delta P = P_{in} - P_{out}$ en fonction de Q_v . En amont du microsysteme testé, le liquide est stocké

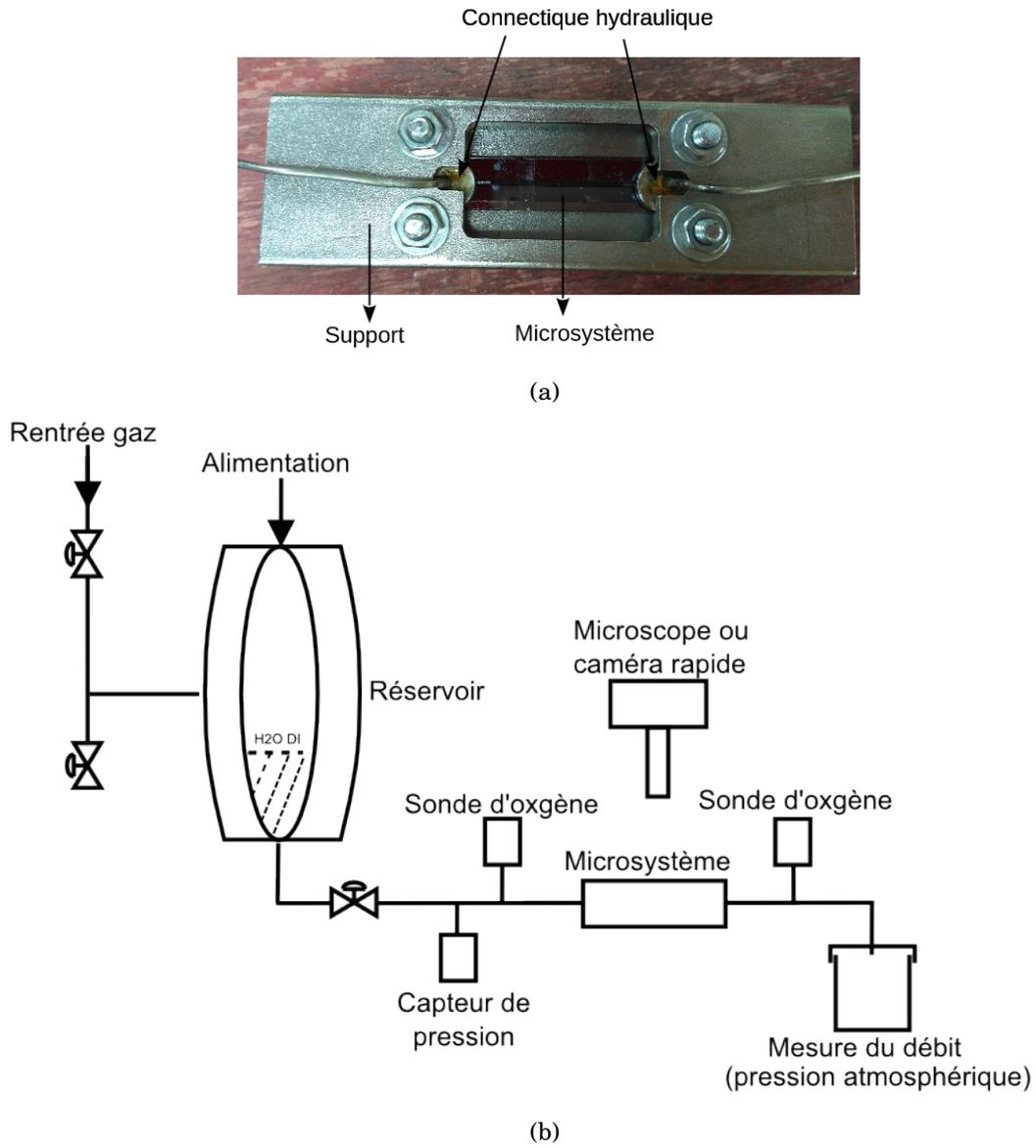


FIGURE 3.1: (a) photographie du microsystème avec le support et les connectiques ; (b) Montage expérimental sur la caractérisation de l'écoulement microfluidique.

à l'intérieur d'une membrane disposée à l'intérieur d'un réservoir en acier indéformable de 8 litres. La pression est exercée sur la face extérieure de la membrane par du gaz sous pression (issu d'une bouteille d'azote pressurisée ou issu du réseau d'air comprimé du laboratoire). La membrane permet de séparer le liquide et le gaz et donc d'éviter la dissolution de gaz incondensables dans le liquide. La pression est mesurée par un capteur de pression qui est installé à l'entrée du microsystème, la masse de liquide est mesurée à la sortie avec une balance de précision ($\pm 0,001 \text{ g}$). Des sondes d'oxygène peuvent également être installées pour mesurer le changement de taux d'oxygène dans le liquide. Une caméra rapide peut être installée au-dessus de la fente du module, l'éclairage peut être installé soit à côté du microcanal (pour les microsystèmes non-transparents), soit en dessous du microcanal (pour les microsystèmes transparents), ce qui permet d'observer l'écoulement dans de bonnes conditions.

3.2 Evolution des pertes de charge

3.2.1 Microcanal

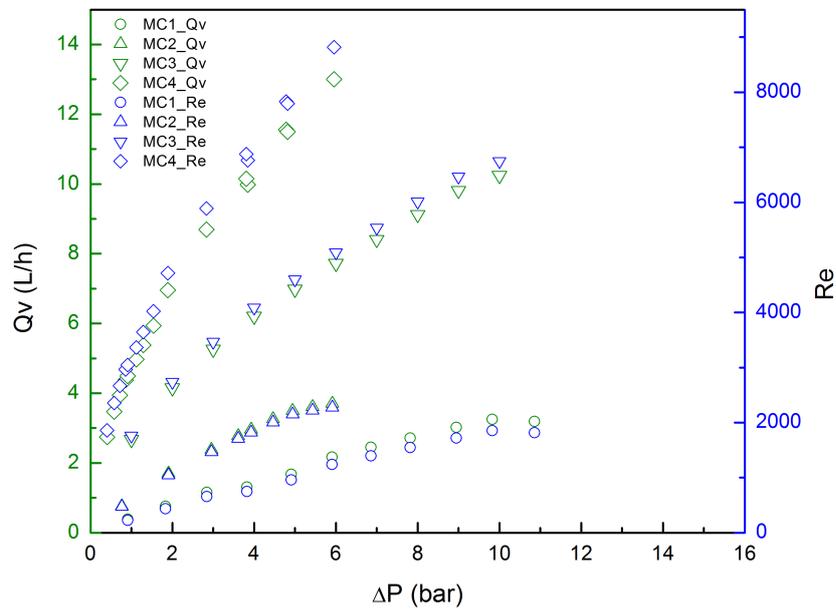
Quatre microcanaux de profil trapézoïdal ont été conçus et caractérisés au cours de la thèse. Les paramètres de ces microcanaux sont montrés dans le tableau 3.1. Le canal MC 1 a été conçu pour fournir $\dot{\gamma}_{lam} = 10^6 \text{ s}^{-1}$ pour $\Delta P = 10 \text{ bar}$ et $Re = 2000$ (régime laminaire).

| Échantillon | W (μm) | H (μm) | L (mm) | D_h (μm) | ΔP (bar) | Q_v (L/h) | U (m/s) | Re | $\dot{\gamma}$ (10^6 s^{-1}) |
|-------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------|---|
| MC 1 | 958 | 82 | 40 | 151 | 1-15 | 0,39- 4,42 | 1,39- 15,63 | 223- 2632 | 0,10- 4,89 |
| MC 2 | 935 | 112 | 40 | 200 | 1-6 | 0,77- 3,70 | 2,05- 9,83 | 474- 2278 | 0,11- 1,93 |
| MC 3 | 886 | 193 | 40 | 317 | 1-10 | 2,67- 10,24 | 4,34- 16,64 | 1760- 6748 | 0,14- 5,54 |
| MC 4 | 864 | 235 | 40 | 369 | 1-6 | 4,38- 13,01 | 5,99- 17,80 | 2968- 8816 | 0,72- 6,34 |

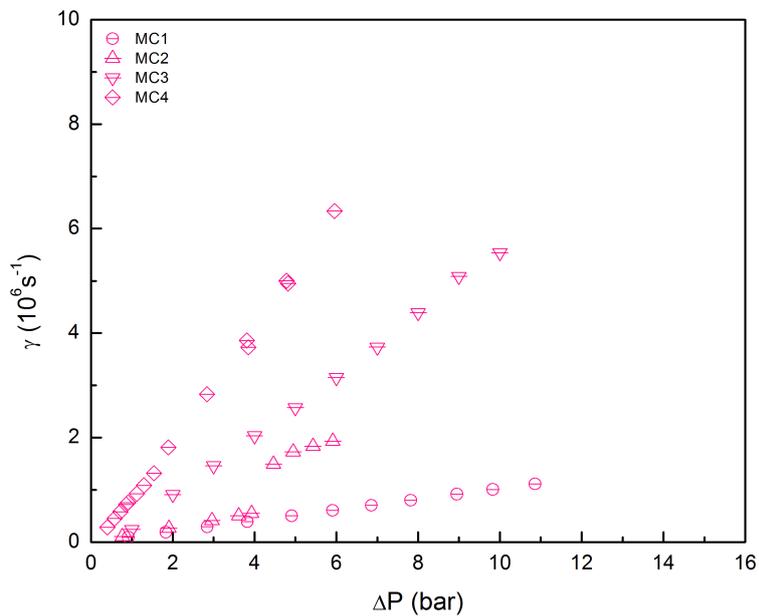
TABLE 3.1: Caractérisation des microcanaux avec de l'eau dé-ionisée. W est la largeur moyenne du microcanal, H est la hauteur de microcanal, L est la longueur du canal, D_h est le diamètre hydraulique, ΔP et Q_v , Re et $\dot{\gamma}$ représentent la perte de charge, le débit et le nombre de Reynolds et le taux de cisaillement.

Le détail de la relation expérimentale entre la perte de charge (ΔP), le débit volumique (Q_v) et le nombre de Reynolds (Re) de ces quatre microcanaux est présenté dans la figure 3.2(a). On observe que

l'augmentation de la courbe perte de charge évolue d'abord proportionnellement au débit volumique ($\Delta P \propto Q_v$) car nous sommes en régime laminaire. Pour Reynolds supérieur à 2000 (régime turbulent), l'évolution des points expérimentaux obéit aux relations 2.5 et 2.15. Cela est confirmé par la figure 3.3. Nous rappelons qu'afin d'exfolier le graphite, le taux de cisaillement publié pour le solvant *NMP* était dans l'ordre de 10^4 s^{-1} , comme démontré dans la partie de l'état de l'art, le taux de cisaillement dans une solution aqueuse devrait atteindre la grandeur de 10^6 s^{-1} . La figure 3.2 montre que les quatre canaux peuvent fournir un taux de cisaillement supérieur à cette grandeur. Le MC 1 permet de générer un écoulement laminaire même avec une perte de charge supérieure à 10 *bar*. Par rapport au MC 1, MC 2 et MC 3 et MC 4 peuvent atteindre un taux de cisaillement plus élevé pour une même perte de charge. Avec un diamètre hydraulique de 370 μm , le MC 4 génère un écoulement turbulent dès 1 *bar*. MC 2 et MC 3 fournissent un l'écoulement turbulent pour une perte de charge supérieure à 5 *bar*. Comme on verra plus tard, afin d'utiliser un écoulement laminaire avec un taux de cisaillement supérieur à 10^6 s^{-1} , nous utiliserons le microcanal MC 1 pour cette application.



(a)



(b)

FIGURE 3.2: Résultat expérimental obtenu pour quatre microcanaux : (a) évolution du débit et du nombre de Reynolds en fonction de la perte de charge, (b) évolution du taux de cisaillement en fonction de la perte de charge.

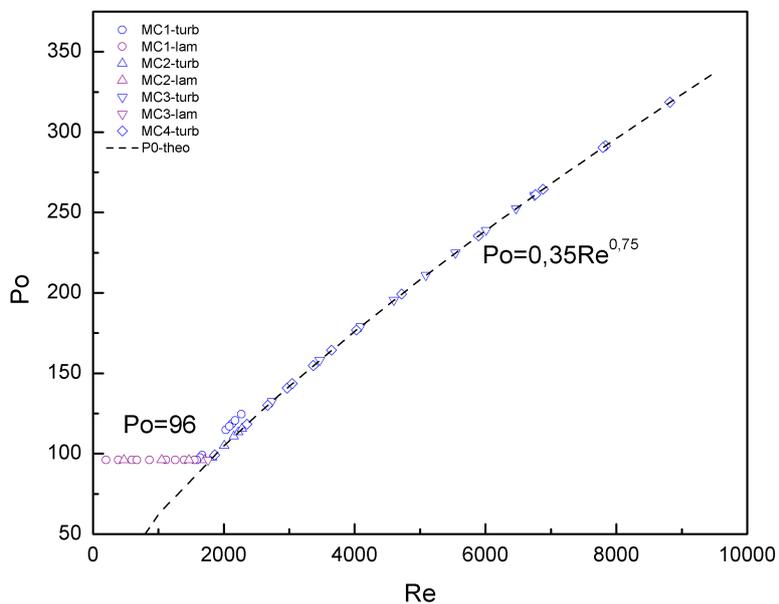


FIGURE 3.3: Résultat expérimental réalisé pour quatre microcanaux : évolution du nombre de Poiseuille en fonction du nombre de Reynolds.

3.2.2 Micromarche

Dix microsystèmes obéissant à la géométrie dite de la micromarche (quatre non-transparents (MM 1-4) et six transparents (MM 5-10)) ont été caractérisés avec de l'eau dé-ionisée. Nous détaillons leurs géométries dans le tableau 3.2.

| Échantillon | W (μm) | w (μm) | H (μm) | h (μm) | h/H | L_h (μm) | L_b (μm) |
|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|----------------------|----------------------|
| MM 1 | 901 | 941 | 160 | 52 | 0,33 | 29 | 312 |
| MM 2 | 891 | 919 | 182 | 72 | 0,40 | 111 | 442 |
| MM 3 | 1902 | 1961 | 144 | 36 | 0,25 | 29 | 258 |
| MM 4 | 1907 | 1967 | 151 | 43 | 0,28 | 145 | 400 |
| MM 5 | 754 | 868 | 383 | 110 | 0,29 | 41 | 721 |
| MM 6 | 754 | 856 | 383 | 119 | 0,31 | 5 | 616 |
| MM 7 | 809 | 913 | 371 | 132 | 0,36 | 1 | 790 |
| MM 8 | 1751 | 1856 | 382 | 123 | 0,32 | 27 | 719 |
| MM 9 | 1810 | 1885 | 382 | 152 | 0,40 | 3 | 709 |
| MM 10 | 806 | 919 | 377 | 125 | 0,33 | 1 | 602 |

TABLE 3.2: Dimensions de dix microsystèmes avec micromarches. W et w sont la largeur moyenne au niveau du microcanal et de la marche, H et h sont la hauteur au niveau du canal et de la marche, h/H est le ratio de deux hauteurs, L_h et L_b sont la longueur en haut et en bas de la marche.

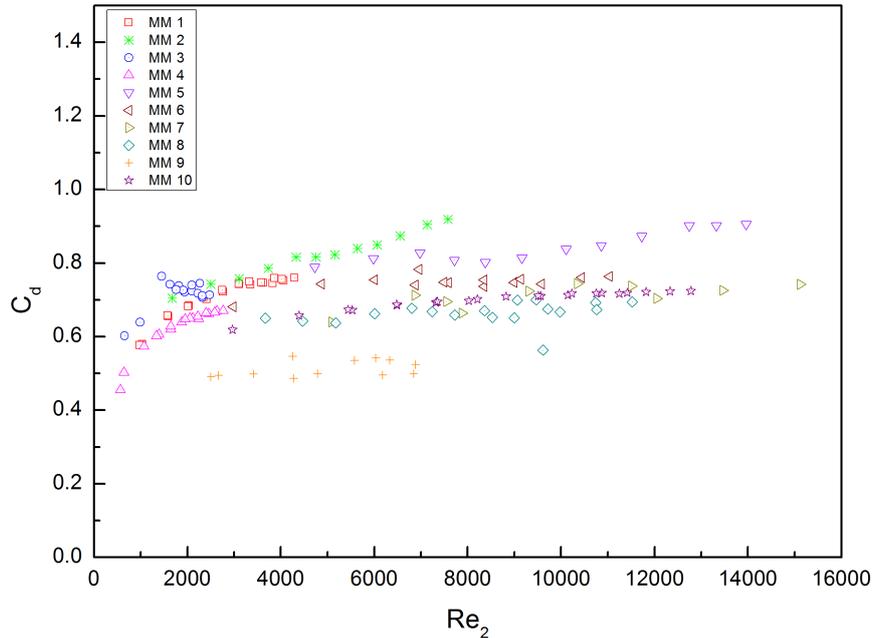
Grâce à l'équation 2.30, nous pouvons calculer la perte de charge théorique $\Delta P_{théo}$ de l'apparition de la cavitation. Nous considérons que $K = 1/C_d^2 = 2$. Cette valeur peut être vérifiée expérimentalement grâce à l'équation 2.28, avec la perte de charge et la vitesse expérimentales de l'écoulement au niveau du rétrécissement. L'évolution du C_d pour les micromarches est présentée dans la figure 3.4. Dans ce calcul, la perte de charge linéaire due au canaux aval et amont est négligée par rapport à la perte de charge singulière due à la micromarche. En accord avec la littérature sur les pertes de charges dans les rétrécissements brusques, nous observons que le C_d se stabilise avec l'augmentation de perte de charge vers une valeur comprise entre 0,6 et 0,8. Ce qui indique que l'on peut utiliser $K = 2$ pour notre estimation de la perte de charge théorique de l'apparition de la cavitation.

Les valeurs de cette perte de charge théorique pour les dix micromarches sont reportées dans le tableau 3.3. La perte de charge et le débit expérimentaux sont aussi indiqués. Le système avec micromarche consiste deux sections hydrauliques (la section canal et la section rétrécissement), nous avons donc calculé le diamètre hydraulique, la vitesse, le nombre de Reynolds ainsi que le taux de cisaillement dans ces deux sections séparément. Le détail est montré dans ce même tableau.

D'après la comparaison entre le calcul de la perte de charge théorique $\Delta P_{théo}$ et la perte de charge

| Échantillon | $\Delta P_{théo}$ (bar) | ΔP_{cav} (bar) | $Q_{v_{cav}}$ (L/h) | Canal | | | | Rétrécissement | | | | |
|-------------|----------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------|----------------|--------|---------------------------------------|----------------------|----------------|--------|---------------------------------------|-------|
| | | | | D_H (μm) | v_1 (m/s) | Re_1 | $\dot{\gamma}_1$ ($10^6 s^{-1}$) | d_H (μm) | v_2 (m/s) | Re_2 | $\dot{\gamma}_2$ ($10^6 s^{-1}$) | C_d |
| MM 1 | 8,36 | 6,66 | 5,01 | 272 | 9,65 | 3230 | 1,86 | 99 | 27,36 | 2895 | 15,00 | 0,75 |
| MM 2 | 11,20 | - | - | 302 | - | - | - | 134 | - | - | - | - |
| MM 3 | 6,78 | 6,66 | 6,92 | 268 | 7,02 | 2071 | 0,98 | 71 | 26,89 | 1948 | 4,48 | 0,74 |
| MM 4 | 7,29 | 5,24 | 6,48 | 280 | 6,25 | 1935 | 0,25 | 84 | 20,96 | 1815 | 2,92 | 0,65 |
| MM 5 | 8,56 | 4,90 | 9,47 | 508 | 9,12 | 7170 | 1,66 | 198 | 25,28 | 5752 | 12,80 | 0,81 |
| MM 6 | 9,34 | 4,84 | 9,35 | 508 | 8,99 | 7073 | 1,62 | 213 | 23,22 | 5728 | 10,80 | 0,75 |
| MM 7 | 11,90 | 5,65 | 10,68 | 509 | 9,88 | 7605 | 2,72 | 233 | 22,32 | 7271 | 13,90 | 0,66 |
| MM 8 | 8,47 | 9,75 | 24,78 | 509 | 10,29 | 8259 | 2,12 | 232 | 28,81 | 7232 | 16,60 | 0,65 |
| MM 9 | 11,60 | - | - | 508 | - | - | - | 283 | - | - | - | - |
| MM 10 | 10,40 | 3,89 | 8,7 | 514 | 7,95 | 6210 | 1,27 | 222 | 19,18 | 4967 | 7,36 | 0,69 |

TABLE 3.3: Caractérisation de l'apparition de cavitation avec de l'eau dé-ionisée pour nos micromarches. $\Delta P_{théo}$ est la perte de charge calculée avec l'équation 2.30, ΔP_{cav} et Q_v sont la perte de charge et débit expérimentaux. D_h , v_1 et Re_1 et $\dot{\gamma}_1$ sont le diamètre hydraulique, la vitesse, le nombre de Reynolds et le taux de cisaillement au niveau du canal, d_h , v_2 et Re_2 et $\dot{\gamma}_2$ sont les mêmes paramètres correspondants au niveau de la marche.



(a)

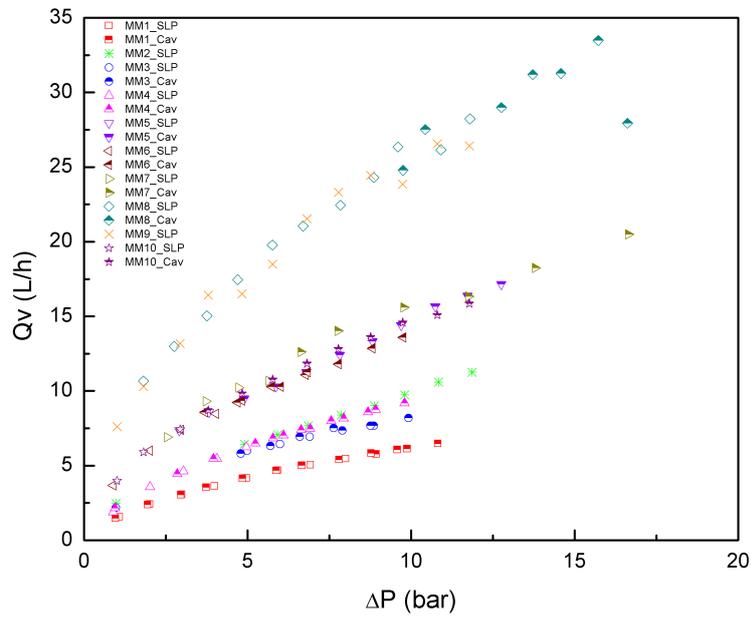
FIGURE 3.4: Evolution du coefficient de décharge C_d en fonction du nombre de Reynolds au niveau de marche pour les différentes géométries.

expérimentale quand la cavitation apparaît, on s'aperçoit que le calcul ne correspond pas exactement à la valeur expérimentale avec une différence pouvant atteindre 5 bar. Ceci peut s'expliquer par la recirculation de liquide en aval de la micromarche, créant des tourbillons au cœur desquels la pression peut chuter plus rapidement qu'au niveau de la marche (figure 2.3). C'est pourquoi on observe un déclenchement prématuré de la cavitation. Néanmoins, l'équation 2.30 est qualitativement convenable puisque les échantillons ayant un rapport d'aspect $h/H > 0,4$ n'ont pas pu caviter, ce qui confirme l'importance du rapport d'aspect sur le déclenchement de la cavitation.

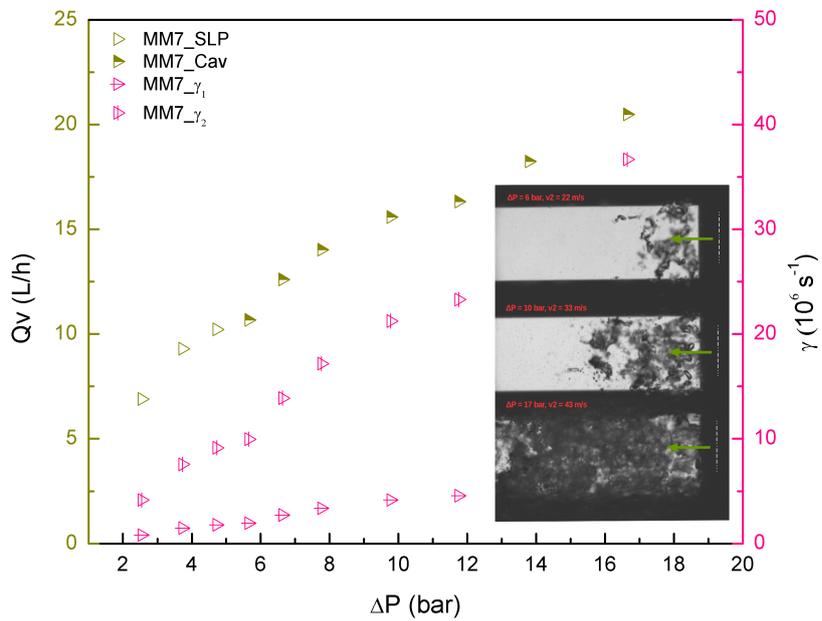
Avec ces systèmes, la cavitation peut être générée à basse pression (≈ 5 bar). Ce qui représente un avantage non négligeable pour le procédé d'exfoliation où l'on souhaitera traiter la plus grande quantité de solution possible. On y atteint un régime turbulent à basse pression (≈ 3 bar). Une comparaison sur l'ensemble des échantillons est proposée dans la figure 3.5(a). Le débit pour les échantillons transparents peut atteindre 20 L/h avec une pression relativement basse (≈ 7 bar). Ceci est aussi un grand avantage pour notre application, ce qui sera plus détaillé dans les chapitres suivants. La cavitation a été observée avec une binoculaire, pour l'échantillon MM 2 et MM 9, on a obtenu et entendu son déclenchement à 15 bar et à 12 bar respectivement. Mais la présence d'un panache de bulles en aval du rétrécissement n'était pas clairement évident. Ces échantillons (MM 2

et MM 9) ont donc été écartés et n'ont pas été utilisés pour l'exfoliation. Ce résultat est en accord avec le calcul fait précédemment qui montre que pour un ratio $h/H \approx 0,4$ la cavitation est attendue pour des pressions génératrices supérieures à 10 *bar*. Par contre, nous avons clairement entendu et observé la cavitation pour tous les autres réacteurs. Par la suite, nous utiliserons les réacteurs MM 5, MM 7, MM 8 pour caractériser l'écoulement cavitant et le réacteur MM 7 sera utilisé pour l'exfoliation.

La caractérisation de l'échantillon MM 7 est présentée sur la figure 3.5(b) avec l'évolution du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. La photo intégrée présente la topologie de l'écoulement cavitant. La cavitation commence à 6 *bar*, la vitesse au niveau de la marche est de 22 *m/s*, on peut voir des bulles apparaître à cette perte de charge. Quand la perte de charge augmente à 10 *bar*, la vitesse d'écoulement augmente à 33 *m/s*, le nombre de bulles augmente, la longueur couverte par les bulles augmente également. Quand la perte de charge atteint 17 *bar*, on peut voir une forte cavitation (un nuage de bulles) au niveau du canal, la vitesse de l'écoulement au niveau de la marche atteint 43 *m/s*. Le taux de cisaillement au niveau du canal ($\dot{\gamma}_1$) et de la marche ($\dot{\gamma}_2$) de MM 7 est également montré dans cette figure, il peut facilement atteindre la grandeur de 10^6 s^{-1} dès que la perte de charge dépasse 4 *bar*. Le taux de cisaillement à l'apparition de la cavitation pour les autres micromarches est reporté dans le tableau 3.3. D'une façon générale, le taux cisaillement atteint au niveau des micromarches est toujours supérieur à 10^6 s^{-1} .



(a)



(b)

FIGURE 3.5: (a) Évolution du débit dans les microsystèmes ; (b) Évolution du taux de cisaillement pour le MM 7, γ_1 et γ_2 sont le taux au niveau du canal et de la marche respectivement. La photo intégrée montre la visualisation de la cavitation avec différentes pression d'entrée. SLP : Single Liquid Phase ; Cav : Cavitation

3.3 Caractérisation de la phase gazeuse

Nous avons utilisé le traitement d'image afin de visualiser les écoulements cavitants et également dans le but de caractériser la phase gaz constituée de bulles dispersées dans un liquide. Dans cette section, nous présentons tout d'abord le banc optique utilisé pour la visualisation des écoulements cavitants dans nos géométries de type micromarche. Ensuite, nous détaillons les méthodes appliquées et les résultats obtenus pour la mesure des tailles et déformations des bulles. Enfin, nous détaillons la mesure de la fraction volumique et de la longueur diphasique dans ces micromarches.

3.3.1 Description des bancs optiques

Nous avons utilisé le même montage de la caractérisation hydrodynamique (figure 3.1(b)), l'installation de visualisation avec la caméra rapide est détaillée dans la figure 3.6.

Notre banc optique se base sur un éclairage (6) par transmission afin de permettre l'application de la technique d'ombroscopie. Pour cela, les réacteurs ont été spécifiquement conçus pour être transparents. Dans cette thèse, nous avons utilisé une caméra rapide (1) muni d'un capteur CMOS de type PHANTOM MIRO M310C monté sur une binoculaire Olympus SZX12 (2) avec un objectif DF-PLAPO1XPF (3). Le grossissement fourni par la binoculaire est de X90. L'éclairage est assuré par un ensemble de 4 LED focalisées en un faisceau KOMI high power LED cyclops I. La caméra a été utilisée avec une fréquence d'acquisition variant entre 3 200 et 39 000 images par seconde. Malgré cette forte fréquence d'acquisition, dans les zones de forte vitesse, le temps de passage d'une bulle dans le champ visualisé est plus court que le temps entre deux images. Ainsi, les images prises sont décorrélatées et il nous a donc été impossible de suivre les bulles. Le temps d'exposition a pu être minimisé à une microseconde, valeur la plus faible disponible, afin de diminuer le maximum de floutage de l'image dû au mouvement des bulles. Les champs de visualisation obtenus sont de 832 x 300 px, 256 x 256 px, ou 1280 x 400 px. Ce qui permet au final d'atteindre une résolution de 0,45 pixel par micron. La résolution est obtenue par comparaison avec une référence de longueur dans l'image. Les images issues de la caméra rapide sont ensuite traitées et exploitées afin de mesurer la distribution en taille de bulle, la fraction volumique de gaz et la longueur de la zone cavitante. La section suivante détaille les traitements d'images appliqués.

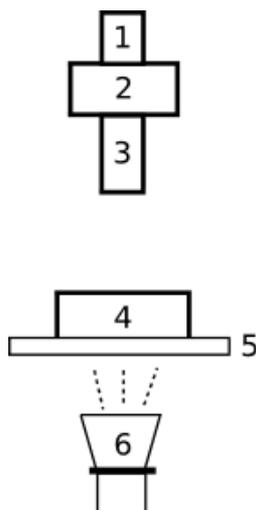


FIGURE 3.6: Banc optique d'observation avec un éclairage par transmission. 1 : caméra PHANTOM MIRO M310C ; 2 et 3 : Olympus SZX12 (X90) avec objectif DF-PLAPO1XPF ; 4 : microsystème ; 5 : support d'échantillon ; 6 : éclairage (KOMI high power LED cyclops I).

3.3.2 Méthodologie appliquée pour la caractérisation des bulles

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps décrire les étapes que nous réalisons pour procéder au traitement d'images afin de mesurer la taille des bulles et la fraction volumique de gaz. Puis, nous présenterons les résultats obtenus. Grâce à l'utilisation du traitement d'images acquis par une caméra rapide, nous avons établi la cartographie 2D de l'évolution de la taille des bulles et de la fraction volumique de gaz dans ce type d'écoulement.

3.3.2.1 Mesure de la taille et déformation des bulles

Le traitement d'image est réalisé sous Matlab. Les différentes étapes permettant la détection des bulles sont présentées dans la figure 3.7 pour un même réacteur (MM 5) avec deux vitesses d'écoulement différentes (25 m/s et 33 m/s). Comme nous pouvons l'observer dans la figure 3.7(b), les bulles formées dans l'écoulement sont soit sphéroïdales, soit très déformées du fait des forts cisaillements au sein du fluide. De plus, il est difficile de savoir si les bulles déformées que nous observons ne sont pas en réalité un ensemble de bulles regroupées en amas. C'est pourquoi un traitement spécifique a été développé pour dissocier les bulles isolées des bulles très déformées et amas de bulles. Dans un premier temps, les images sont recadrées (figure 3.7 (a-b)) afin d'isoler la zone contenant les bulles en aval du rétrécissement. Puis, l'image est binarisée en utilisant un seuillage sur les niveaux de gris (figure 3.7 (b-c)). Le niveau du seuillage est déterminé par l'algorithme d'Otsu [99]. Cette méthode a été choisie car nous considérons l'hypothèse (I) que la majorité des bulles sont

présentes dans le même plan. Cette étape permet d'identifier les bulles comme des objets blancs sur fond noir. Les objets en périphérie de l'image (figure 3.7(c-d)) ainsi que le bruit dû au capteur ou au défaut sur le capot en Pyrex (figure 3.7(d-e)) sont alors éliminés. Afin d'éliminer le bruit sur l'image, une surface minimum A_{min} d'objet est définie. Cette surface conditionne également le niveau de détection des plus petites bulles. Pour notre configuration, l'élimination du bruit nous empêche de détecter les bulles de taille inférieure à $12 \mu m$. Les objets sont ensuite remplis (figure 3.7(e-f)) ce qui permet alors d'avoir accès à leur dimension, diamètre équivalent en volume de sphère, ainsi qu'à leur déformation. Lors du calcul du diamètre équivalent volume, nous réalisons une seconde hypothèse (II) qui consiste à considérer que les bulles sont assimilées à des ellipsoïdes. Grâce à cette dernière étape, nous avons pu distinguer les bulles sphéroïdales, plutôt convexes (en vert) des bulles déformées, ou plutôt concaves (en rouge). Pour dissocier les bulles convexes et des bulles concaves, nous imposons un seuillage sur le rapport entre la surface de l'objet et celle de son enveloppe convexe. Cette méthode a été utilisée entre autre par [100, 101] afin d'identifier facilement les bulles isolées dans un essaim. Une valeur de 0,90 est utilisée pour l'ensemble du traitement. Comme nous le verrons par la suite, cette technique nous permet alors de mesurer les caractéristiques des bulles pour l'ensemble d'une image ou bien localement selon la position $M(x, y)$ dans l'image.

3.3.2.2 Mesure de la fraction volumique de gaz

Dans la littérature sur les écoulements à bulles, la fraction volumique de gaz est souvent mesurée via l'utilisation de sonde optique [101–103].

Afin de réaliser une cartographie d'un champ de fraction volumique, il est alors nécessaire de déplacer la sonde et de réaliser un nombre important de mesures. Une alternative permettant la mesure d'un champ de fraction volumique de gaz réside dans l'utilisation d'une source et de récepteur de rayon X [104, 105]. Cette approche permet de mesurer la densité du mélange diphasique et d'en déduire la fraction volumique de gaz en considérant la masse volumique du gaz et du liquide. Une dernière alternative correspond à l'utilisation de technique optique. On peut citer par exemple les travaux de [106] sur la fluorescence induite par laser, qui proposent d'extraire la mesure de fraction volumique locale à partir du rapport d'intensité de lumière émise par les particules avec et sans écoulement cavitant.

Dans ce travail, nous proposons de mesurer la fraction volumique de gaz à partir de la binarisation des images en niveau de gris. Pour cela, nous sommes amené à faire deux hypothèses simplificatrices. La première hypothèse (I) consiste à considérer comme pour la mesure de taille que les bulles sont principalement localisées dans le même plan focal. En effet, l'utilisation d'un seuillage

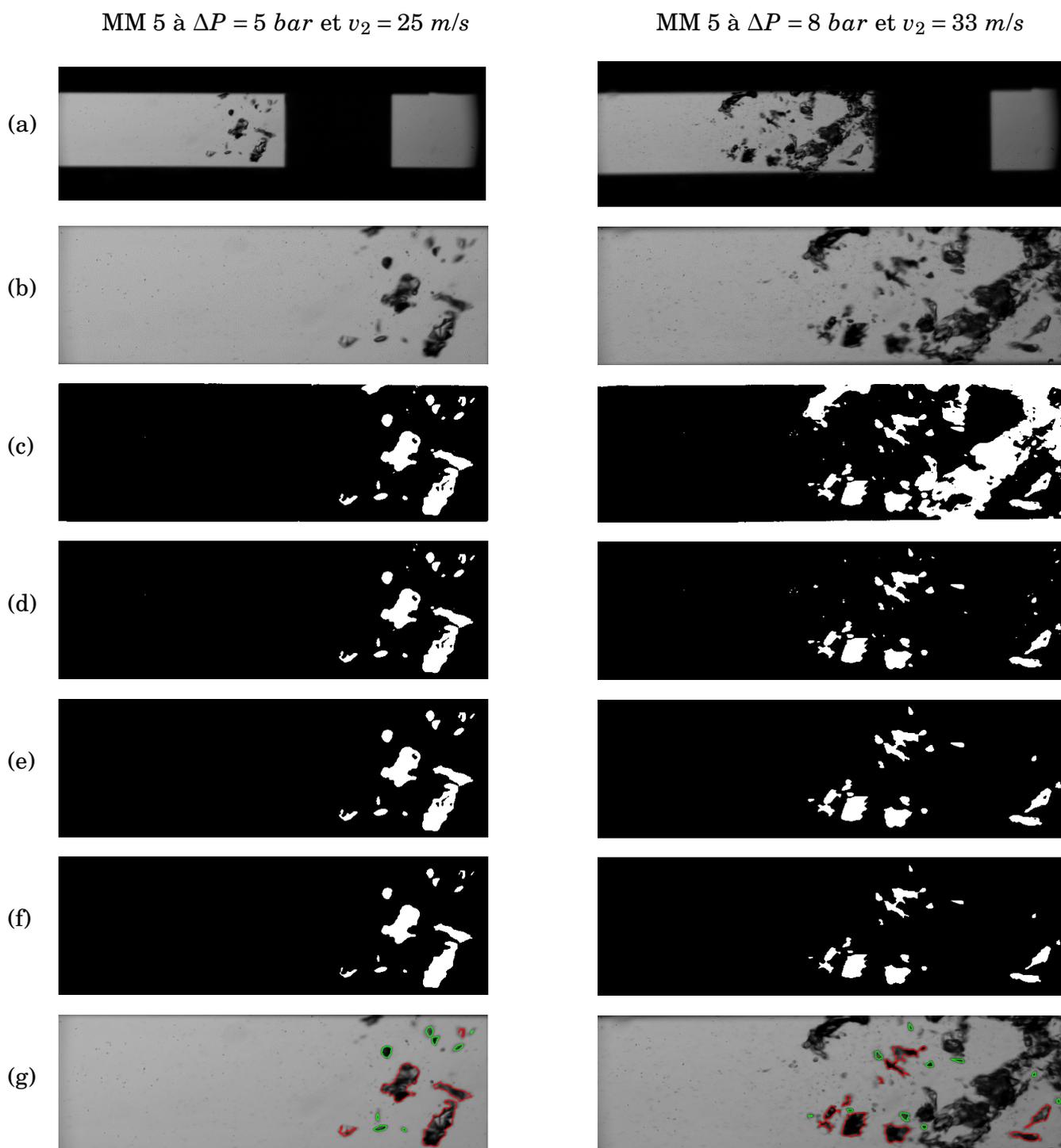


FIGURE 3.7: Détails du traitement d'image pour la mesure de taille de bulle. (a) Image brute ; (b) Image après recadrage ; (c) Image binarisée par seuillage sur niveaux de gris ; (d) Image avec élimination des bords ; (e) Image avec élimination du bruit ; (f) Image avec remplissage ; (g) Image avec détection des bulles concaves (contour en rouge) et convexes (vert). L'écoulement va de la droite vers la gauche, v_2 représente la vitesse au niveau de la marche.

direct sur le niveau de gris (algorithme de Otsu) inclut toutes les bulles dans le champ. Le nombre de bulles détectées dans les images est donc surestimé par rapport à celles réellement présentes dans le plan focal. Cette hypothèse induit donc une surestimation de la fraction de gaz mesurée. La seconde hypothèse (II) consiste à considérer que lorsque les bulles sont présentes pour une position $[x,y]$ du champ de visualisation, la fraction volumique vaut $\alpha(x,y) = 1$ et lorsque elles sont absentes $\alpha(x,y) = 0$. Cela implique donc de travailler non pas directement avec les images brutes en niveau de gris mais bien avec leurs images binarisées où la présence (resp. absence) d'une bulle correspond à des pixels blanc d'intensité $I = 1 UA$ (resp. $I = 0 UA$). Il suffit alors de réaliser la moyenne des image binarisées afin d'obtenir le champ de fraction volumique de gaz $\alpha(x,y) = I_{moy}(x,y)$. Afin de comprendre le choix de travailler non pas avec les images brutes en niveau de gris mais avec les images binarisées, nous devons analyser les images fournies par la technique d'ombroscopie. Comme le montre la figure 3.8, lorsque l'on applique la technique d'ombroscopie, un halo lumineux est souvent présent au centre des bulles. Ce halo est principalement de la lumière traversant la bulle aux endroits où la courbure de l'interface liquide/gaz est faible (surfaces quasi parallèles). Nous pouvons constater dans cette figure, que la diminution de la taille des bulles tend à diminuer la présence de ce halo de lumière. Nous pourrions alors penser qu'il est possible de travailler directement avec les images brutes en considérant que les zones en noir correspondent aux bulles. Mais comme le montrent les figures 3.8(c-d), dans notre cas bien que les bulles soient de faible taille leur déformation dans l'écoulement génère également la présence d'un halo lumineux à l'intérieur. C'est pour cette raison qu'afin de s'affranchir de ce problème, nous avons choisi de travailler avec les images binarisées. Aussi un second avantage de cette technique est que cette approche se rapproche fortement du traitement appliqué pour les sondes optiques. En effet, la binarisation des images correspond alors directement à la fonction de présence de la phase gazeuse appliquée sur un champ 2D. Le dernier avantage de cette approche est que nous nous affranchissons des légères différences d'intensité de lumière incidente que nous pouvons avoir dans le fond de l'image lorsqu'il n'y a pas de bulles. Notons aussi que cette technique est relativement facile à implémenter en comparaison avec la mesure de taille de bulles.

Le détail du traitement d'image est donc très proche de celui utilisé pour la détection des bulles. Nous réalisons alors la même opération de binarisation que dans les figures 3.7 (b-c) en utilisant un seuillage de niveau de gris basé sur l' algorithme de la référence [99]. Puis, nous éliminons le bruit mais contrairement à la mesure de taille de bulles, nous n'éliminons pas les objets en contact avec le bord de l'image. Ensuite, les objets sont remplis comme illustré dans la figure 3.7 (e-f), ce qui élimine le halo lumineux potentiellement présent dans le contour des bulles. Finalement, nous réalisons la moyenne de l'ensemble des images binarisées afin d'obtenir l'intensité moyenne et donc la fraction volumique de gaz α . Il faut noter que cette mesure intègre toutes les bulles dans le champ. Elle surestime donc la fraction volumique réelle au niveau du point focal. Un exemple des

images moyennes obtenues pour le réacteur MM 5 est présenté en annexe dans la figure 5. Nous constatons clairement que l'augmentation du débit (ou perte de charge) induit une augmentation et un éclaircissement de la zone en aval de la micromarche (à droite des images). Cela est dû à l'augmentation de la présence de bulles dans cette zone. Le passage d'une échelle en niveau de gris à une échelle colorée montrant les isosurfaces de fractions de gaz mettra par la suite en valeur la cartographie de la fraction volumique de gaz.

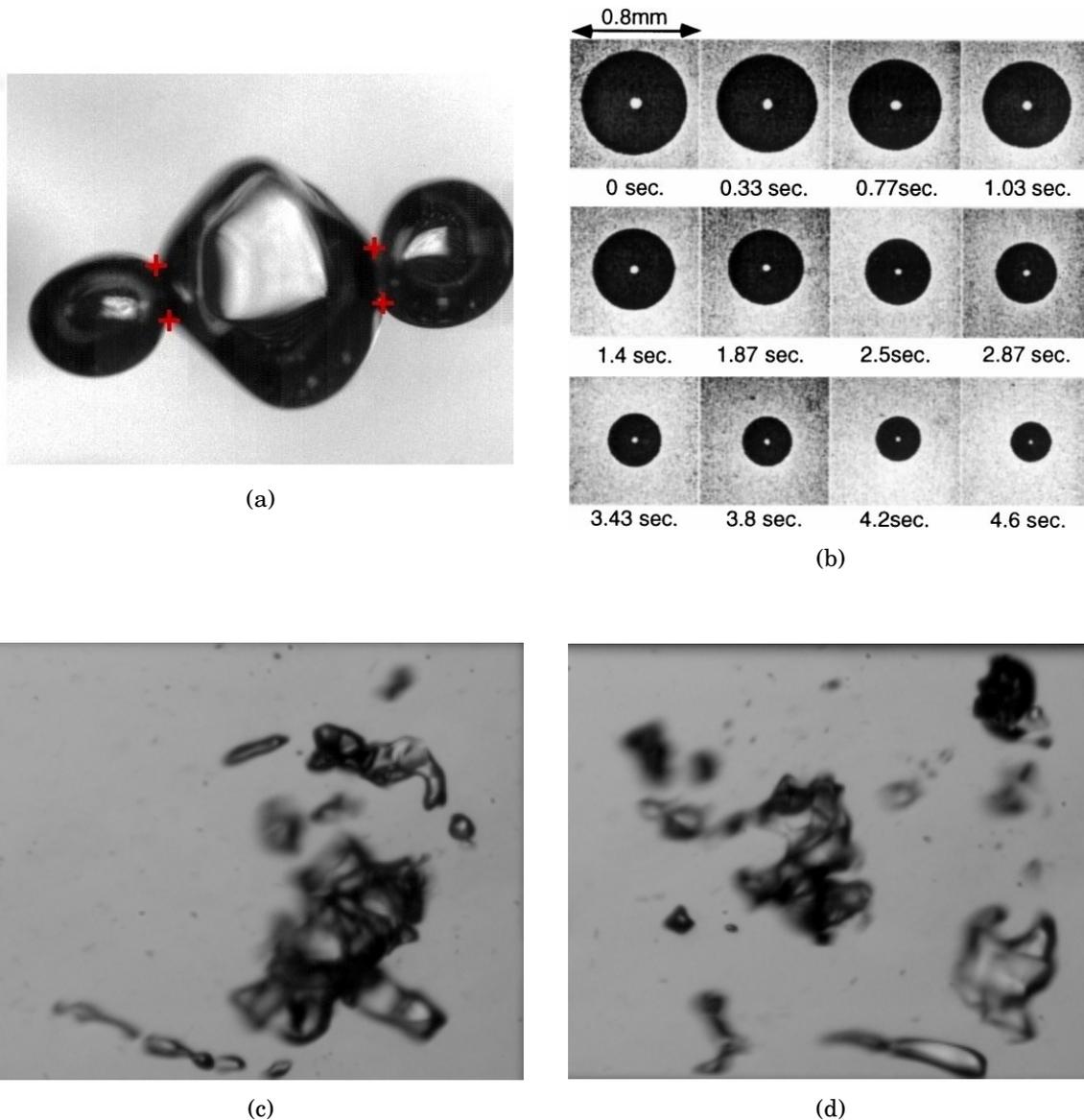


FIGURE 3.8: Exemple de visualisation de bulles par ombroscopie avec la présence d'un halo de lumière à l'intérieur des bulles : , (a) [107] visualisation de bulles déformées avec $d_b \approx 3 \text{ mm}$, (b) [108] dissolution d'une bulle de CO_2 dans de l'eau avec $d_b < 1 \text{ mm}$, (c-d) zoom sur nos images eau liquide/vapeur $d_b < 0.2 \text{ mm}$.

3.3.3 Cartographie 2D de taille et déformation des bulles

Les mesures de tailles de bulles sont réalisées à partir d'un échantillon de 5000 à 10 000 images décorréliées (pas les mêmes bulles) permettant de détecter entre 60 000 et 170 000 bulles sur le champ complet de visualisation. Les bulles sont assimilées comme étant des ellipsoïdes. Les résultats sont présentés sous la forme de diamètre équivalent volume pour une sphère à partir du demi-grand axe 'b' et du demi-petit axe 'a' de l'ellipsoïde tel que $d = (8b^2a)^{(1/3)}$. Le facteur d'aspect $\chi = b/a$ est défini comme le rapport entre le grand et le petit axe des bulles. Une analyse de convergence de la mesure de diamètre est montrée sur la figure 3.9 afin de vérifier la fiabilité de nos mesures. L'analyse de la convergence est réalisée pour une surface de $50 \times 50 \mu m$ se trouvant verticalement au centre de l'image et à environ $200 \mu m$ à gauche du bord de l'image (le carré jaune sur l'image intégrée dans la figure 3.9). On observe que la mesure de diamètre moyen est convergée à $\pm 2\%$ à partir d'environ 50 bulles. De plus, pour la résolution obtenue avec le banc de mesure optique ($0,45 \text{ px}/\mu m$), l'ordre de grandeur de l'incertitude absolue de mesure est de environ 4 microns.

Dans un premier temps, pour deux géométries de micromarche ayant une largeur de canal différente

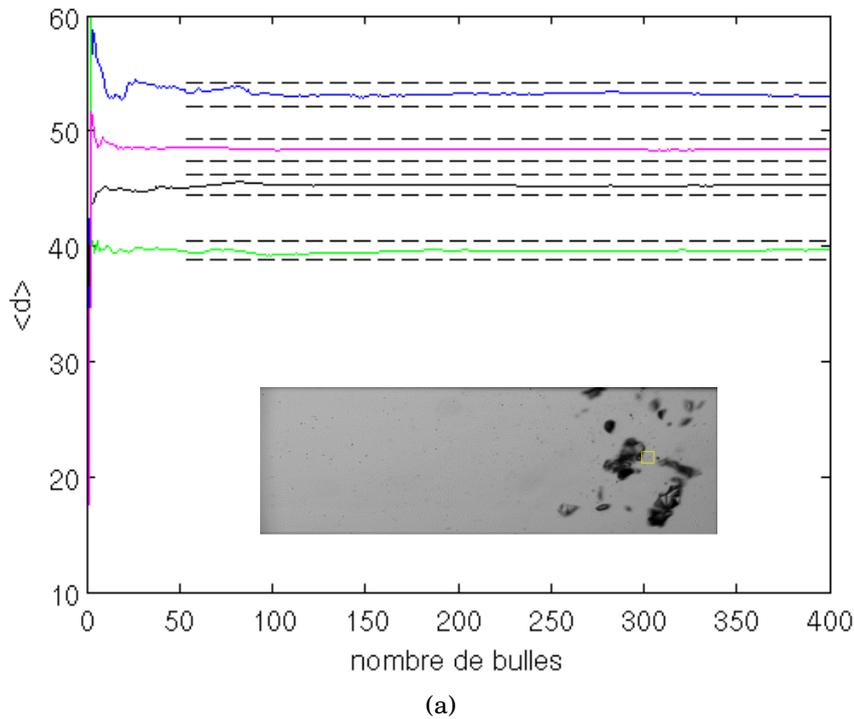


FIGURE 3.9: Convergence de la mesure du diamètre moyen d en fonction du nombre de bulles détectées sur une surface de $50 \times 50 \mu m$. \square l'endroit pour analyser la convergence, — MM 5 à 5 bar, — MM 5 à 10 bar, — MM 7 à 10 bar, — MM 7 à 12 bar ; - - - $\pm 2\%$ de la valeur finale.

(MM 5 $W_{moyen} = 1 \text{ mm}$ et MM 8 $W_{moyen} = 2 \text{ mm}$), nous allons présenter les cartographies 2D de

mesures en taille de bulle et déformation en considérant l'ensemble des bulles détectées sans faire la distinction entre les bulles convexes (en vert dans la figure 3.7) et concaves (en rouge dans la figure 3.7). Les résultats sont présentés pour différentes pertes de charges (donc différents débits) dans les figures 3.10 et 3.11.

Avant d'analyser la cartographie en taille de bulle, il est nécessaire de s'assurer que le nombre de bulles détectées localement est suffisamment important pour considérer la mesure comme convergée. Pour cela, nous avons donc dans un premier temps analysé la cartographie 2D du nombre de bulles détectées.

Comme nous pouvons le constater dans les figures 3.10 et 3.11, nous observons qu'au sein de l'écoulement cavitant le nombre de bulles détectées peut atteindre jusqu'à 1000 bulles pour la micromarche MM 5 contre 500 bulles pour la micromarche MM 8. Comme nous l'avons constaté dans l'analyse de la convergence (figure 3.9), cela est amplement suffisant afin de garantir la convergence des mesures. En revanche, nous pouvons noter que sans doute à cause de la condensation des bulles, plus nous nous éloignons de la zone de cavitation plus le nombre de bulles diminue, dégradant ainsi la qualité de la mesure. Aussi, nous pouvons clairement observer pour le cas du réacteur MM 5 (figure 3.10) l'apparition progressive d'un déficit de détection lorsque le débit augmente. Ce déficit est simplement dû au fait que l'augmentation du débit génère la formation de bulles ou d'amas de bulles fortement déformées en contact avec les limites du champ de visualisation. Ces objets sont éliminés dans notre traitement.

Ce phénomène est moins visible pour le réacteur MM 8 car la plage de variation de débit est moins importante. Cependant, même si ce déficit de détection est présent, par exemple pour $\Delta p = 8 - 10 \text{ bar}$ avec MM 5, le nombre de bulles détectées au sein de cette zone de déficit reste supérieur à 400 bulles. Donc malgré une diminution du nombre de bulles détectées, nous pouvons avoir une certaine confiance en nos mesures. Pour MM 5, nous remarquons également que comme le champ de visualisation est plus petit que la largeur réelle du canal nous détectons un nombre conséquent de bulles proche des bordures supérieures et inférieures du canal. Lors de notre traitement si il y a moins de 30 bulles détectées dans une maille, nous avons choisi de ne pas considérer la mesure. C'est pourquoi la cartographie en nombre de bulles est plus étendue que celle en diamètre et en déformation. Il est aussi important de noter que comme nous ne détectons pas toutes les bulles, la cartographie en nombre de bulles détectées ne peut en aucun cas nous donner accès à une fréquence en nombre de bulles par unité de temps.

Pour le réacteur MM 5, la cartographie en diamètre équivalent $\langle d \rangle$ est présentée dans la seconde partie de la figure 3.10. Nous observons clairement une augmentation, puis une diminution de la taille des bulles le long de l'écoulement en aval de la micromarche. Nous pouvons également

observer une zone où le diamètre moyen atteint sa valeur maximale qui est de l'ordre de $80 \mu m$. Comme le montre la figure 3.12 qui présente les profils de diamètre et de facteur de forme au centre du canal, ce maximum semble se déplacer légèrement vers la gauche lorsque le débit augmente. Afin de confirmer cette tendance, dans le Tableau 3.4, nous avons reporté les valeurs de diamètre maximal ainsi que la longueur L_{dbmax} qui correspond à la position du diamètre maximal en aval du centre du pont de la micromarche.

Pour le réacteur MM 8, comme le montrent les figures 3.11 et 3.12, nous observons également une augmentation puis diminution de la taille des bulles le long de l'écoulement. En revanche, le déplacement de la zone où le diamètre est maximal est moins évident. Nous pensons que, même si nous n'arrivons pas à suivre les bulles, notre mesure qui correspond au champ moyen de la taille des bulles permet de localiser la zone où les bulles grandissent sous l'effet de l'évaporation du liquide suivie de la zone où les bulles diminuent en taille jusqu'à disparaître de l'écoulement sous l'effet de la condensation de la vapeur.

Pour le réacteur MM 5, la cartographie en facteur d'aspect (ou déformation) $\langle \chi \rangle$ est présentée dans la dernière partie de la figure 3.10. Nous observons que contrairement à la taille de bulle le champ de déformation moyenne est spatialement assez homogène avec une valeur de l'ordre de 2-2,5. Comme le montre la figure 3.11, il en est de même pour le réacteur MM 8. Pour la géométrie MM 5, une légère augmentation de la déformation des bulles peut être notée lorsque le débit augmente. Cette monotonie est confirmée par le tracé des profils de déformation au centre du canal dans la figure 3.12.

Des mesures similaires ont été réalisées pour le réacteur MM 7. Comme le montre l'annexe 5, nous avons alors observé encore plus clairement la génération d'un déficit de détection de bulles important même pour les débits les plus faibles où la cavitation apparaît. Ainsi, la mesure de taille de bulles n'est pas réalisable dans toutes les géométries de marche descendante. En effet, pour permettre la mesure il est nécessaire d'avoir localement des objets isolés.

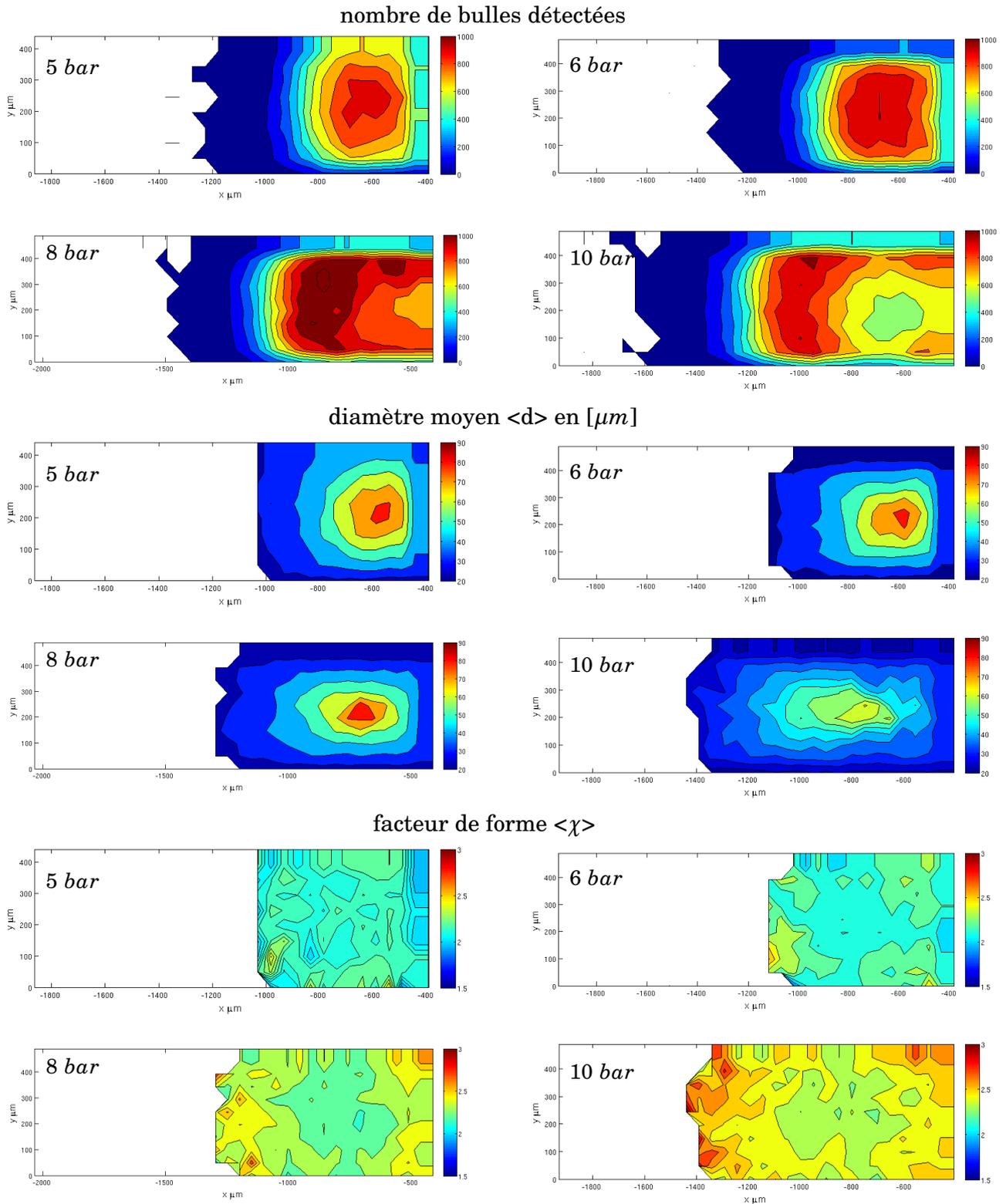


FIGURE 3.10: Cartographie 2D de la taille et de la forme moyenne pour **toutes les bulles détectées (convexes + concaves)** ; de haut en bas : nombre de bulles détectées, diamètre équivalent moyen $\langle d \rangle$ en $[\mu m]$ et facteur de forme $\langle \chi \rangle$ pour quatre pertes de charge différentes (5-6-8-10 bar) pour le réacteur MM 5.

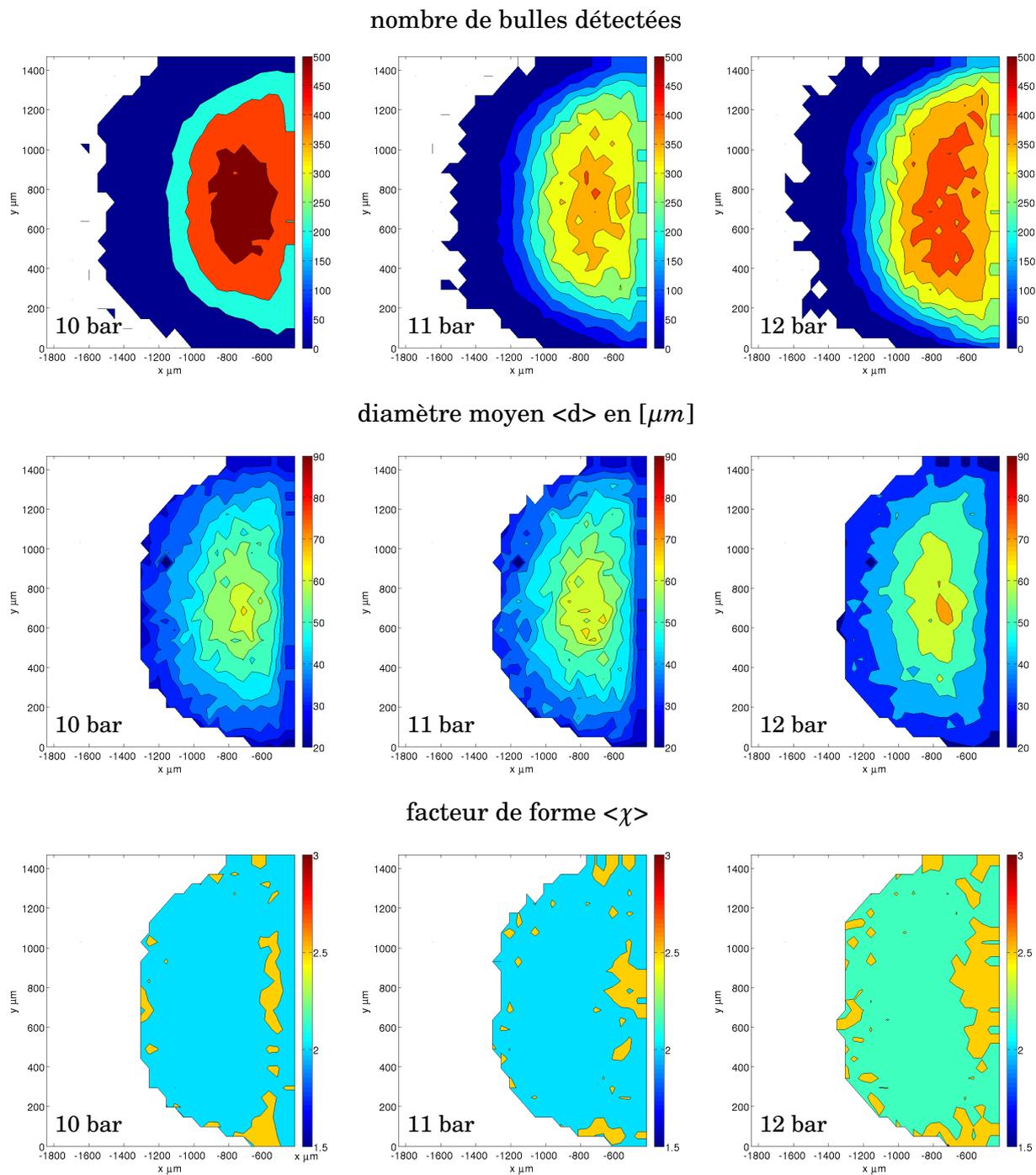
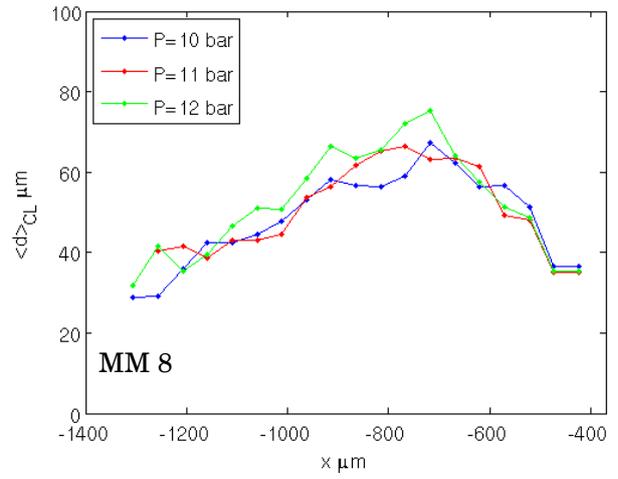
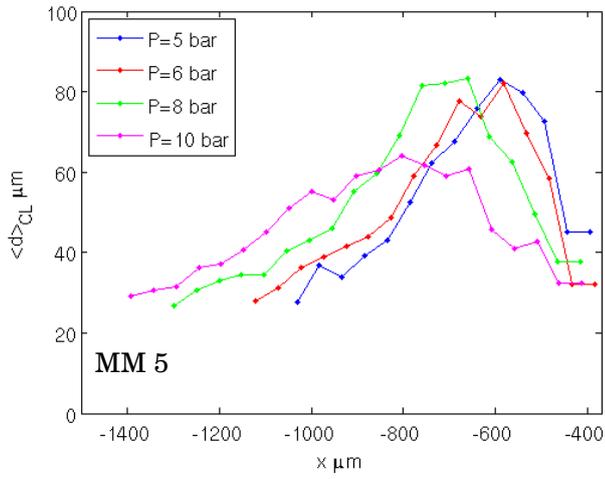


FIGURE 3.11: Cartographie 2D de la taille et de la forme moyenne pour **toutes les bulles détectées (convexes + concaves)** ; de haut en bas : nombre de bulles détectées, diamètre equivalent moyen $\langle d \rangle$ en $[\mu\text{m}]$ et facteur de forme $\langle \chi \rangle$ pour 4 pertes de charge différentes (10-11-12bar) pour le réacteur MM 8.

profil de diamètre moyen $\langle d \rangle$



profil de facteur de forme $\langle \chi \rangle$

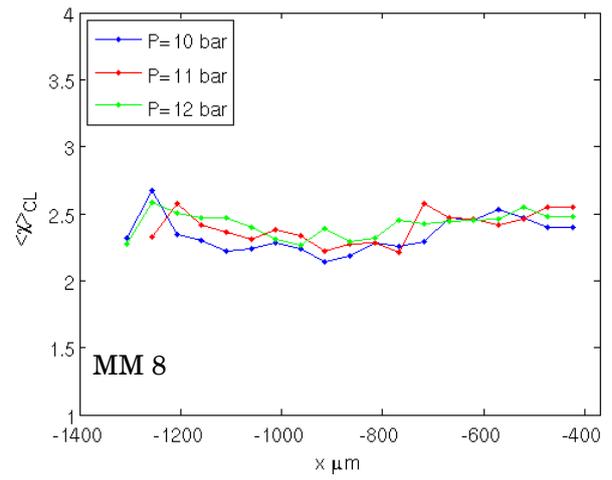
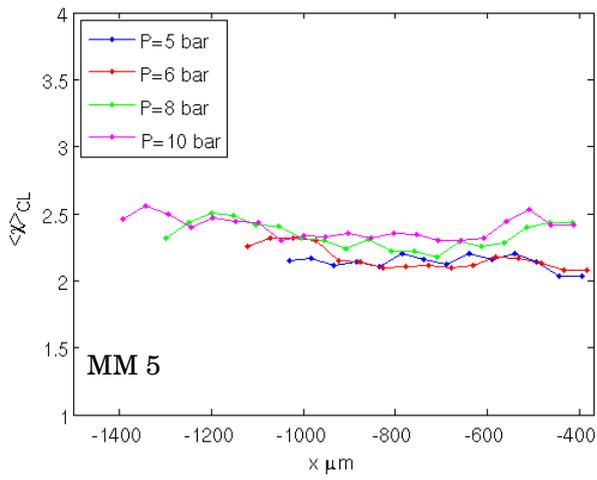


FIGURE 3.12: Profils de diamètre équivalent et de facteur de forme le long de la ligne centrale pour les micro marche MM 5 et MM 8.

| Échantillon | Δp (bar) | Re | σ | $dbmax$ (μm) | L_{dbmax} (mm) |
|-------------|------------------|------|----------|---------------------|------------------|
| MM 5 | 5 | 4829 | 0,43 | 83 | 0,59 |
| | 6 | 5524 | 0,33 | 82 | 0,58 |
| | 8 | 6557 | 0,23 | 82 | 0,71 |
| | 10 | 7200 | 0,19 | 63 | 0,80 |
| MM 8 | 10 | 6362 | 0,21 | 67 | 0,71 |
| | 11 | 7101 | 0,20 | 66 | 0,71 |
| | 12 | 7841 | 0,19 | 75 | 0,76 |

TABLE 3.4: Evolution du diamètre maximal $dbmax$ atteint par les bulles et de sa position L_{dbmax} correspondante le long de l'écoulement au centre du canal.

Par la suite, pour le réacteur MM 5, afin de tenter de tirer plus d'informations à partir de nos mesures, nous avons réalisé les mêmes cartographies 2D (nombre, diamètre, déformation) mais en faisant la distinction entre le groupe des bulles convexes et celui des bulles concaves. En effet, grâce au traitement d'image que nous avons choisi, nous avons la possibilité de faire la distinction entre les objets détectés de forme convexe et ceux de forme concave. Ce filtre a été appliqué car comme le montrent de précédents travaux de Rueda et al. [107], l'augmentation de la fraction volumique de gaz avec le débit implique une augmentation importante de la proportion de bulles superposées. Ainsi, il est évident que les bulles concaves détectées peuvent correspondre à des bulles isolées déformées ou à des bulles superposées ou à des amas de bulles. Alors que les bulles plutôt convexes ont plus de chance de correspondre à des bulles isolées dans une zone de l'écoulement.

Les résultats obtenus en considérant les bulles concaves sont présentés dans la figure 3.13. Nous constatons tout d'abord que la cartographie en nombre de bulles détectées est similaire à celle obtenue si nous considérons toutes les bulles, avec également l'apparition d'un déficit de détection lorsque le débit augmente (figure 3.10). En revanche le nombre maximal de bulles détectées passe de 1000 à 500-600 bulles. Comme le montre la seconde partie de la figure 3.13, les cartographies 2D de diamètre moyen des bulles concaves possèdent le même aspect que celles avec toutes les bulles mais avec un diamètre maximal plus important ($120 \mu m$ contre $80 \mu m$). En effet, nous observons comme précédemment une augmentation puis une diminution de la taille des bulles concaves le long de l'écoulement. La dernière partie de la figure 3.13, présente la cartographie 2D du facteur de forme pour les bulles concaves. Nous constatons encore une fois que l'aspect du champ de déformation des bulles concaves est similaire à celui obtenu avec toutes les bulles. Par contre la déformation des bulles concaves est plus importante et comprise entre 2,5 et 3. L'augmentation de la déformation et de la taille de bulle moyenne pour les bulles concaves est sans doute due au fait que les bulles considérées comme concaves sont principalement les bulles de taille importantes.

Les cartographies obtenues en considérant uniquement les bulles convexes sont présentées dans la figure 3.14. Comme nous avons pu l'observer lors du traitement d'image, la détection des bulles convexes permet de détecter principalement des bulles isolées. Comme le montre la première partie de la figure 3.14, la cartographie du nombre de bulles détectées est similaire aux précédentes avec un nombre de bulles maximal de 400 bulles. En revanche, comme nous pouvons l'observer dans la seconde partie de cette même figure, la cartographie en taille de bulle est très différente des précédentes. En effet, pour la première expérience à 5 bar , on arrive à détecter la zone de croissance/décroissance avec une taille maximale de $35 \mu m$ détectée à une position correspondant à une distance $400 - 500 \mu m$ en aval de la marche. Ce comportement est encore légèrement perceptible pour la mesure à 6 bar . Par contre, pour les pertes de charge de 8 et 10 bar , le champ de taille de bulles

apparaît comme assez homogène avec une valeur moyenne proche de 15-25 μm . Nous pensons que la phase de condensation des bulles convexes est uniquement observable pour les mesures à 5 et 6 *bar*. Pour les autres cas à 8 et 10 *bar*, il est probable que le filtre appliqué pour détecter uniquement les bulles convexes ne permette pas d'observer la phase de croissance et décroissance des bulles car elles doivent se déformer et devenir concave durant leur croissance le long du canal. Seul un suivi lagrangien des bulles, donc une fréquence d'acquisition des images plus importante, pourrait nous permettre de confirmer cette hypothèse.

La dernière partie de la figure 3.14 présente la cartographie en facteur d'aspect. Les champs obtenus sont comme précédemment relativement homogènes. Assez logiquement, comme la détection des bulles convexes permet de détecter principalement des bulles isolées, le facteur d'aspect est inférieur à 2 et proche de 1,7-1,8 ce qui correspond plus précisément à des bulles de formes ellipsoïde. On note que ce facteur de forme basé sur la détection des bulles convexes uniquement se rapproche de la déformation des bulles que l'on rencontre typiquement dans un écoulement en colonne à bulle [101].

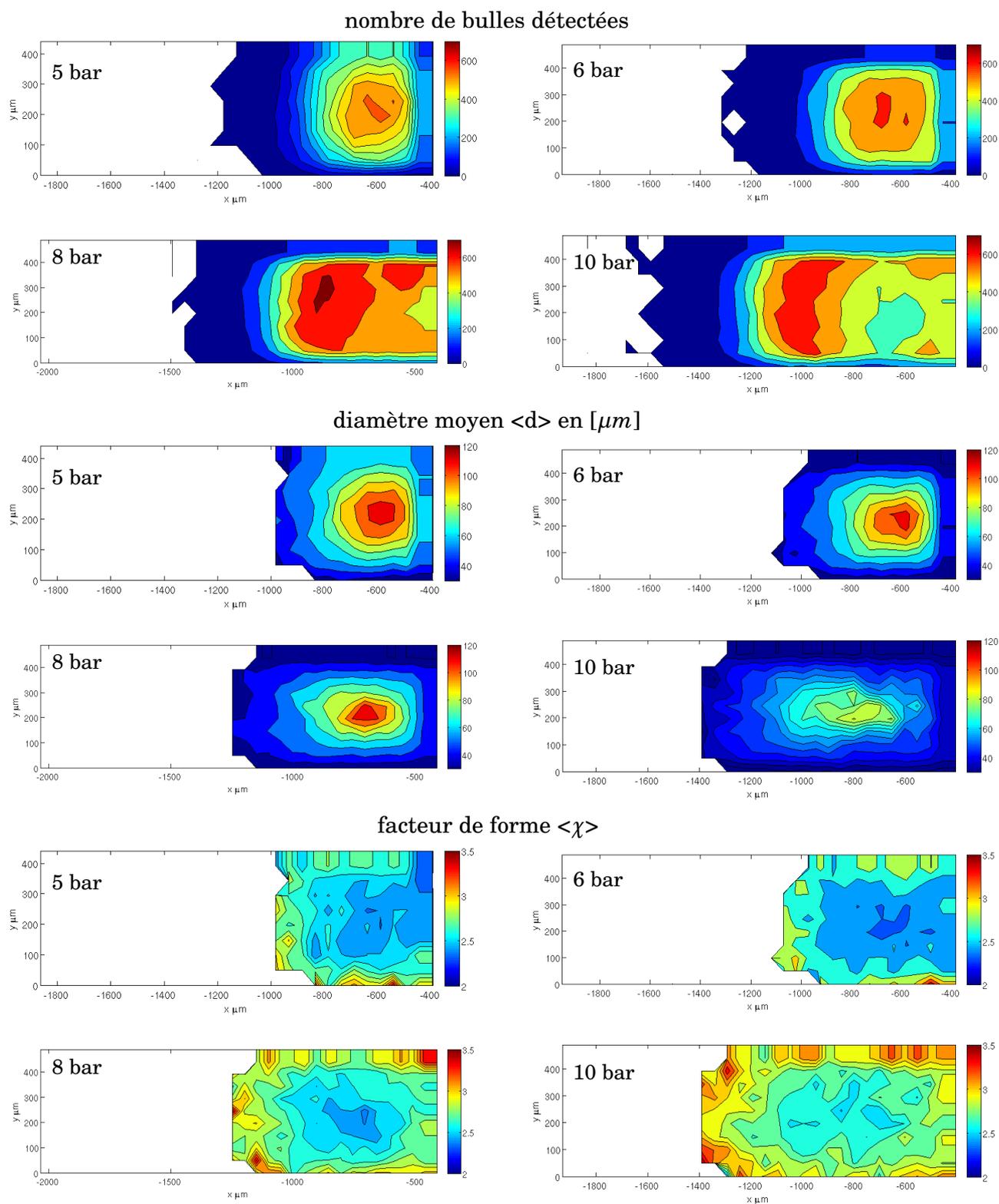


FIGURE 3.13: Cartographie 2D de la taille et de la forme moyenne pour les **bulles concaves uniquement**; de haut en bas : nombre de bulles détectées, diamètre équivalent moyen $\langle d \rangle$ en $[\mu m]$ et facteur de forme $\langle \chi \rangle$ pour 4 pertes de charge différentes (5-6-8-10bar) pour le réacteur MM 5.

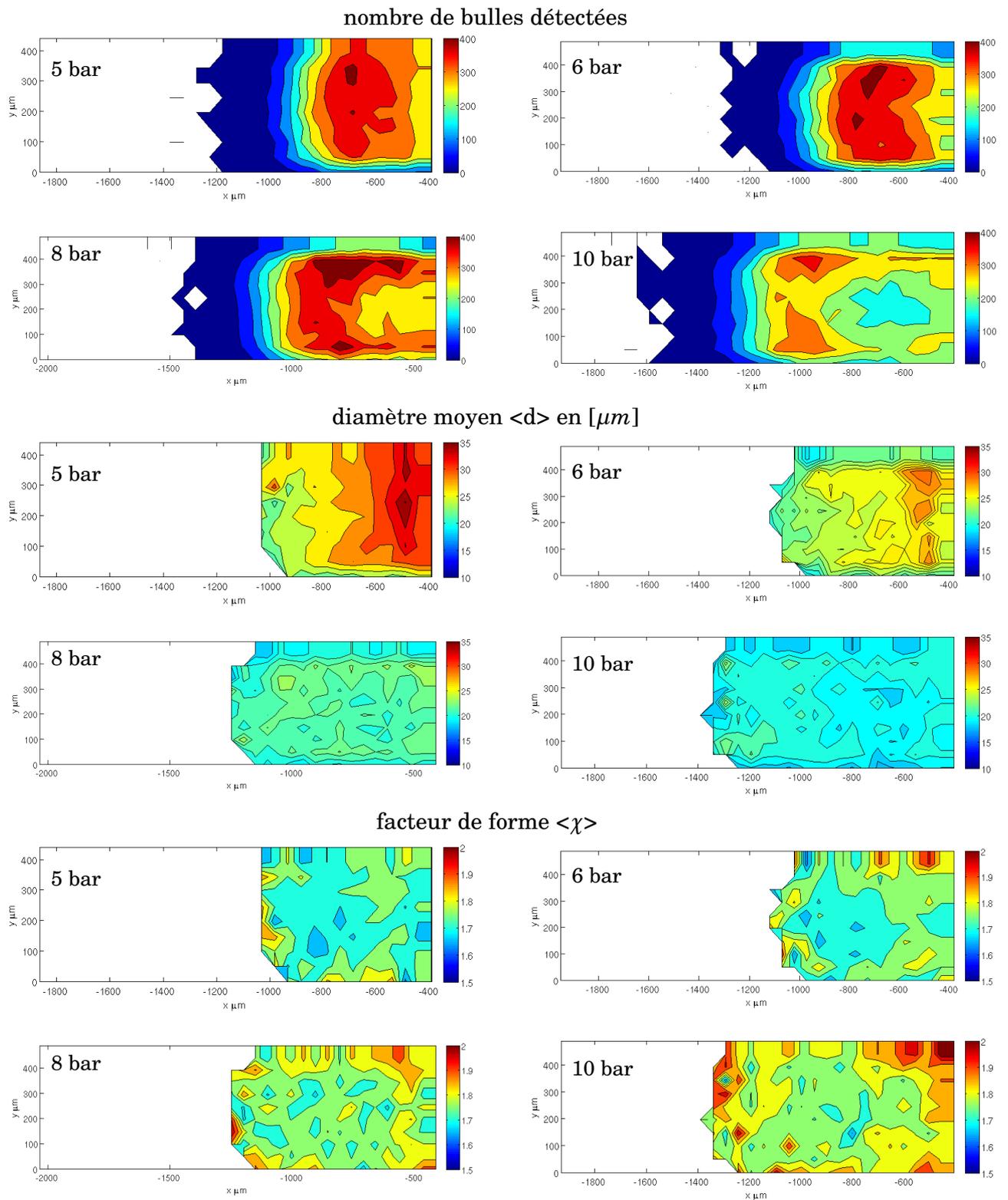


FIGURE 3.14: Cartographie 2D de la taille et de la forme moyenne pour les **bulles convexes uniquement**; de haut en bas : nombre de bulles détectées, diamètre équivalent moyen $\langle d \rangle$ en $[\mu m]$ et facteur de forme $\langle \chi \rangle$ pour 4 pertes de charge différentes (5-6-8-10 bar) pour le réacteur MM 5.

3.3.4 Distribution en taille et déformation des bulles

Afin de qualifier l'influence de l'augmentation de la vitesse de l'écoulement (avec le débit et la perte de charge), nous avons cherché à analyser l'évolution des distributions en taille et déformation pour l'ensemble des bulles détectées sur une image. Les évolutions de la distribution en taille et déformation des bulles sont présentées respectivement dans la figure 3.15 sous la forme de fonction de densités de probabilité (PDF). Nous avons gardé la distinction entre les trois groupes : (a) toutes les bulles, (b) bulles concaves uniquement, (c) bulles convexe uniquement. Comme le montre la figure 3.15, que ce soit pour la pdf basée sur toutes les bulles ou sur les bulles concave ou convexe, dans les trois cas, nous obtenons une pdf monomodale (un seul pic) qui ressemble à une distribution log-normale. Ce type de forme de pdf pour la taille des bulles est typique d'une population de bulles [109].

Aussi pour les trois groupes, nous constatons que l'augmentation de la vitesse de l'écoulement génère un affinement de la pdf (augmentation du pic, diminution de l'écart type) qui est la conséquence de la diminution la partie droite de la pdf. Cela nous indique que globalement, sur toute l'image, nous mesurons moins de bulle de taille importante. Il est difficile de savoir si l'écoulement lui même est responsable ce résultat via par exemple la fragmentation des bulles ou simplement l'augmentation de la zone de condensation des bulles.

La distribution en déformation des bulles est présentée dans la figure 3.15 (à droite). Pour les trois groupes, nous constatons ((a) toutes les bulles, (b) bulles concaves uniquement, (c)bulles convexe uniquement) que contrairement au pdf en taille de bulles, nous observons que les pdf restent très similaires et sont pratiquement superposées.

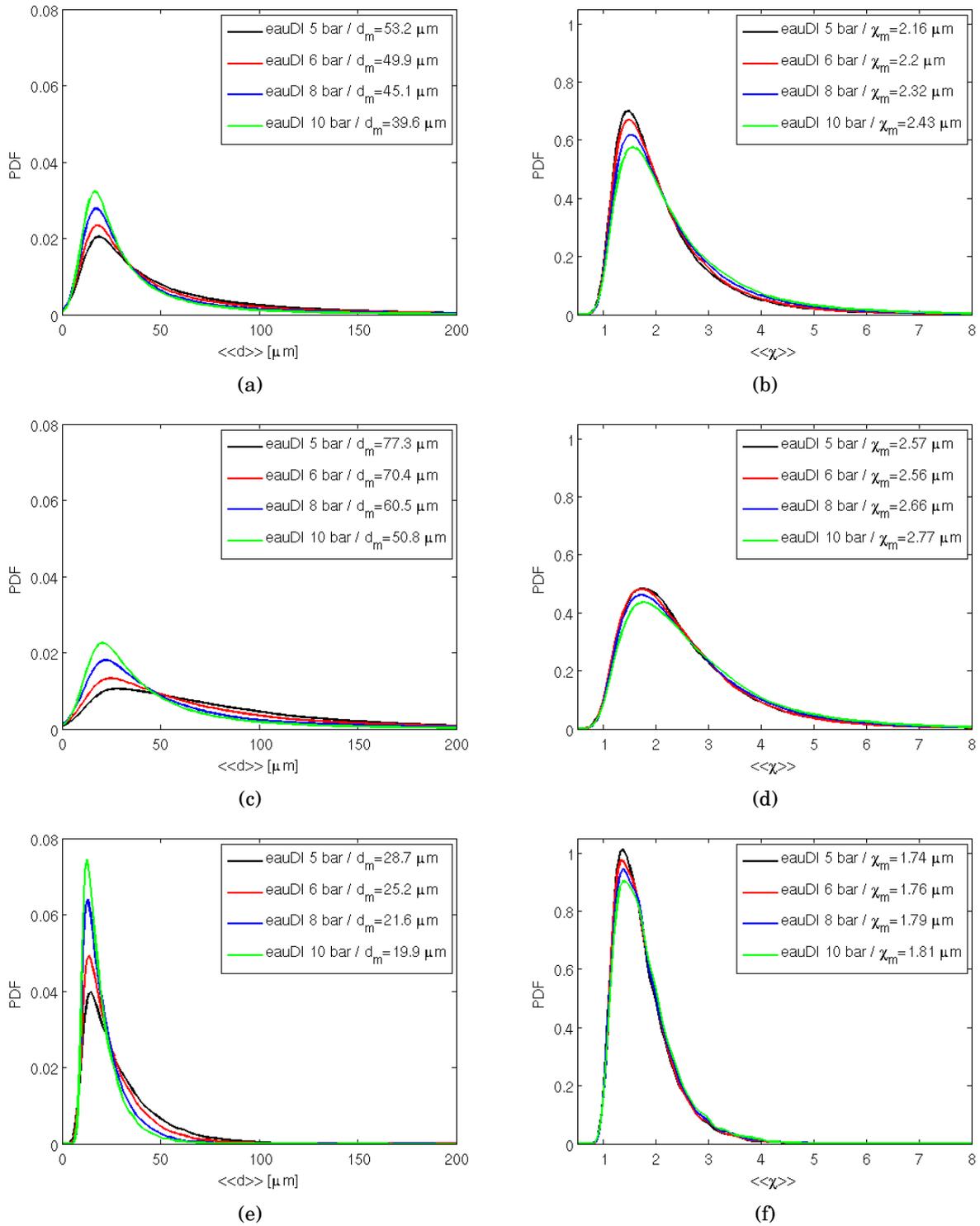


FIGURE 3.15: Influence de l'écoulement sur la distribution en taille des bulles (à gauche) et en déformation (à droite) sur l'ensemble de champ de visualisation : (a-b) pour toutes les bulles détectées, (c-d) pour toutes les bulles concaves détectées, (e-f) pour toutes les bulles convexes détectées (réacteur MM 5).

3.3.5 Mesure de la fraction volumique de gaz et longueur diphasique

Comme pour la mesure de taille de bulle, dans un premier temps, nous avons cherché à vérifier la convergence de la méthode de mesure employée. Pour cela, nous avons tracé dans la figure 3.16 l'évolution de la fraction volumique de gaz pour un pixel situé (comme précédemment), verticalement au centre du canal et horizontalement à $-200 \mu\text{m}$ de la partie droite de l'image. Cette analyse de convergence est réalisée pour les trois réacteurs étudiés et pour les pressions opératoires (et donc débit) minimum et maximum. Nous constatons dans la figure 3.16(a) que la mesure est convergée à $\pm 2\%$ avec moins de 1000 images pour MM 5 à 17 bar, MM 7 à 17 bar et MM 7 à 6 bar. Dans la figure 3.16(b), en revanche il faut atteindre 2000 - 2500 images pour converger la mesure à $\pm 2\%$ pour les cas MM 5 à 5 bar, MM 8 à 10 bar. Il faut cependant près de 4500-5000 images pour converger la mesure de fraction de gaz pour le cas MM 8 à 17 bar. Sachant que le nombre d'images traitées pour la mesure des champs de fraction volumique est compris entre 5000 et 10 000 images, nous pouvons considérer que cette mesure est convergée au moins à $\pm 2\%$.

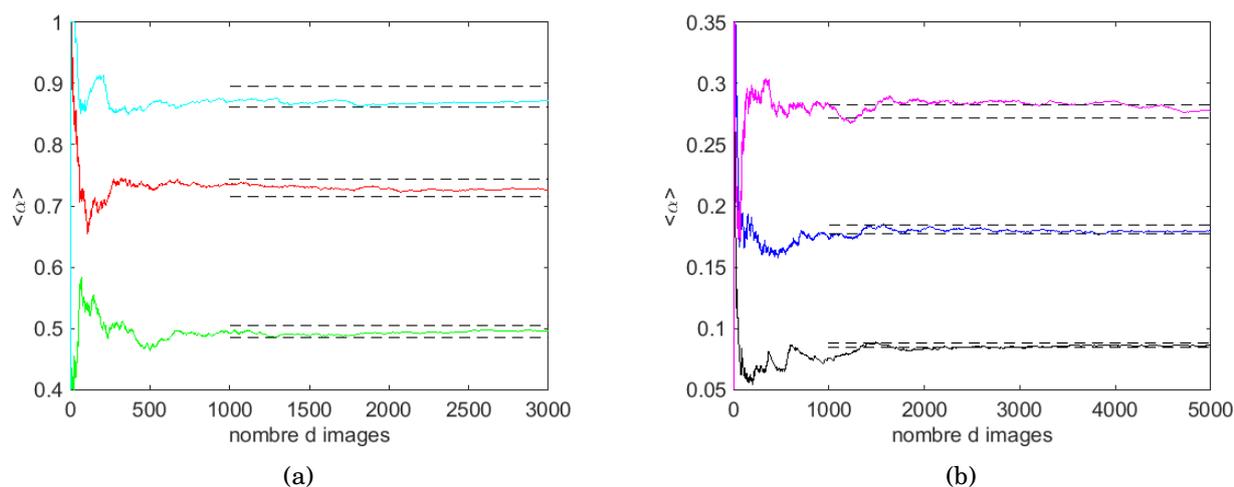


FIGURE 3.16: Convergence de la mesure de fraction volumique de gaz pour un pixel situé verticalement au centre du canal et horizontalement à -200μ par rapport au bord droit de l'image : — MM 5 à 5 bar, — MM 5 à 17 bar, — MM 7 à 6 bar, — MM 7 à 17 bar, — MM 8 à 10 bar, — MM 8 à 17 bar ; - - - $\pm 2\%$ de la valeur finale.

Contrairement à la mesure de taille de bulles, où il est nécessaire que les objets soient isolés pour les mesurer, le traitement pour mesurer la fraction volumique est moins contraignant. Ainsi, les résultats obtenus pour les trois réacteurs étudiés sont présentés dans les figures 3.17, 3.18 et 3.19 pour une large gamme de pression. Dans la figure 3.17 qui correspond au réacteur MM 5, nous constatons que le champ de fraction volumique de gaz se traduit par une distribution circulaire plutôt homogène autour d'un maximum local de fraction volumique situé au centre du canal. Puis petit à petit, avec l'augmentation de la pression, ce motif semble se déformer, s'étirer vers la gauche dans le

sens de l'écoulement tout en conservant un maximum local dont la valeur augmente avec le débit. Par conséquent, comme pour le champ de taille de bulle, ces mesures de fraction de gaz confirment la présence de deux zones après le pont caractérisées par une augmentation de la fraction volumique de gaz suivie d'une diminution. Ce constat, nous permet donc de montrer avec deux types de mesures différentes l'existence d'une zone d'évaporation et de condensation. Nous constatons également qu'en fin de la zone diphasique, la distribution de la fraction de gaz est assez homogène suivant la direction perpendiculaire à l'écoulement, formant des isosurfaces de fraction de gaz quasiment parallèles.

Les résultats pour le réacteur MM 7 sont reportés dans la figure 3.18. Avec ce réacteur qui possède une largeur de canal proche de 1 *mm*, nous observons un comportement similaire. Cependant, dès la pression génératrice de 8 *bar*, il semblerait que la poche de cavitation commence à prendre la forme d'un croissant. Ce motif est très clairement observable pour les pressions les plus élevées. On constate par exemple que pour 17 *bar*, les isosurfaces en fin de zone cavitante passe de la forme croissant pour redevenir progressivement parallèle. Aussi, les deux zones de croissance puis décroissance de la fraction de gaz le long du canal semblent présentes à faible pression mais s'estompent lorsque la pression augmente. Nous pensons que ceci est principalement dû aux fortes valeurs de fraction de gaz produites par cette géométrie. En effet, avec le réacteur MM 7, on atteint localement dès 10 *bar* une fraction de gaz près de 80% contre 50% à la même pression avec le réacteur MM 5. Par conséquent, l'augmentation de la fraction de gaz vers des valeurs proches de 100% ne permet pas de distinguer dans cette figure la présence d'une zone d'évaporation car déjà une bonne partie du fluide après le pont est sous forme de vapeur.

Les résultats pour le réacteur MM 8 sont présentés dans la figure 3.19. Nous constatons alors le même comportement avec la présence d'un motif plutôt circulaire qui prend plus de place lorsque le débit augmente. En revanche l'augmentation du maximum local de fraction de gaz est beaucoup moins importante. De même, le niveau de fraction volumique de gaz ne dépasse pas 25% alors que nous montons également à des pressions opératoires de 17 *bar*. Nous pensons que cela est principalement du au fait que la largeur de canal est deux fois plus importante que pour les réacteurs précédents (2 *mm*).

Nous avons par la suite estimé la longueur de la zone diphasique. Pour cela, les profils de fraction de gaz moyennés verticalement ont été établis pour chaque image. Les résultats obtenus pour les trois réacteurs sont présentés dans la figure 3.20. Nous constatons alors que pour l'ensemble des réacteurs, le profil de fraction de gaz confirme la présence des deux zones de croissance/décroissance (évaporation/condensation) des bulles. Nous observons bien la saturation en fraction de gaz autour des 85% pour le réacteur MM 7 à 17 *bar*. Nous constatons également que le maximum de fraction de gaz semble se déplacer vers la gauche sauf pour le réacteur MM 8. Comme précédemment, nous

observons que, à même pression, l'écoulement le plus chargé en gaz est celui du réacteur MM 7 ($0,35 < \alpha < 0,85$ sur la partie avant), puis celui du réacteur MM 5 ($0,15 < \alpha < 0,70$ sur la partie avant). Alors que le taux de fraction de gaz pour le réacteur MM 8 est relativement bas par rapport au deux autres ($\alpha < 0,25$).

Le tracé des profils de fraction de gaz pour une série d'expériences où la pression est augmentée pour déclencher la cavitation puis diminuée permet de mettre en évidence une sorte d'hystérésis. Pour le réacteur MM 7, dans la figure 3.20(b), nous constatons par exemple que pour déclencher la cavitation il nous a fallu une pression génératrice de 7 bar. Mais après la montée en pression jusqu'à 17 bar et la redescente vers 6 bar il a été possible de maintenir actif la cavitation avec une zone cavitante fournissant une fraction de gaz plus importante qu'à 7 bar (courbe en pointillés). De même pour le réacteur MM 8, lors de la redescente en pression, il a été possible de maintenir la cavitation pour des pressions de 10 et 11 bar. Alors qu'il avait fallu atteindre une pression de 12 bar pour déclencher la cavitation. Nous pensons simplement que ce phénomène s'explique par le fait qu'il faut plus d'énergie pour activer les sites de nucléation à la paroi du pont, où les bulles naissent, que pour maintenir un site de nucléation actif.

Dans la figure 3.20(d), l'évolution de la position $L\alpha_{max}$ correspondant à la fraction volumique maximale est tracé en fonction du nombre de Reynolds pour la phase de montée en pression. Globalement, nous pouvons alors observer que la longueur de zone pour le réacteur MM 8 est constante d'environ 700 μm , pour les deux autres réacteurs, la position où la fraction est maximale peut se décrire par une unique relation :

$$(3.1) \quad L\alpha_{max} (\mu m) = 0,026 Re + 400$$

Seul le point à 17 bar avec le réacteur MM 7 témoigne d'une diminution de la longueur $L\alpha_{max}$ et s'écarte de cette relation. Si nous regardons le profil de fraction de gaz correspondant, nous nous rendons compte que cette déviation s'explique par la formation d'une sorte de plateau correspondant à l'écoulement le plus chargé en bulles mesuré jusqu'à présent.

Grâce à cette mesure, il est alors possible d'évaluer la longueur de la zone diphasique. Pour cela, nous avons considéré que la fin de la zone diphasique correspondait à $\alpha = 1\%$. Cette limite est reportée (en pointillés) dans la figure 3.20. La longueur de zone diphasique est tracé dans la figure 3.21(a) en fonction du nombre de cavitation. Comme dans les travaux précédents, nous observons une augmentation de la longueur diphasique lorsque le nombre de cavitation diminue suivant une évolution sous forme d'une courbe décroissante [110–112]. Nous constatons grâce à ces mesures que la longueur diphasique à partir du centre du pont est comprise entre 1 et 2 mm.

Dans la figure 3.20(b), nous avons également tracé l'évolution de la longueur de la zone diphasique en

fonction du nombre de Reynolds au rétrécissement. Nous observons alors clairement que la longueur de la zone diphasique évolue de façon proportionnelle au nombre de Reynolds tel que :

$$(3.2) \quad L(\mu m) = A Re$$

avec les trois réacteurs MM 5 ($A = 0,1673 \mu m$), MM 7 ($A = 0,1895 \mu m$), MM 8 ($A = 0,1414 \mu m$)¹. Par la suite, il serait intéressant dans les perspectives de ce travail de comparer cette longueur de poche à la longueur de la recirculation formée en aval de la micromarche.

Dans la figure 3.21(c), nous proposons dans un premier temps de comparer la longueur diphasique à la longueur correspondant à la position du diamètre maximale au centre du canal L_{dbmax} . Nous pouvons alors constater que le rapport L_{dbmax}/L semble relativement constant est proche de 60-65% quelque soit le nombre de Reynolds. Ce résultat pourrait donc suggérer que la zone de croissance des bulles serait légèrement plus longue que la zone de décroissance.

Dans un second temps, nous pouvons également comparer la longueur correspondant à la fraction volumique maximale ($L_{\alpha_{max}}$) à celle où le diamètre est maximal (L_{dbmax}). Le rapport $L_{\alpha_{max}}/L_{dbmax}$ est présenté dans la figure 3.21(d). Nous pouvons alors observer que ce rapport reste très légèrement inférieur à l'unité. Par conséquent, ce résultat montre que le maximum de taille de bulle coïncide pratiquement avec le maximum de fraction volumique de gaz.

1. Cette relation s'applique uniquement pour un écoulement cavitant.

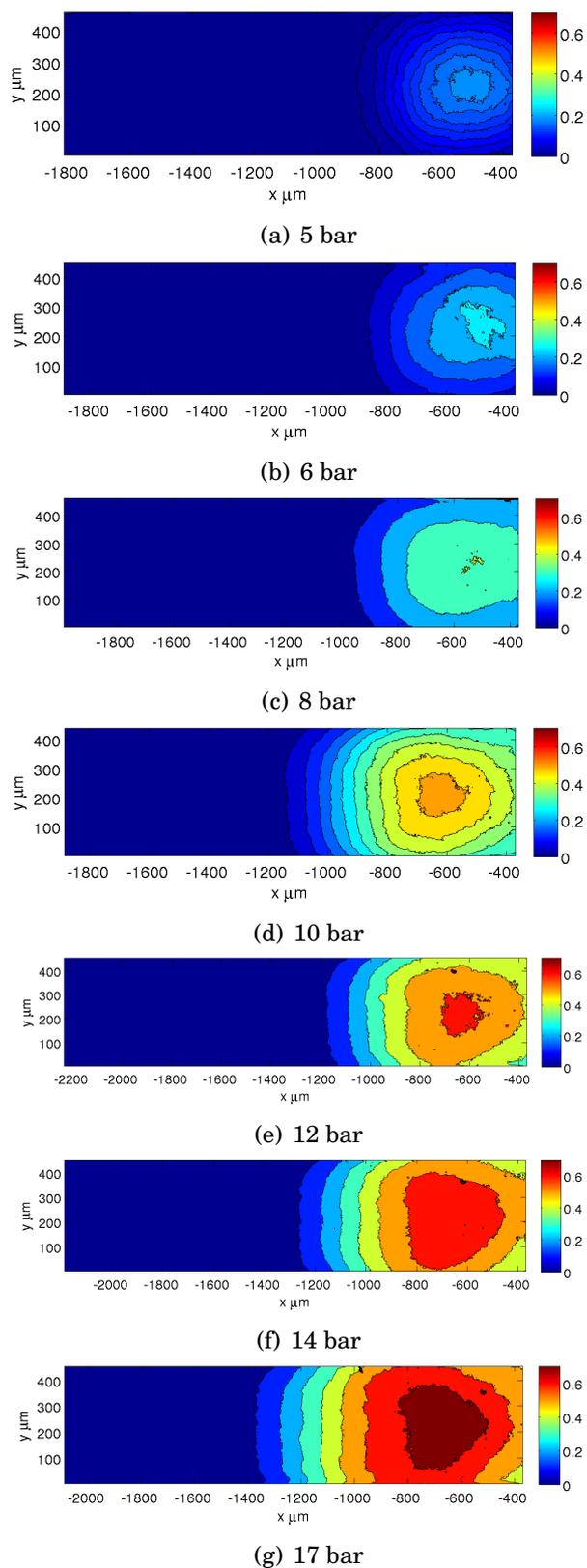


FIGURE 3.17: Cartographie 2D de fraction volumique de gaz pour le réacteur MM 5.

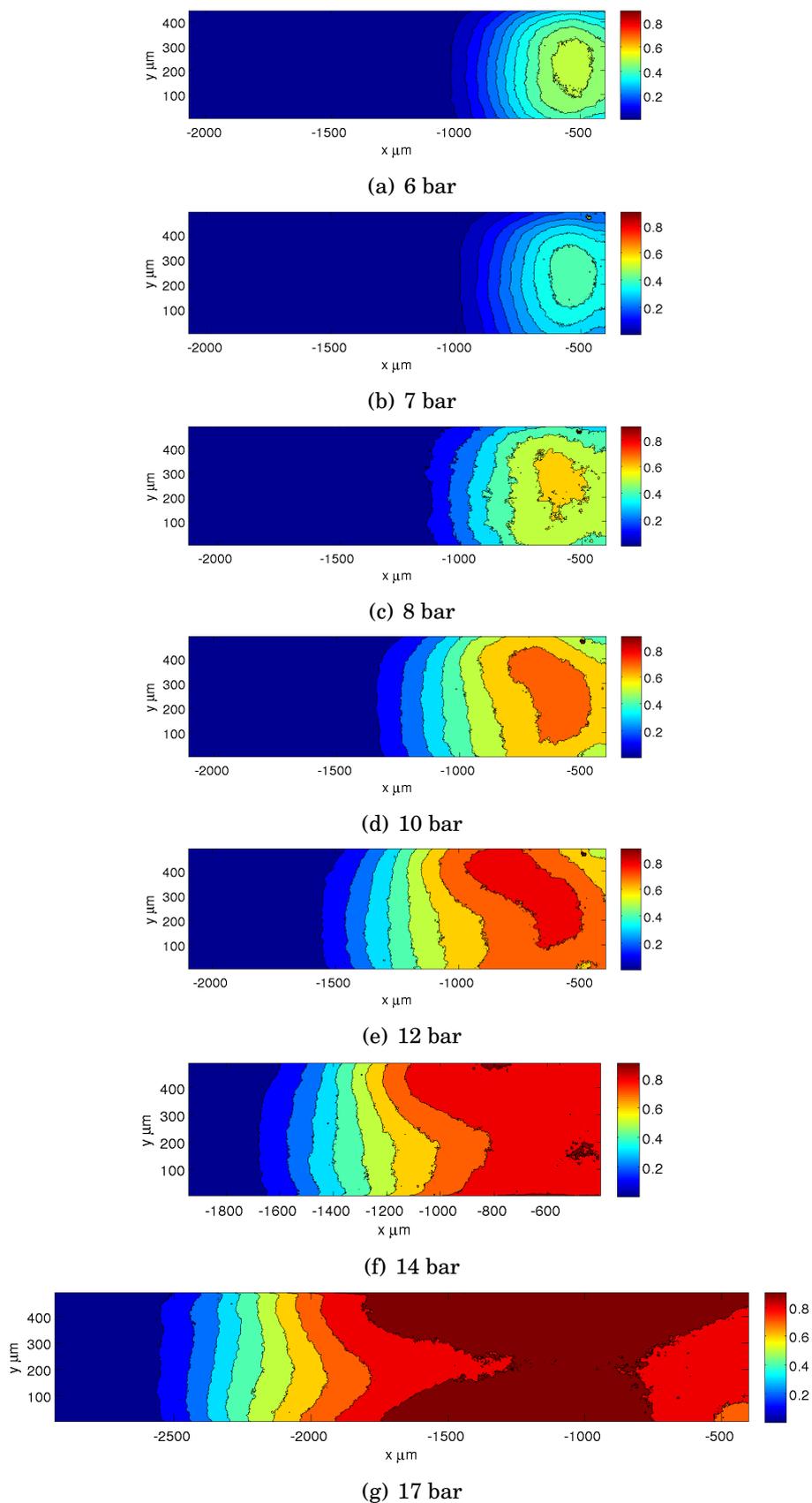


FIGURE 3.18: Cartographie 2D de fraction volumique de gaz pour le réacteur MM 7.

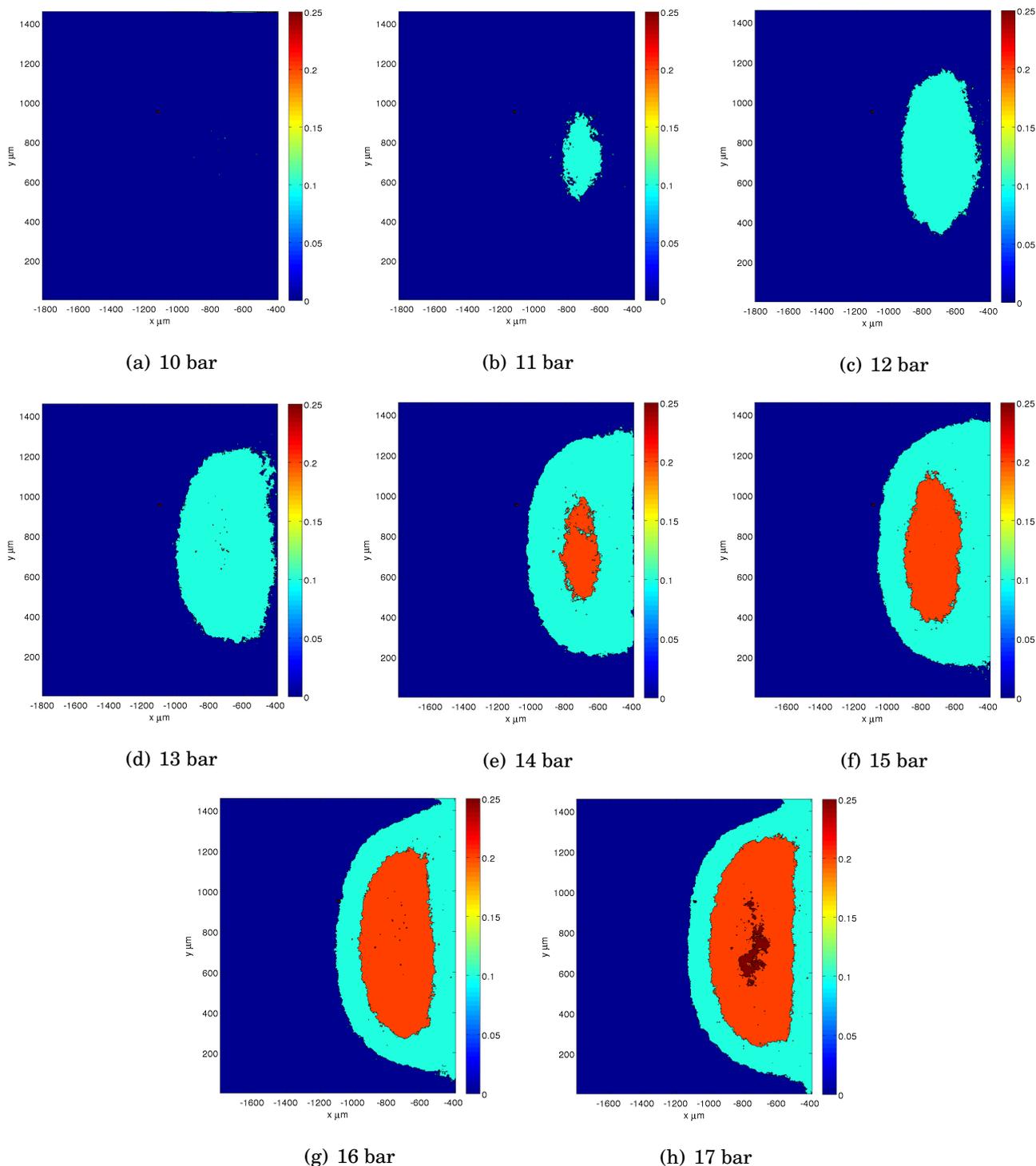


FIGURE 3.19: Cartographie 2D de fraction volumique de gaz pour le réacteur MM 8.

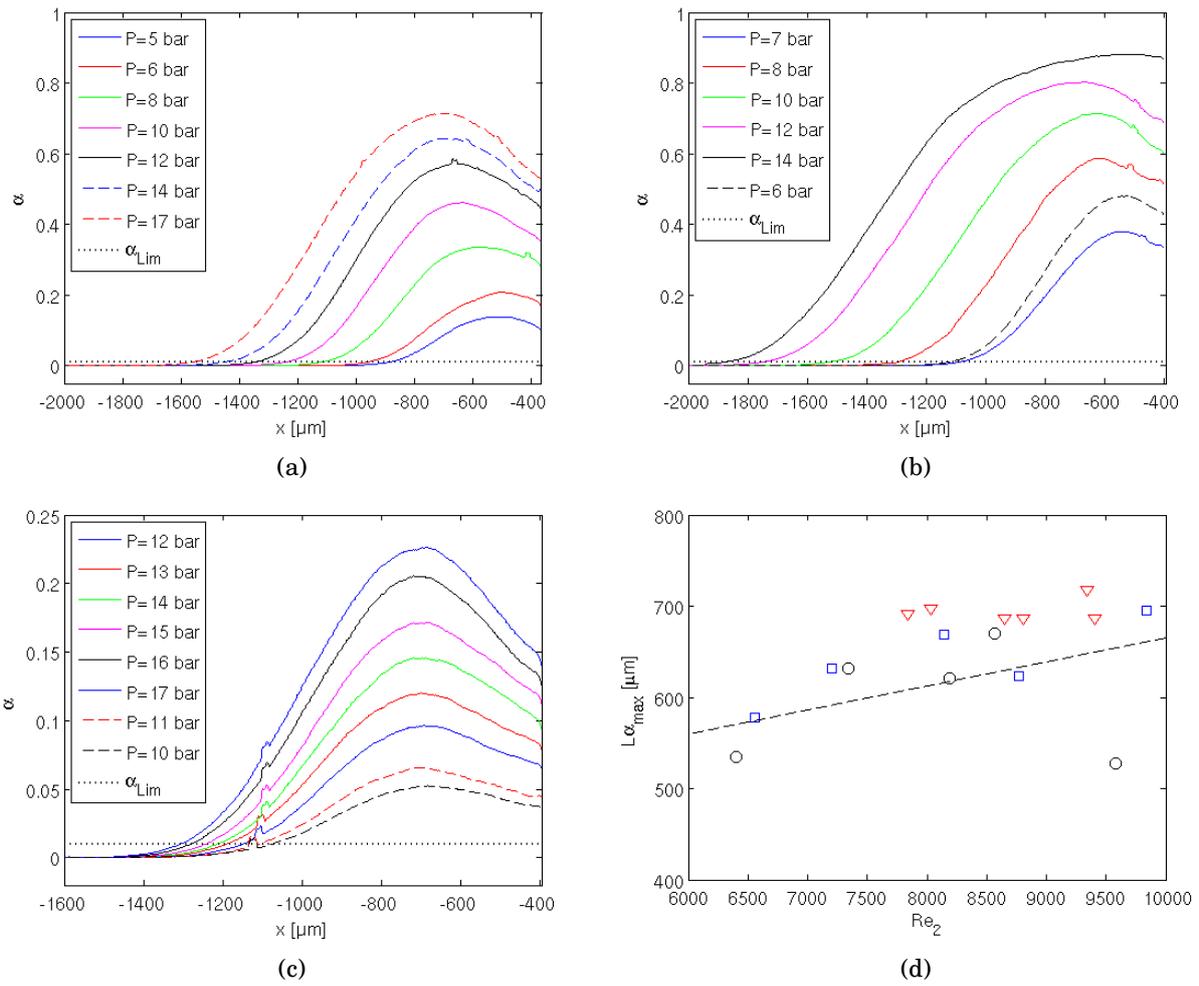


FIGURE 3.20: Evolution du profil de fraction volumique de gaz en fonction de la position en aval du centre du pont : (a) réacteur MM 5, (b) réacteur MM 7, (c) réacteur MM 8 ; ... $\alpha_{Lim} = 1\%$; (d) Evolution de $L\alpha_{max}$ en fonction du nombre de Reynolds équation 3.1 (lors de la montée en pression uniquement) : \circ MM 7, \square MM 5, ∇ MM 8.

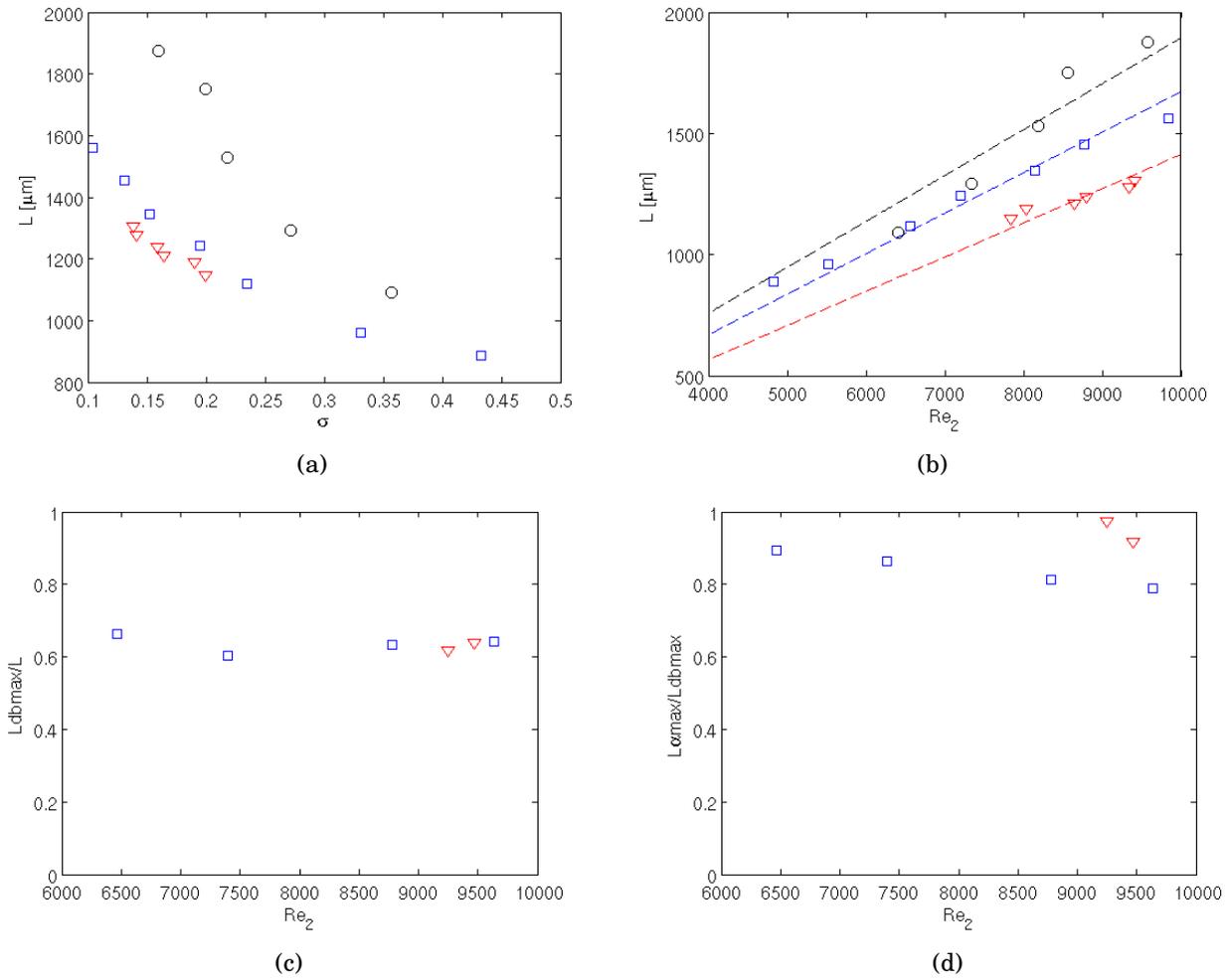


FIGURE 3.21: Evolution de la longueur diphasique : (a) longueur diphasique L en fonction du nombre de cavitation ; (b) longueur diphasique L en fonction du nombre de Reynolds, --- équation 3.2 ; (c) Rapport L_{dbmax}/L en fonction du nombre de Reynolds : \circ MM 7, \square MM 5, ∇ MM 8.

3.4 Conclusion

Nous avons tout d'abord vérifié que nous retrouvions les lois de l'hydrodynamique dictées par la mécanique des fluides pour un microcanal et pour une micromarche. Puis, nous avons caractérisé la phase gazeuse présente dans les écoulements cavitants au sein de 3 micromarches via la mesure de la taille et la forme des bulles, ainsi que de la fraction volumique de gaz.

La cartographie 2D de la taille des bulles dans ces écoulements nous a montré la présence d'une zone de croissance puis décroissance des bulles correspondant au phénomène d'évaporation et de condensation des bulles induit par la cavitation et la variation de la pression le long de l'écoulement. Ceci nous a permis de mesurer la position L_{dbmax} correspondant au diamètre maximal mesuré en aval du pont de la micromarche. Nos mesures montrent que la taille des bulles dans nos réacteurs est typiquement comprise entre 20 et 100 μm . Nous avons également pu analyser nos données en distinguant les bulles convexes des bulles concaves. En effet, ce traitement fut motivé par le fait que nous ne pouvions pas assurer que les bulles concaves détectées ne correspondaient pas à des amas de bulles ou à des bulles superposées. La taille des bulles convexes mesurées reste proche de 25 μm . Les deux zones distinctes d'évaporation/condensation furent alors retrouvées pour le cas des bulles concaves. En revanche, ce comportement ne ressort pas dans le champ de taille de bulle si seules les bulles convexes sont considérées. Nous pensons que ce résultat est dû au fait que le filtre convexe/concave induit également un filtrage sur la taille qui empêche de voir la zone de croissance/décroissance. Le champ de bulles convexes correspondrait alors aux bulles au début de leur phase de croissance et à la fin de leur phase de décroissance. Concernant la mesure de déformation, nous avons observé que le facteur d'aspect des bulles était compris entre 1 et 3, avec une déformation plus faible pour les bulles convexes que pour les bulles concaves. Ce qui est lié à l'augmentation des effets inertiels par rapport aux effets de tension de surface (nombre de Weber plus important).

Les pdf en taille de bulle pour une image complète sont monomodales et correspondent à une distribution proche d'une loi log-normale. L'analyse des pdf en taille de bulle a montré que l'augmentation de la vitesse de l'écoulement pour une même géométrie produit un affinement des pdf et donc la formation de plus petites bulles. Ceci peut être expliqué potentiellement par l'augmentation du fractionnement des bulles par l'écoulement (rupture des bulles). Nous avons également constaté que les pdf en facteur d'aspect ne semblaient pas beaucoup influencées par la vitesse de l'écoulement.

La cartographie 2D de la fraction volumique de gaz a démontré la présence d'une zone diphasique avec également une zone d'augmentation puis de diminution de la fraction de gaz. En terme de distribution spatiale de la fraction volumique de gaz, nous observons la formation d'un motif

circulaire qui s'allonge avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement pour finir par se dé-symétriser et faire apparaître un motif en forme de croissant (MM 7 à 17 *bar*). L'analyse des profils de fraction de gaz le long de l'écoulement a prouvé que la zone où le diamètre de bulle mesuré était maximal correspondait à la zone où la fraction de gaz était également maximale ($L\alpha_{max}/L_{dbmax} \approx 1$). Ces résultats sur la fraction de gaz confirment l'idée de la présence d'une zone de croissance/décroissance des bulles. De plus, nous avons observé que la position où la fraction de gaz était maximale augmentait avec le nombre de Reynolds. Grâce au profil de fraction de gaz, nous avons pu également mesurer la longueur de la zone cavitante et montrer qu'elle augmentait proportionnellement avec le nombre de Reynolds ($L \propto Re$) dans la plage de variation de $1 < L < 2 \text{ mm}$. De plus, cette longueur nous a semblé mieux corrélée avec le nombre de Reynolds qu'avec le nombre de cavitation. Notre analyse a finalement montré que la position où le diamètre de bulle est maximal correspond à environ 60% de la longueur de zone. Ce qui suggérerait que la zone de croissance des bulles en aval du pont est légèrement plus longue que la zone de décroissance.

Lors de ces mesures, nous avons constaté que pour un même niveau de pression, la fraction volumique était beaucoup plus importante pour les réacteurs de largeur 1 *mm* (MM 5 et MM 7) que pour le réacteur de largeur 2 *mm* (MM 8). Typiquement, pour la pression génératrice de 10 *bar*, qui sera utilisée par la suite, la fraction de gaz maximale est de 70%. Il s'avère que le niveau de fraction volumique le plus important est obtenu avec la micro marche MM 7 ce qui en fait le meilleur candidat pour évaluer l'influence de la cavitation sur l'exfoliation du graphite en graphène.

EXFOLIATION DU GRAPHITE EN PHASE LIQUIDE

Ce chapitre présente et discute les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pendant cette thèse sur l'exfoliation du graphite en phase liquide. Nous commençons dans un premier temps par présenter la méthodologie générale de nos expériences, y compris le montage mis en place ainsi que les méthodes de caractérisation. Nous allons ensuite expliquer l'évolution de nos expériences qui nous a permis de trouver un procédé qui nous permet d'obtenir du graphène en régime cavitant. Enfin, nous allons présenter nos résultats d'exfoliation obtenus à partir d'un régime d'écoulement monophasique liquide laminaire, ce qui permettra de discuter sur les performances respectives de chacun des deux régimes.

4.1 Matériels et méthodes

4.1.1 Graphite initial et préparation des solutions

Deux lots de graphite ont été utilisés pendant cette thèse : du graphite de taille moyenne 1 μm (N° 0521QZ chez Skyspring Nanomaterials) et du graphite de taille moyenne 20 μm . Ce dernier lot acheté chez Sigma-Aldrich (N°282863) a été utilisé dans la majorité des expériences et a été utilisé sans traitement spécial. L'allure du graphite initial de taille moyenne 20 μm est montrée dans

la figure 4.1. Comme montré dans les figures, les particules ont une structure en feuillet, et le lot contient également du carbone amorphe avec une structure en boule (figure 4.1(c)). Le surfactant utilisé a été du sodium cholate, acheté chez Sigma-Aldrich (C1254-25g).

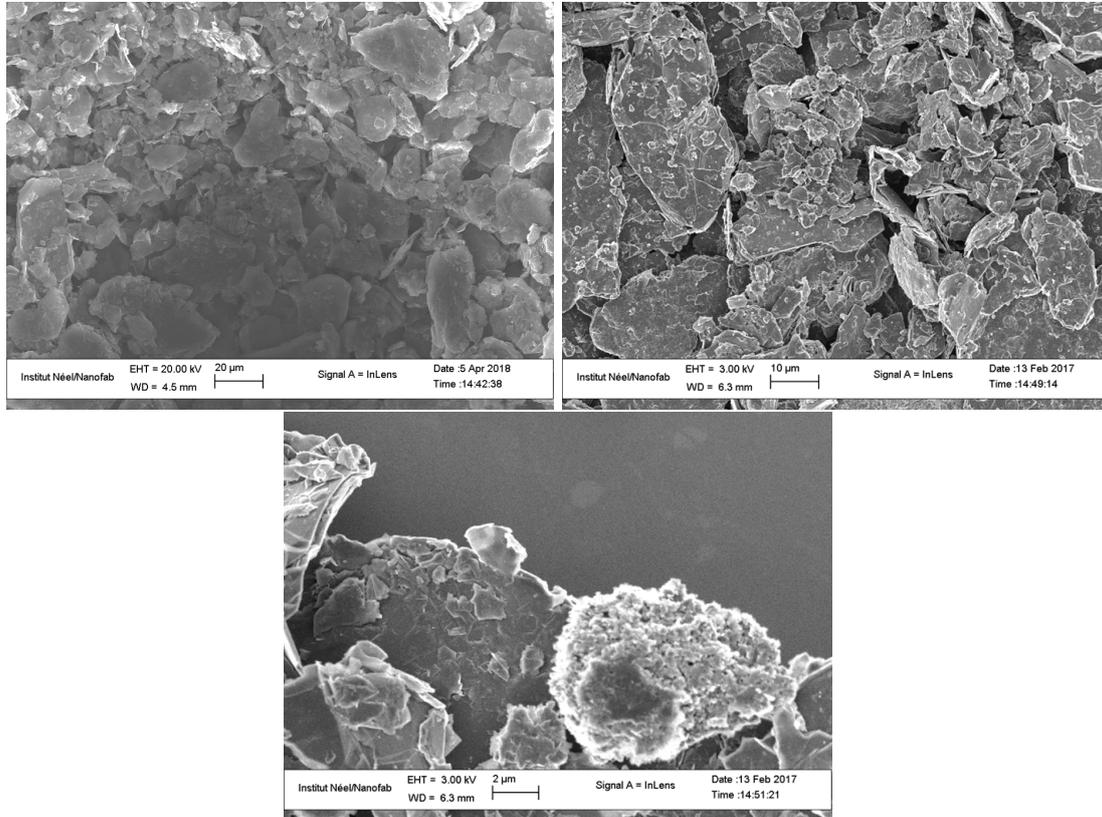


FIGURE 4.1: Observation MEB sur le graphite initial de taille moyenne 20 µm.

Le graphite a été dispersé dans une solution aqueuse contenant le surfactant sodium cholate. On dissout une certaine quantité de surfactant dans 400 mL d'eau dé-ionisée. La solution est mélangée avec un agitateur pendant 5 mins. On rajoute alors une certaine quantité de graphite dans la solution et on continue à mélanger pendant 10 mins. La solution de graphite est versée ensuite dans un réservoir du montage hydraulique afin de subir l'exfoliation dans le microsysteme. Après un certain temps de traitement, un échantillon peut être prélevé directement depuis le réservoir.

4.1.2 Montage et système de circulation

Nous avons établi la nomenclature suivante pour distinguer les différents échantillons traités.

Le premier nombre indique la différence de pression appliquée aux bornes du microsysteme (ex : 10 =

$\Delta P = 10 \text{ bars}$). La lettre suivant le nombre caractérise le lot (ex : 10B : essai effectué à $\Delta P = 10 \text{ bars}$, chronologiquement après l'essai A). Le chiffre suivant la lettre caractérise l'ordre de prélèvement : 0 correspond à la solution initiale ; l'ordre de prélèvement correspondant aux chiffres 1, 2, 3,... sera précisées pour chaque lot (ex : 10B2 : deuxième prélèvement effectué lors de l'essai B avec $\Delta P = 10 \text{ bars}$). Les chiffres indiqués après le tiret '-' indiquent s'il s'agit du surnageant prélevé après une première centrifugation (-1), du surnageant prélevé du premier surnageant après une seconde centrifugation (-2) ou du sédiment prélevé du premier surnageant avec cette seconde centrifugation (-3) (ex : 10B2-2 : échantillon issu de l'essai B à $\Delta P = 10 \text{ bars}$, extrait après une durée de traitement supérieure à celle subie par l'échantillon 10B1, issu du surnageant extrait après deux étapes de centrifugation). Cette nomenclature s'appliquera aux essais effectués avec une concentration de 50 g/L. Pour les autres concentrations, celles ci seront précisées dans la nomenclature.

Nous avons développé un montage automatisé afin de piloter le passage de la solution à travers le microréacteur et ainsi afin de contrôler le temps de traitement. Ce montage est montré dans la Figure 4.2. Deux vases d'expansion (réservoir 1 et réservoir 2) sont installés symétriquement. La solution liquide est à l'intérieur d'une membrane souple étanche en butyle. La circulation est assurée par la pression exercée mécaniquement par un gaz à l'intérieur du réservoir, et on évite ainsi toute dissolution de gaz dans le liquide. Le principe est de pressuriser alternativement chaque réservoir contenant la solution, le second étant alors à pression atmosphérique. Six électrovannes pilotées indépendamment (SV_i , $i = 1, \dots, 6$) permettent d'effectuer un cycle à partir d'une source unique d'air comprimé. Un cycle correspond à l'écoulement de toute la solution du réservoir R1 vers le réservoir R2 puis du réservoir R2 vers le réservoir R1.

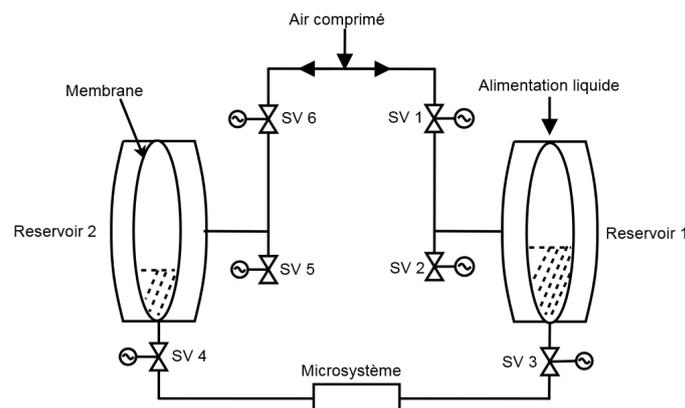


FIGURE 4.2: Boucle d'écoulement complète par des électrovannes.

Le schéma dans la Figure 4.3 montre le processus d'automatisation. La durée des étapes de mise en pression, d'écoulement et de dépressurisation est notée T1, T2 et T3 respectivement. Les cases indiquent les électrovannes qui sont ouvertes pendant chaque étape. Pendant la mise en pression du

réservoir R1, seules les vannes SV1 et SV5 restent ouvertes. Une fois la pression de consigne atteinte, on ouvre également les vannes SV3 et SV4 pour permettre l'écoulement travers le microsysteme. Une fois la solution écoulee, on dépressurise le circuit en ouvrant les vannes SV2, SV3, SV4. Le retour de la solution du R2 vers R1 se fait en suivant un procédé analogue.

Un synchronisateur réinitialise le décompte de chaque électrovanne pour éliminer les effets des dérives temporelles (1 seconde toutes les deux minutes). La symétrie de la géométrie des microréacteurs rend indifférent le sens de circulation du fluide. Les temps caractéristiques sont influencés par la pression exercée qui agit sur la vitesse d'écoulement. Typiquement, pour $\Delta P = 10 \text{ bars}$, la durée d'un cycle (= 2 passages à travers le microréacteur) est de 10 mins pour 400 mL de solution dans le réacteur MM 7 (détail montré dans la partie résultat et discussion). Mais par la suite, il sera plus pertinent de donner la durée effective du traitement qui est le temps total passé par une particule au cœur du microréacteur.

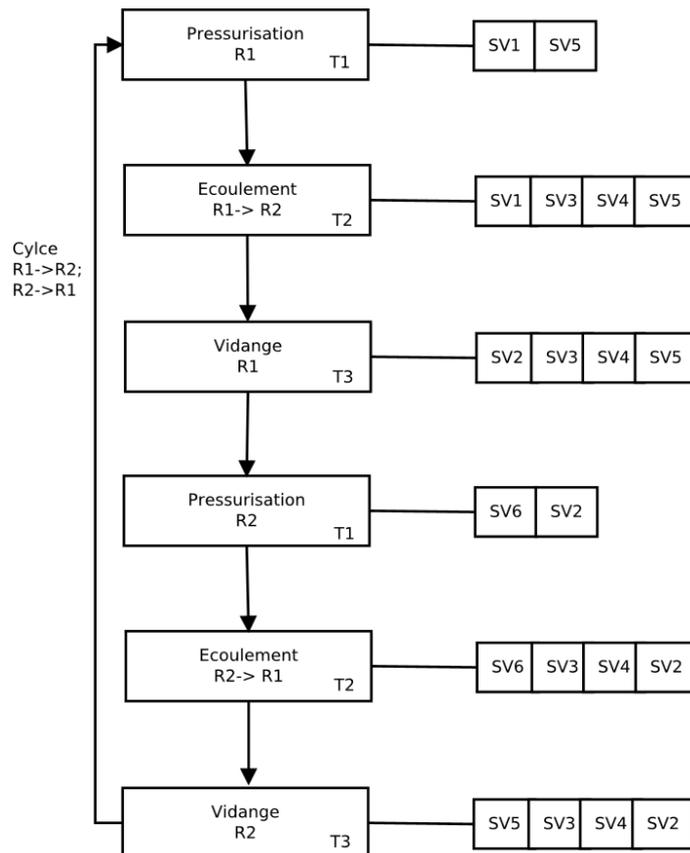


FIGURE 4.3: Programmation des électrovannes (SV). Les cases à droite indiquent les SVs qui sont ouvertes.

4.1.3 Réacteurs utilisés

Nous pouvons considérer a priori quatre conditions d'écoulement différentes (tableau 4.1) : un écoulement monophasique liquide laminaire, un écoulement monophasique liquide turbulent, un écoulement diphasique liquide-vapeur faiblement cavitant et fortement cavitant. Les écoulements cavitant ne nous sont accessibles qu'avec les réacteurs incluant une micromarche. Les écoulements monophasiques laminaires fortement cisailés seront étudiés dans une configuration de microcanal simple. On note que l'écoulement monophasique turbulent qui n'est pas étudié dans ce travail, peut être atteint dans chaque type de réacteur.

| Microcanal | | Micromarche | | |
|--------------|-----------|--------------|---------------------|--------------------|
| Monophasique | | Monophasique | Diphasique | |
| Laminaire | Turbulent | Turbulent | Faiblement cavitant | Fortement cavitant |

TABLE 4.1: *Différentes conditions d'écoulement.*

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé des réacteurs à micromarche (MM 3, MM 7 et MM 10) et le microcanal simple MC 1, dont les caractéristiques géométriques sont rappelées dans le tableau 4.2.

| Réacteur | MM 3 | MM 7 | MM 10 | MC 1 |
|---------------------------------|------|------|-------|------|
| Longueur du canal (<i>cm</i>) | 4 | | | |
| Largeur du canal (μm) | 2000 | 1000 | | |
| Hauteur du canal (μm) | 144 | 371 | 377 | 82 |
| Hauteur du gap (μm) | 36 | 132 | 125 | - |
| Longueur du gap (μm) | 29 | 1 | 1 | - |

TABLE 4.2: *Géométries des réacteurs utilisés.*

Le tableau 4.3 montre le détail de la durée de réglage des électrovannes¹. Le temps d'un passage consiste en la somme $T1+T2+T3$, la durée $T2$ est légèrement supérieure à la durée réelle de l'écoulement dans le réacteur. Le temps de traitement effectif pour chaque particule pour chaque passage est calculé à partir de la vitesse d'écoulement et de la longueur du canal.

1. Le montage des électrovannes n'avait pas encore été fait pour l'essai avec le réacteur MM 3

| Réacteur | MM 7 | MM 10 | MC 1 |
|-------------------|------|-------|------|
| T1 (<i>min</i>) | 1 | | |
| T2 (<i>min</i>) | 2 | | 7,67 |
| T3 (<i>min</i>) | 2 | | |

TABLE 4.3: La durée de chaque étape dans le montage de chaque réacteur.

4.1.4 Méthodes de séparation et caractérisation

Centrifugation

Les centrifugations ont été faites avec la centrifugeuse à rotor libre Hettich EBA270. Le rayon de rotation maximum est de 126 *mm*, la vitesse de centrifugeuse varie entre 500 ~ 4000 *rpm* et le temps compris entre 1 ~ 99 *min*.

Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)

Les mesures UV-Vis ont été faites avec le spectrophotomètre Hitachi UH5300. C'est un spectrophotomètre à double faisceau, la solution de référence étant de l'eau dé-ionisée. La longueur d'onde enregistrée va de 400 à 900 *nm*. Pour le cas du graphite, nous avons mesuré l'absorbance à la longueur d'onde 660 *nm*, qui est communément retenue dans la littérature sur ce sujet. Les solutions après les centrifugations étaient placées dans une cuvette en quartz, avec un trajet optique de 1 *cm* (correspondant à la longueur l dans la loi de Beer-Lambert). Pour la plupart des essais, les solutions brutes devaient être diluées avec de l'eau dé-ionisée pour obtenir une absorbance mesurable.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations par microscopie électronique à balayage ont eu lieu sur la plateforme Nanofab de l'Institut Néel (Leo 1530). Une goutte de la solution à observer était déposée sur un substrat de silicium oxydé préalablement chauffé à 100 °C, afin d'éliminer la phase liquide avant l'observation.

Microscopie électronique en transmission (TEM)

Certaines observations (les observations présentées dans la partie 4.2) par TEM ont été faites à l'Institut Néel, avec le microscope Philips CM 300, à une tension de 200 *kV*. Les autres observations par TEM ont été réalisées au Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (Cermav), sur l'équipement du Plateau de Microscopie Electronique de la plateforme NanoBio-ICMG. Des gouttes des suspensions diluées ont été déposées sur des grilles de cuivre recouvertes d'un film de carbone amorphe préalablement rendu hydrophile par un traitement plasma (glow discharge, station easiGlow de Pelco). La suspension en excès a été enlevée par un bout de papier salle blanche afin d'éviter que trop de surfactant reste sur le film. Après séchage, les grilles ont été observées dans un microscope Philips-FEI CM 200, à une tension d'accélération de 200 *kV*. Des clichés de diffraction électronique ont été enregistrés en mode sélection d'aire (diamètre du diaphragme : 250 *nm*). Images et clichés de diffraction ont été enregistrés au moyen d'une caméra Temcam F 216 de chez TVIPS.

Microscope à force atomique (AFM)

Les mesures par AFM ont été réalisées sur l'équipement Veeco NS V à l'Institut Néel. Chaque mesure a obéi au protocole suivant : On dépose 10 μL de la solution diluée sur un substrat Si/SiO_2 (0,5 *cm* \times 0,5 *cm*, 300 *nm* d'épaisseur oxydée) préchauffé à 120 °C. Après le dépôt et le séchage, l'échantillon a été rincé dans 10 *mL* d'eau dé-ionisée et puis 10 *mL* d'isopropanol afin d'éliminer d'avantage de surfactant en excès.

Pour éviter l'agrégation des produits d'exfoliation pendant le dépôt mais afin d'avoir assez de particules pour les mesurer, il est important d'avoir une concentration adéquate. Après plusieurs essais, nous avons constaté qu'une solution présentant une absorbance de l'ordre de 0,3 à 0,4 était correcte pour notre mesure.

Les paramètres de balayage étaient adaptés pour chaque mesure. La longueur de balayage par la pointe allait de 0,5 à 5 μm , avec 512 points par ligne et 512 lignes par image. Chaque ligne était scannée à une fréquence de 0,5 *Hz*. Seules les régions sans particules de hauteur >200 *nm* ont été étudiées.

Spectroscopie Raman (Raman)

Les acquisitions par Raman ont été réalisées sur l'appareil WITec alpha 500 Raman microscope à l'Institut Néel. La longueur d'onde excitation du laser était 523 *nm* avec un réseau de 600

g/mm. L'échantillon était celui utilisé pour les mesures d'AFM.

4.2 Évolution des expériences

L'exfoliation en phase liquide comporte quatre étapes incontournables. L'élaboration de la suspension, la mise en œuvre du procédé d'exfoliation, la séparation des produits exfoliés et leur caractérisation. Les trois premières étapes dépendent de plusieurs paramètres importants qui peuvent tous influencer le rendement de production de graphène (figure 4.4). L'obtention d'une solution initiale stable résulte soit du choix d'un solvant organique dont l'énergie de surface s'adapte à celle du graphite, soit du choix d'une solution aqueuse avec du surfactant. Les concentrations de la phase solide du graphite et éventuellement de celle du surfactant ont naturellement une influence sur le rendement de production de graphène, tout comme la taille initiale des particules de graphite. La méthode d'exfoliation, la force exercée ainsi que le temps de traitement effectif ont une influence cruciale. Enfin, le protocole de centrifugation, qui doit permettre de séparer le graphène exfolié du graphite non-exfolié, est également une étape techniquement important.

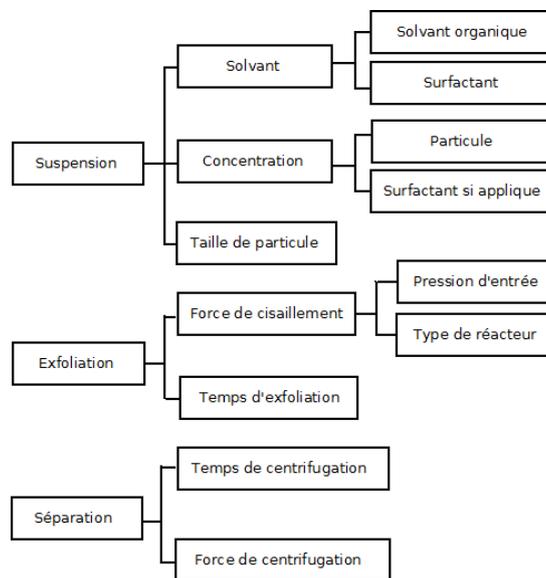


FIGURE 4.4: Paramètres du processus d'exfoliation

L'exfoliation en phase liquide étant un sujet inédit au LEGI lors du début de ma thèse, notre équipe ne possédait aucun savoir faire et il a fallu faire des choix pour éviter de nous disperser dans les nombreuses orientations rendues possibles par les combinaisons de tous ces paramètres. Ces choix ont été inspirés par l'étude bibliographique résumée au chapitre 1. Le seul cahier des charges imposé

par le sujet était de considérer d'une part une méthode par écoulement (cavitant ou cisailé) et d'autre part l'utilisation de particules compatibles avec des microcanaux. Ce paragraphe présente les tests et explorations successifs qui nous ont conduit à établir une méthode optimale qui sera présentée au paragraphe 4.3 et 4.4.

4.2.1 Choix de la suspension

Le premier choix a été celui du liquide porteur. L'utilisation d'une solution aqueuse chargée en surfactant est plus écologique que celle d'une solution à base d'un solvant tel que le NMP, et est donc plus adaptée à une éventuelle production industrielle. Nous avons choisi d'élaborer des solutions avec le surfactant sodium cholate (SC).

4.2.2 Choix de la taille des particules

Pour limiter tout risque d'obstruction, nous avons commencé à préparer la suspension avec une concentration relativement faible (graphite à 5 g/L et sodium cholate SC à 0,1 g/L) avec les particules de taille 1 μm (N° 0521QZ chez Skyspring Nanomaterials) (image MEB montrée dans la figure 4.5).

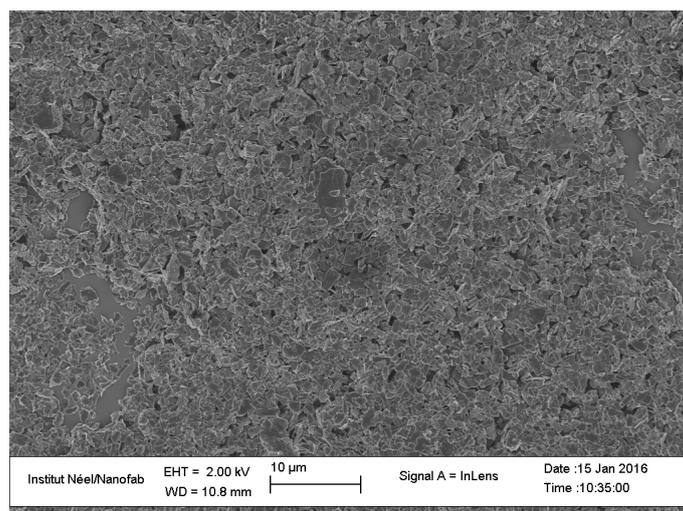


FIGURE 4.5: Observation MEB de graphite de taille initiale 1 μm

Nous avons utilisé le réacteur MM 3 qui présente un gap de hauteur 36 μm sur une longueur de 29

μm (tableau 4.2). La cavitation apparaît pour $\Delta P > 7bar$. L'essai a été effectué avec $\Delta P = 10 bar$ et 50 passages (soit un temps effectif de traitement de 0,24 s). Pour cette première solution, nous avons ensuite choisi une condition de centrifugation conventionnelle de 4500 rpm pendant 45 mins afin de ne sélectionner que des mono ou bifeuillets (voir la figure 1.15). Les conditions de traitement sont résumées sur le tableau 4.4.

| | |
|---|---|
| Graphite type | Skyspring Nanomaterials |
| Concentration | 5 g/L graphite + 0,1 g/L SC |
| Taille moyenne de particules | 1 μm |
| Longueur du canal | 4 cm |
| Hauteur du canal | 144 μm |
| Hauteur du gap | 36 μm |
| ΔP | 10 bars |
| Débit | 8,2 L/h |
| Vitesse moyenne dans le canal | 8,3 m/s |
| Nombre de cavitation | 0,20 |
| Nombre de passages | 50 |
| Temps de présence effectif des particules dans le canal | 0,24 s |
| Centrifugation | 4500 rpm pendant 45 mins, caractérisation du surnageant |
| Caractérisation | MEB, TEM |

TABLE 4.4: Condition de la première série de traitement.

L'observation au TEM du sédiment centrifugé n'a pas fourni de résultat intéressant. Par contre, l'observation du surnageant a démontré la présence de petites particules (figure 4.6). Leur caractérisation par diffraction n'a pas été possible car la taille de ces particules était trop petite.

Nous avons donc décidé d'augmenter la taille initiale des particules passant de 1 μm à 20 μm (Sigma-Aldrich, N°282863, image SEM montrée dans la figure 4.1). Pour éviter le phénomène de colmatage, on a alors utilisé le réacteur MM 7 [98] qui possède un gap plus grand au niveau du rétrécissement. Par ailleurs, le système de régulation et d'automatisation du passage du fluide à travers le microsystème étant alors réalisé, on a pu procéder à un nombre de passages plus conséquent, et faire varier la durée du traitement. On a également diminué la vitesse de centrifugation pour conserver dans le surnageant des objets plus gros attendus.

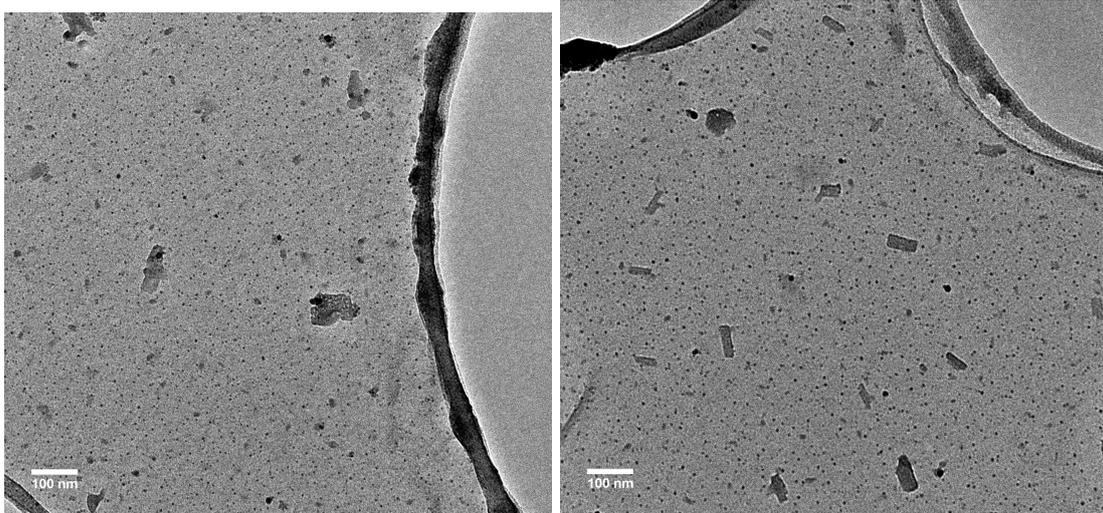


FIGURE 4.6: Observation TEM de l'échantillon au terme du premier traitement.

4.2.3 Durée de traitement

Les conditions du deuxième essai (échantillon 5b avec une concentration initiale de 10 g/L) sont résumées dans le tableau 4.5.

| | |
|--|--|
| Graphite type | Sigma Aldrich |
| Concentration | 10 g/L graphite + 0,2 g/L SC |
| Taille moyenne de particules | 20 μm |
| Longueur du canal | 4 cm |
| Hauteur du canal | 371 μm |
| Hauteur du gap | 132 μm |
| ΔP | 5 bars |
| Débit | 10,2 L/h |
| Vitesse moyenne dans le canal | 9,5 m/s |
| Nombre de cavitation | 0,43 |
| Nombre de passages | 760 et 1600 |
| Temps de présence effective des particules dans le canal | 3,2 s (5b1) et 6,7 s (5b2) |
| Centrifugation | 1500 rpm pendant 45 mins, caractérisation du surnageant (5b1-1 et 5b2-1) |
| Caractérisation | MEB, TEM |

TABLE 4.5: Condition de la deuxième série de traitement.

Les observations du surnageant au TEM ont laissé clairement voir des objets de dimension latérale supérieure à 1 μm , et leur diffraction a confirmé la nature cristalline de ces feuillets amincis (figure

4.7). Le nombre de passages au cours du traitement ne semble pas influencer la taille latérale de ces objets. Mais il est difficile d'établir un bilan quantitatif d'un taux de production de ces feuillets en fonction du nombre de passages.

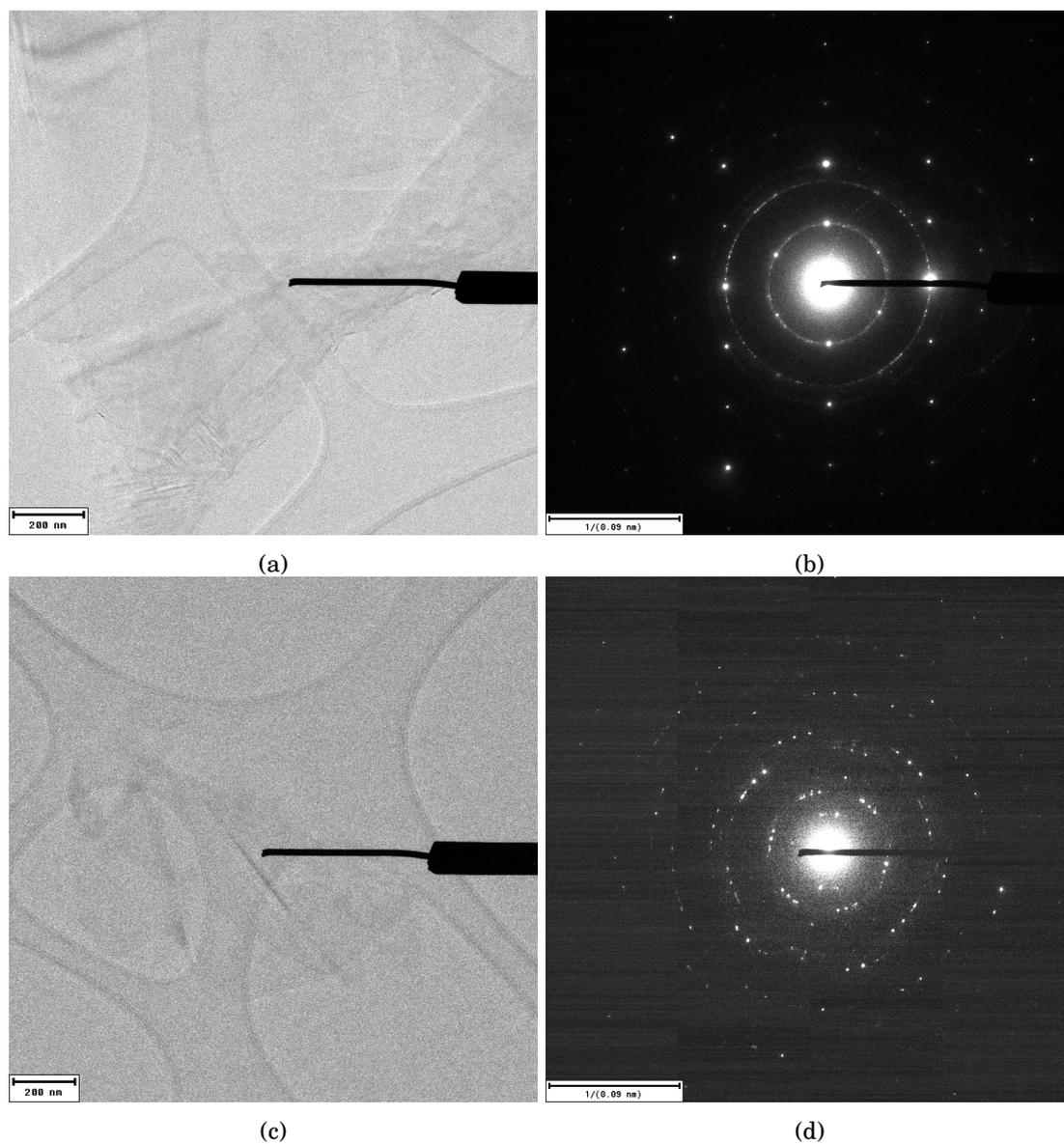


FIGURE 4.7: (a) TEM et (b) diffraction de l'échantillon 5b1-1 (surnageant après 760 passages) ; (c) TEM et (d) diffraction de l'échantillon 5b2-1 (surnageant après 1600 passages).

Pour poursuivre l'élimination des agrégats, on a imposé à la solution 5b2-1 une centrifugation supplémentaire à 2000 *rpm* pendant 45 *mins* (5b2-2). Les observations TEM sont séduisantes (figure 4.8) mais restent à elles seules insuffisantes pour tirer une conclusion sur l'efficacité absolue du procédé. En effet, nous avons effectué également des observations à partir de la solution initiale non traitée, ayant subi le même protocole de centrifugation de 1500 *rpm* pendant 45 *mins*. Des objets micrométriques sont également présents, même si quantitativement et qualitativement beaucoup moins nombreux (figure 4.9).

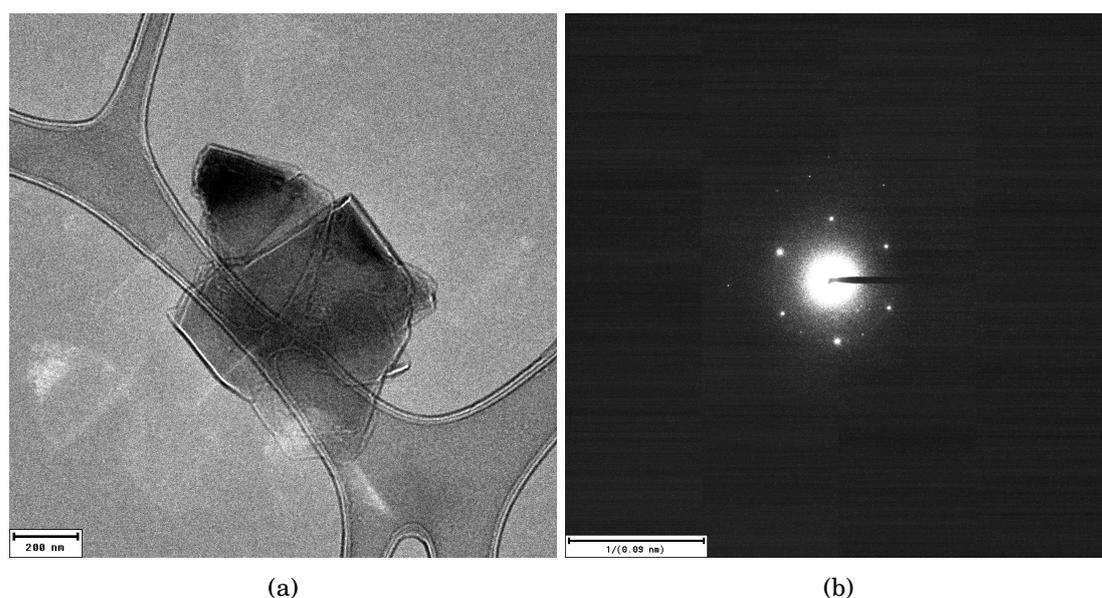


FIGURE 4.8: (a) Observation TEM et (b) diffraction de l'échantillon 5b2-2 (solution après 1600 passages, surnageant de deux centrifugations).

Cette campagne d'essais a confirmé que l'utilisation de particules de 20 μm fournissait, après traitement et centrifugation, des produits exfoliés de plusieurs centaines de nanomètres de côté. L'absence d'objets de plus grande taille peut s'expliquer par une destruction des feuillets exfoliés brisés par la violence de la cavitation.

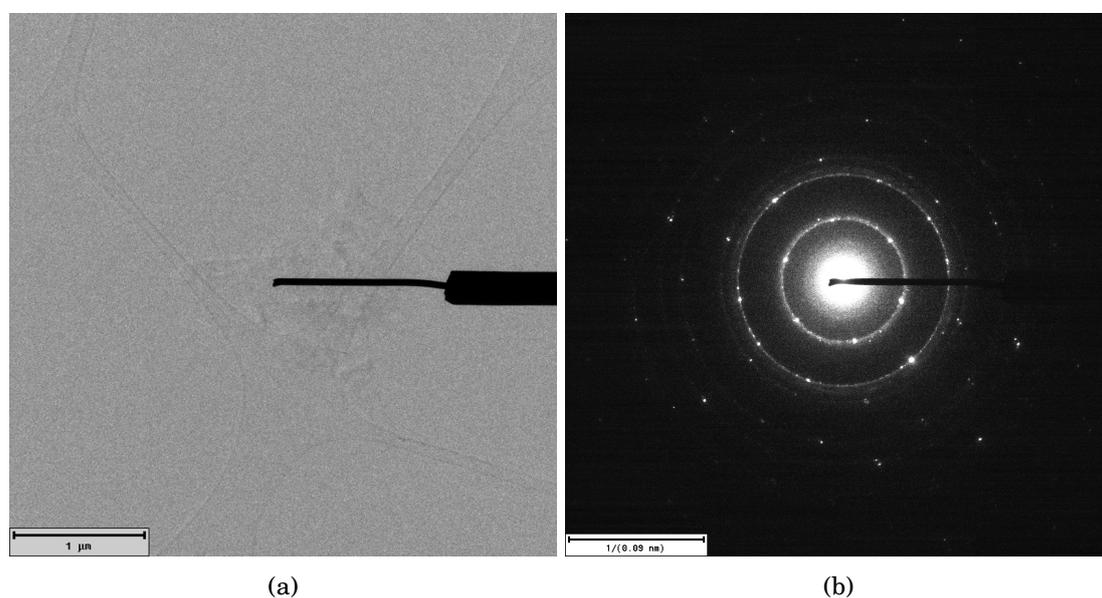


FIGURE 4.9: (a) Observation TEM et (b) diffraction de la solution initiale (surnageant de la centrifugation de 1500 rpm pendant 45 mins).

La campagne d'essais suivante, présentée ci-dessous (tableau 4.6), s'est déroulée en fixant pour le microsystème la différence de pression à 4 bars, ce qui correspond pour le réacteur au régime d'écoulement le plus faiblement cavitant et donc le moins violent. Nous avons également considéré une durée de traitement plus long.

| | |
|---|---|
| Graphite type | Sigma Aldrich |
| Concentration | 10 g/L graphite + 0,2 g/L SC |
| Taille moyenne de particules | 20 μm |
| Longueur du canal | 4 cm |
| Hauteur du canal | 371 μm |
| Hauteur du gap | 132 μm |
| ΔP | 4 bars |
| Débit | 9,3 L/h |
| Vitesse moyenne dans le canal | 8,6 m/s |
| Nombre de cavitation | 0,52 |
| Nombre de passages | 2064, 3486, 4351 et 5772 |
| Temps de présence effectif des particules dans le canal | 9 s, 16 s, 20 s et 25 s |
| Centrifugation | 2000 rpm pendant 1 h, caractérisation du surnageant |
| Caractérisation | MEB, TEM |

TABLE 4.6: Conditions de la troisième série de traitement.

Outre le lot initial (référéncé 4c0 avec une concentration initiale de 10 g/L), les quatre lots traités 4cX (X=1,...4) ont subi respectivement 2064, 3486, 4351 et 5772 passages correspondant à un temps de présence effectif de traitement de 9 s (4c1), 16 s (4c2), 20 s (4c3) et 25 s (4c4).

Les observations MEB des solutions brutes avant et après traitement sont résumées sur les figures 4.10.

Qualitativement, on ne voit pas beaucoup de différence franche entre les solutions 4c1 et 4c4. On a alors comparé quantitativement le changement de taille moyenne des particules observée sur les clichés MEB entre la solution initiale 4c0 et la solution 4c1. L'histogramme de la figure 4.11 est la première démonstration quantitative de l'effet du traitement. L'analyse a été faite par le logiciel Image J en sélectionnant manuellement les particules individuelles dans les images MEB obtenues.

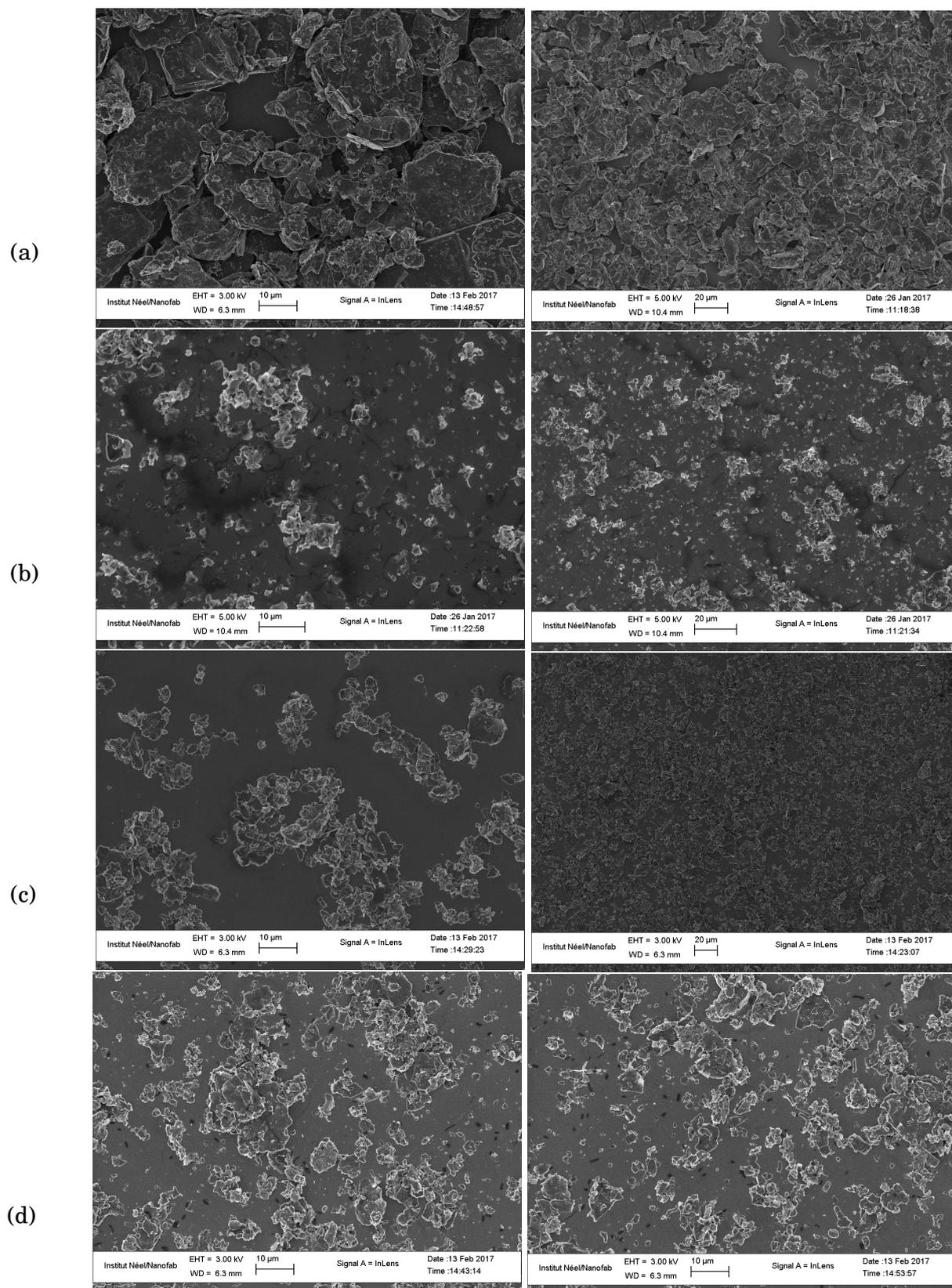


FIGURE 4.10: Observation MEB de la (a) solution initiale 4c0 ; (b) solution 4c1. Les effets du traitement (9 s de traitement) sont qualitativement perceptibles ; (c) solution 4c2 (16 s de traitement) ; (d) solution 4c3 (20 s de traitement) (gauche) ; solution 4c4 (26 s de traitement) (droite).

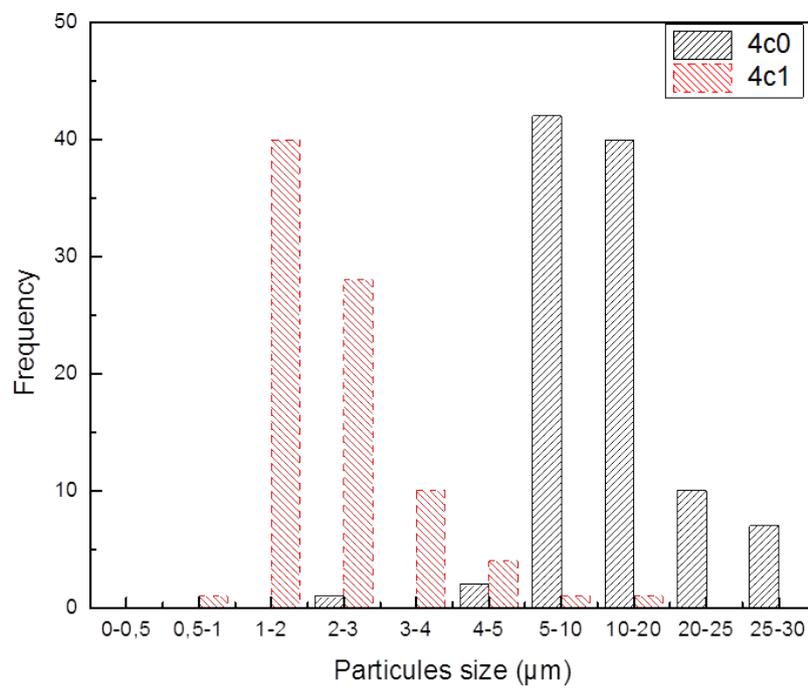


FIGURE 4.11: *Histogramme démontrant l'effet du traitement sur la taille moyenne des particules présentes dans la suspension*

4.2.4 Centrifugation d'objets bi-dimensionnels

La taille moyenne des particules a donc diminué après le traitement. La centrifugation permet ensuite de séparer des objets de différentes tailles. Nous avons suivi l'estimation montrée dans la partie l'état de l'art. Malgré ce calcul, comment choisir les paramètres afin de séparer les monocouches ou multicouches de graphène reste toujours un challenge.

Le protocole de centrifugation pour la solution 4c a été : 1 h à 2000 rpm ($\approx 380 g$), puis sélection du surnageant (noté \rightarrow 4cx-1) dans lequel les particules les plus grosses ont été écartées (figure 1.15). Une seconde étape a aussi été effectuée sur des lots 4cX-1 : 1 h à 3000 rpm ($\approx 855 g$) : la sélection du surnageant est notée \rightarrow 4cX-2, celle du sédiment résiduel \rightarrow 4cX-3 (ici on a dilué avec le même volume de l'eau/SC (0,2 g/L)). Le surnageant issu de la première centrifugation et puis le sédiment issu de deuxième centrifugation permettent de sélectionner les tailles de particules entre les deux courbes de la figure 1.15. Ainsi, ces deux étapes de centrifugation permettent de récupérer un sédiment qui est concentré et que l'on peut diluer pour les caractérisations suivantes.

Les effets du traitement sont visibles sur la figure 4.12(a) où de grandes quantités de feuillets exfoliés sont présentes et enrobées de surfactant. Cette quantité diminue dans le surnageant extrait d'une seconde centrifugation (figure 4.12(b)).

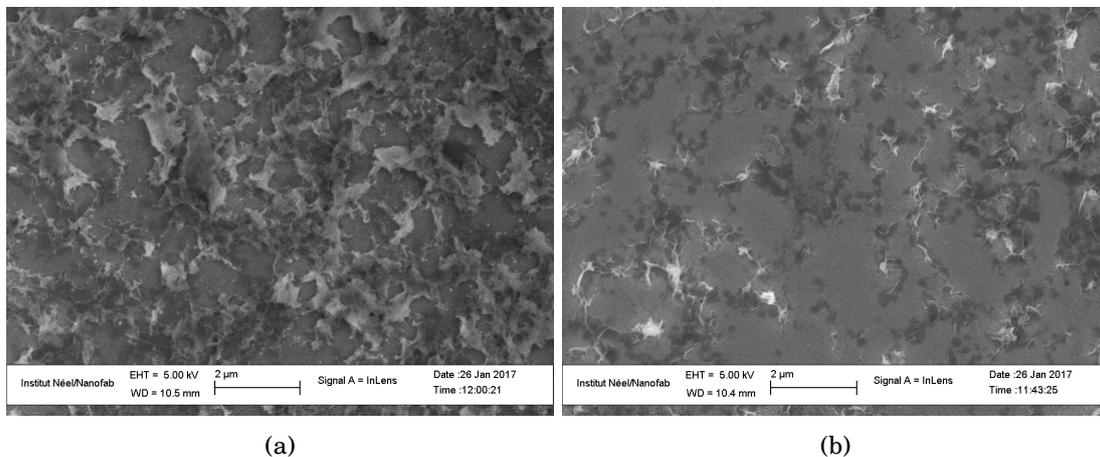


FIGURE 4.12: (a) Surnageant après une première centrifugation à 2000 rpm pendant 1h (4c1-1); (b) Surnageant extrait de 4c1-1 après une deuxième centrifugation à 3000 rpm pendant 1h (4c1-2).

On a pu observer des petites particules avec le TEM (figure 4.13) et l'AFM (figure 4.14). On a constaté que la mesure d'AFM était plus au moins aléatoire. Bien que l'on ait pris beaucoup de temps pour chercher les particules fines, nous n'avons pas vu beaucoup de choses intéressantes.

Travailler en régime faiblement cavitant n'a pas démontré la présence de feuillets aux larges di-

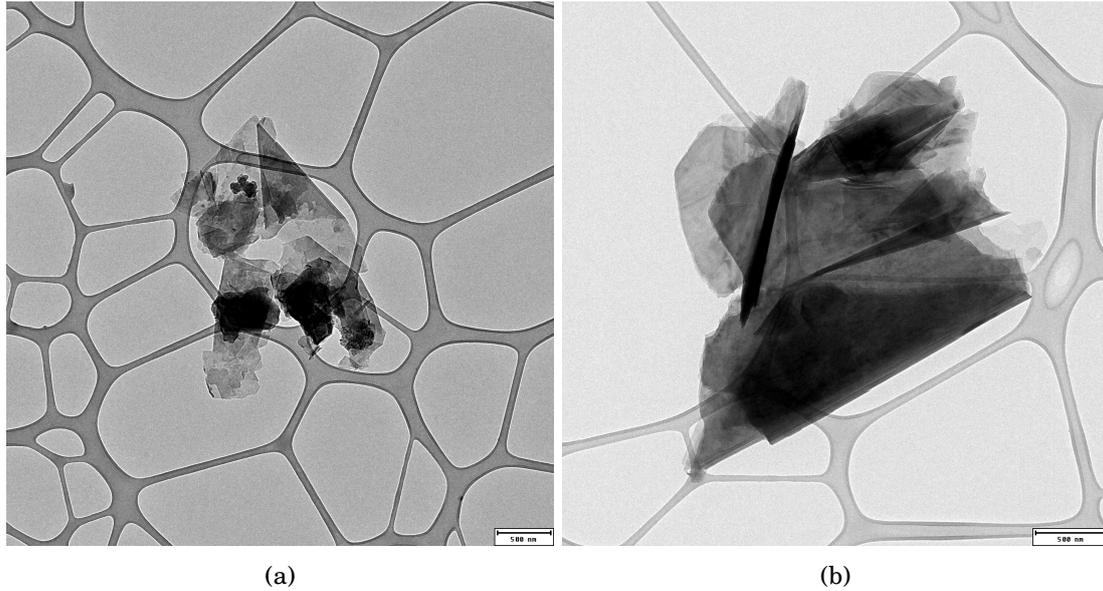


FIGURE 4.13: Observation TEM de la solution (a) 4d3-3 ; (b) 4d4-3.

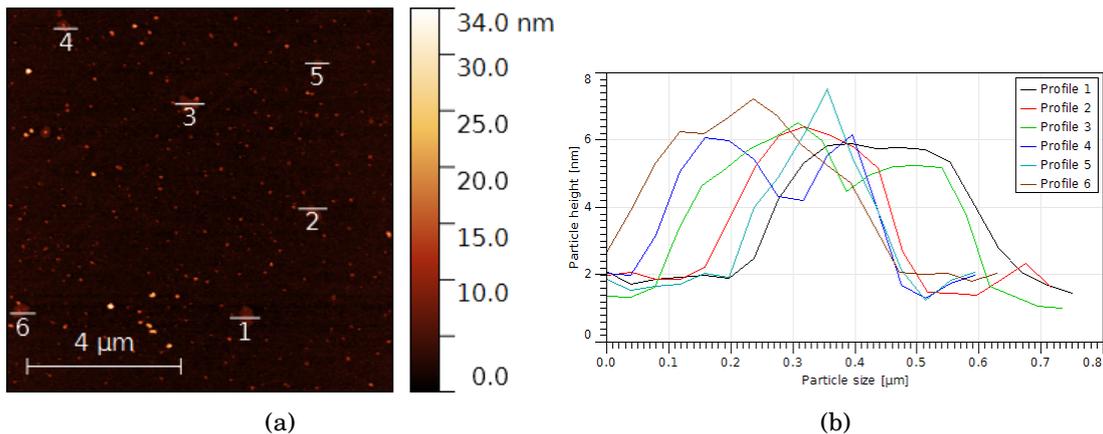


FIGURE 4.14: Image AFM de la solution (a) 4d3-3 ; (b) 4d4-3.

mensions latérales. Mais le procédé agit sur la solution comme l'ont démontré les clichés MEB de la figure 4.12. Le protocole de centrifugation en deux étapes retenu (2000 *rpm*, sélection du surnageant, puis 3000 *rpm* et étude du sédiment) permet de retenir les profils de particules recherchés avec une concentration suffisante pour les études AFM. Les tests suivants ont considéré un procédé où désormais l'intensité de la cavitation est augmentée ($\Delta P = 10 \text{ bars}$).

4.2.5 Intensité de la cavitation

Le procédé est présenté dans le tableau 4.7. On a analysé un échantillon qui a subi 1590 passages (soit 4,5 s), la solution obtenue est nommée '10d1' (concentration initiale de 10 *g/L*).

| | |
|---|--|
| Graphite type | Sigma Aldrich |
| Concentration | 10 g/L graphite + 0,2 g/L SC |
| Taille moyenne de particules | 20 μm |
| Longueur du canal | 4 cm |
| Hauteur du canal | 371 μm |
| Hauteur du gap | 132 μm |
| ΔP | 10 bars |
| Débit | 15,6 L/h |
| Vitesse moyenne dans le canal | 14,4 m/s |
| Nombre de cavitation | 0,19 |
| Nombre de passages | 1590 |
| Temps de présence effectif des particules dans le canal | 4,5 s |
| Centrifugation | 2000 rpm pendant 1 h, prélever le surnageant et puis 3000 rpm pendant 1 h, caractériser le sédiment qui dilue 2 fois avec la solution eau/SC de 0,2 g/L (10d1-3) |
| Caractérisation | MEB, TEM |

TABLE 4.7: Condition de quatrième série de traitement.

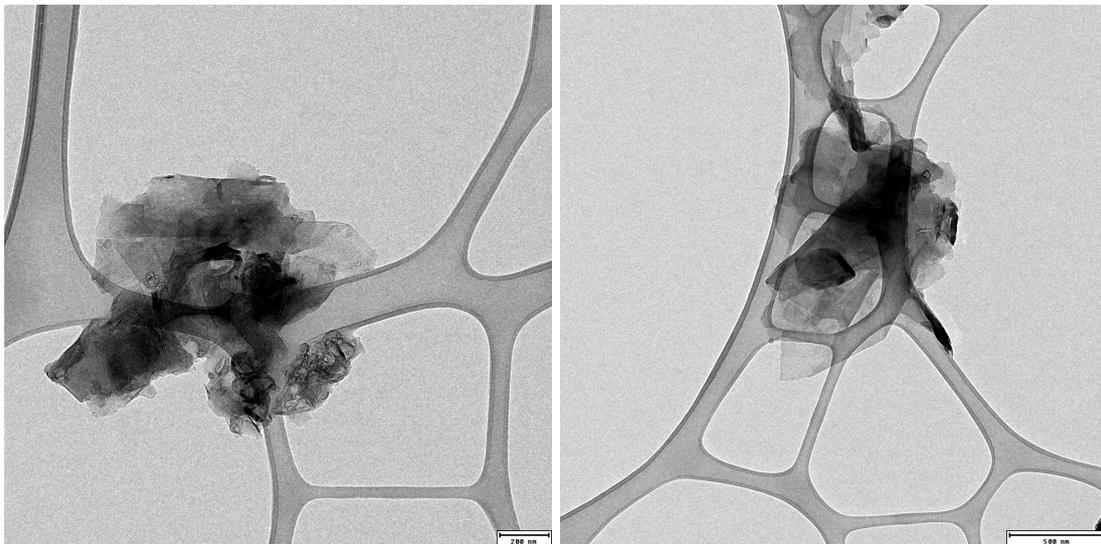


FIGURE 4.15: Observation TEM de la solution 10d1-3.

Après avoir consacré beaucoup de temps sur la caractérisation sous AFM (aucun ensemble de petites particules détecté), et TEM (figure 4.15), nous n'avons toujours pas eu de résultat exceptionnel par

rapport aux échantillons précédents. La quantité de particules fines obtenues après traitement était un grand challenge afin de bien caractériser notre solution. Nous avons ensuite pensé à augmenter la concentration de graphite. Comme nous ne savions pas si la concentration élevée risquait de boucher notre réacteur, on a tenté d'utiliser une concentration de 50 g/L. En contrôlant les solutions obtenues, nous avons finalement observé beaucoup de particules fines à l'AFM. Les images sous TEM ont montré beaucoup de petites particules fines également. Après ces différents essais préliminaires, nous avons donc gardé une concentration initiale de 50 g/L afin de démarrer nos vraies études concernant l'exfoliation. Nous allons détailler ces expériences ainsi que les caractérisations dans le paragraphe suivant.

4.3 Exfoliation en régime cavitant

4.3.1 Conditions expérimentales retenues

Nous rappelons dans le tableau 4.8 les caractéristiques des réacteurs ainsi que les conditions expérimentales que nous avons utilisées afin d'exfolier le graphite en régime cavitant.

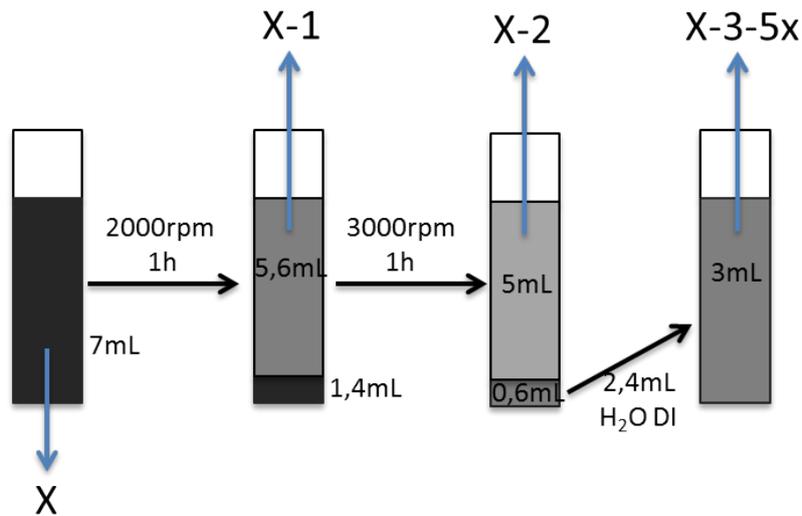
| | | |
|--|-----------------------------|-------|
| Graphite type | Sigma Aldrich (20 μm) | |
| Concentration | 50 g/L graphite + 1 g/L SC | |
| Réacteur | MM 7 | MM 10 |
| Longueur du canal (cm) | 4 | |
| Largeur du canal (μm) | 809 | 806 |
| Largeur du cap (μm) | 1010 | |
| Hauteur du canal (μm) | 371 | 377 |
| Hauteur du gap (μm) | 132 | 125 |
| ΔP (bar) | 10 | |
| Débit (L/h) | 15,6 | 14,6 |
| Vitesse moyenne dans le canal (m/s) | 14,4 | 13,3 |
| Vitesse moyenne au niveau du gap (m/s) | 32,6 | 32,2 |
| Nombre de cavitation | 0,19 | 0,19 |

TABLE 4.8: Condition générale d'exfoliation en cavitant.

Nous avons utilisé le réacteur MM 7 pour nos premières expériences, mais ce réacteur a été cassé après plusieurs essais ; nous avons ensuite effectué nos expériences avec le réacteur MM 10. La géométrie et la performance de la cavitation de ces deux réacteurs sont similaires. Dans les analyses suivantes, nous fusionnons les résultats de ces deux réacteurs pour les analyser ensemble.

Nous avons conservé le protocole de centrifugation que nous avons identifié dans la partie d'évolution des expériences (figure 4.16). Dans notre expérience, après chaque traitement, nous avons disposé dans la centrifugeuse deux tubes contenant chacun 7 mL de solution. La solution a été centrifugée à 2000 rpm pendant 1 h ; 5,6 mL de surnageant (nommé X-1) a été ensuite centrifugé à 3000 rpm pendant 1 h ; 5 mL de surnageant (X-2) et 0,6 mL de sédiment (X-3) étaient récupérés pour les analyses à venir.

Nous avons effectué au total de 5 essais d'exfoliation en régime cavitant sous une différence de pression de 10 bar. Différents échantillons ont été prélevés après différents temps effectifs de

FIGURE 4.16: *Processus de centrifugation.*

traitement. Nous avons précisé ces échantillons dans le tableau 4.9, nous avons marqué également dans ce tableau les méthodes de caractérisations appliquées à chaque échantillon.

Mises à part les observations faites avec un appareil photographique et certaines observations MEB, toutes les autres caractérisations ont été réalisées sur des échantillons après la centrifugation. Nous avons dilué les échantillons avec de l'eau dé-ionisée pour les mesures UV-Visible quand la solution avait une absorbance trop élevée.

Pour chaque essai nous avons pu sélectionner un échantillon ayant subi un temps de traitement effectif fixé (5,7 s). Cette durée de référence a été inspirée par les premiers résultats positifs obtenus avec l'échantillon 10A1. Dans les parties suivantes, nous allons d'abord présenter et comparer des observations et des mesures faites avec la même durée de traitement ; nous allons ensuite analyser rapidement l'influence de la durée de traitement.

4.3.2 Résultats pour une même durée de traitement

Analyse de stabilisation

La figure 4.17(a) montre 8 mL de suspension initiale (50 g/L) homogène. La figure 4.17(b) montre la même solution sédimentée 4 jours plus tard. La figure 4.17(c) montre la solution 10H1 brute juste après le traitement. Nous avons constaté que 131 jours plus tard (figure 4.17(d)), cette solution n'avait pas sédimenté.

| | MM 7 | | | | MM 10 |
|-------------------------|-----------------------|------------------------------|----------|------|---|
| Échantillon | 10A1 | 10B3 | 10C1 | 10D1 | 10H1 |
| Nombre de passages | 2040 | 2016 | 2016 | 1974 | 2004 |
| Durée de traitement (s) | 5,7 | 5,6 | 5,6 | 5,5 | 6,0 |
| Caractérisation | MEB, TEM, UV-Vis, AFM | MEB, TEM, UV-Vis, AFM, Raman | MEB, TEM | TEM | Photo de stabilisation, MEB, TEM, UV-Vis, AFM |
| Échantillon | 10B1 | 10B2 | 10B3 | 10B4 | |
| Nombre de passages | 874 | 1440 | 2016 | 2556 | |
| Durée de traitement (s) | 2,4 | 4,0 | 5,6 | 7,1 | |

TABLE 4.9: Échantillons prélevés pour chaque essais, la durée indique le temps effectif de traitement de chaque particule avec le nombre de passages correspondants, les caractérisations indiquent les caractérisations utilisées pour chaque échantillon.

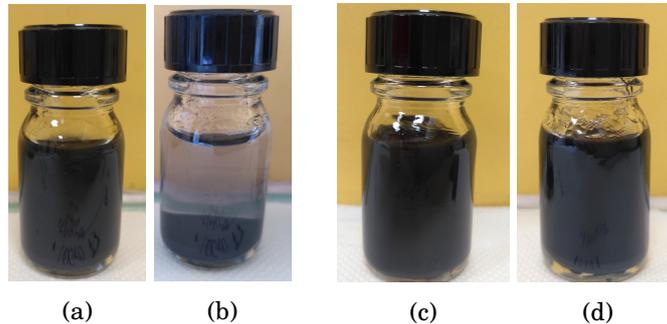


FIGURE 4.17: (a) Solution initiale après la préparation ; (b) Solution initiale 4 jours après la préparation ; (c) Solution 10H1 après le traitement ; (d) Solution 10H1 131 jours après le traitement.

Observations MEB

L'échantillon initial 10X0, les échantillons 10XX prélevés juste après le traitement et 10XX-3 après la centrifugation ont été observés sous MEB.

La figure 4.18 montre que le traitement a éclaté les particules de la solution initiale 10H0. Les particules individuelles de 20 μm présentes initialement ont disparu de la figure 4.18(b). Après les étapes de centrifugation (figure 4.18(c)) censées éliminer les particules de taille supérieure à 5 μm ,

on observe un ensemble homogène de petites particules.

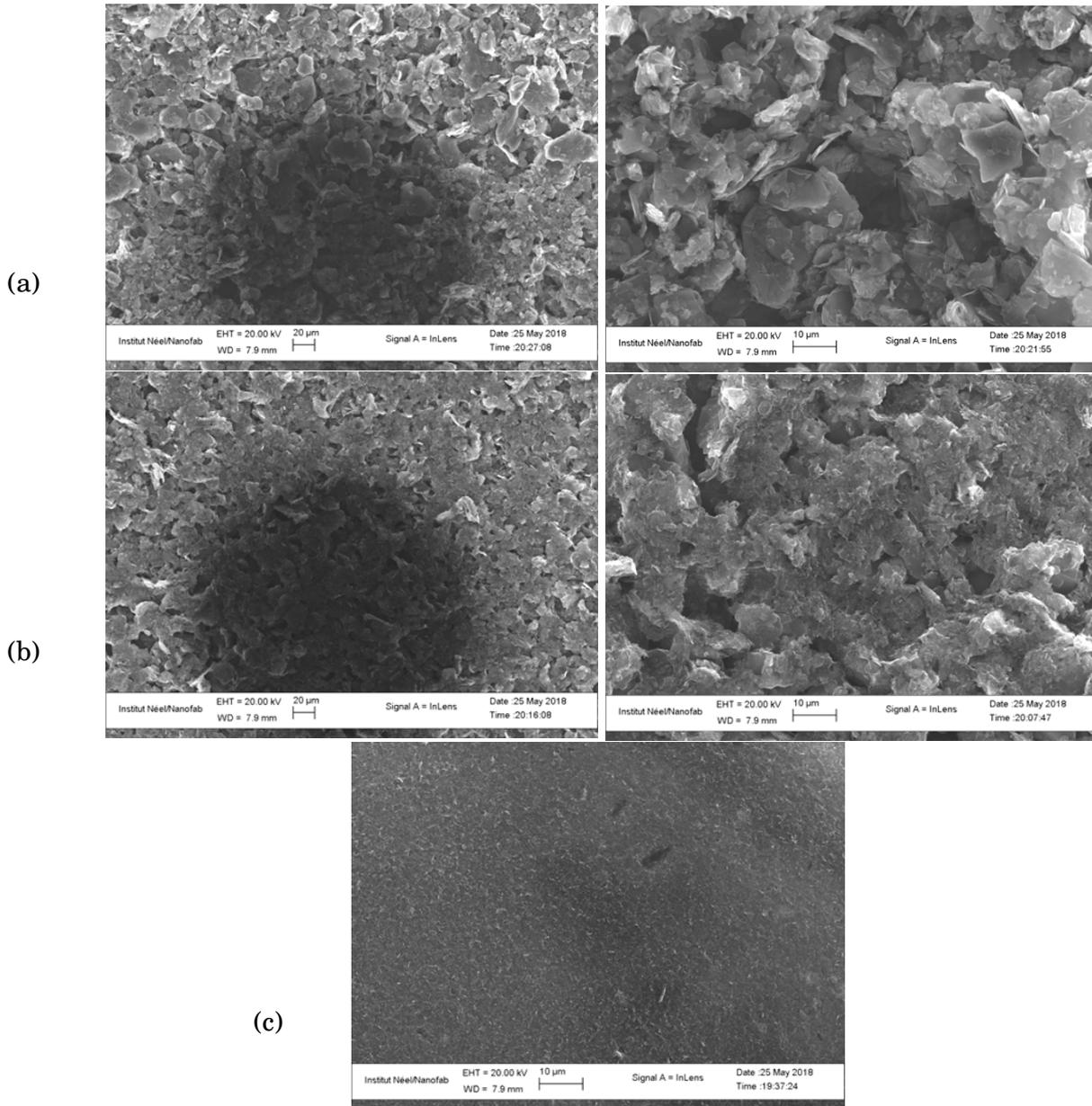


FIGURE 4.18: *Image MEB de (a) suspension de la solution initiale 10H0 ; (b) suspension après le traitement 10H1 ; (c) suspension de 10H1 après la centrifugation.*

En diminuant l'échelle d'observation, on voit que des particules de taille $\approx 1 \mu m$ sont aussi présentes dans la solution initiale 10H0 (figure 4.19(a)). mais leur concentration initiale est beaucoup moins importante que dans la solution traitée, comme le montrent les figures 4.19(b) (10H1) et les figures 4.19(c) (10H1-3). Après la centrifugation, les particules de taille $< 1 \mu m$ se concentrent, elles ont l'air beaucoup plus fines en épaisseur ($< 200 nm$) (figure 4.19(c)). Les particules sont plates, des bords se sont roulés. Les zones blanches sur les bords sont peut-être liées à la présence de surfactant, ou même aux défauts de bord des particules. La centrifugation permet de récupérer beaucoup de petites

particules (taille $1 \mu\text{m}$, épaisseur <math>< 200 \text{ nm}</math>) avec une homogénéité très élevée.

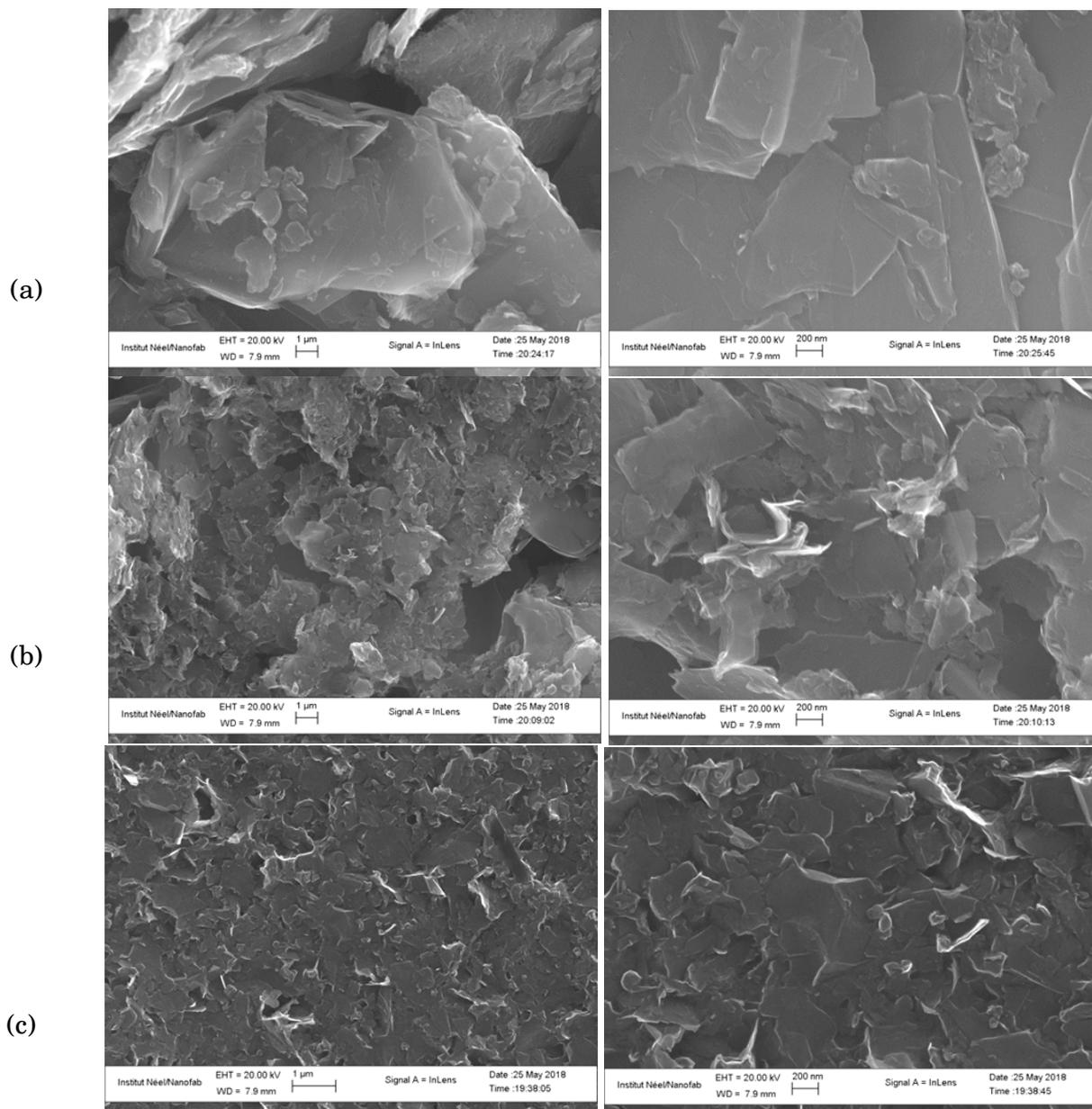


FIGURE 4.19: Image MEB de (a) suspension de la solution initiale 10H0 ; (b) suspension après le traitement 10H1 ; (c) suspension de 10H1 après la centrifugation.

Mesure UV-Visible

Afin de pouvoir mesurer l'absorbance avec la spectroscopie UV-Visible, nous avons dilué chaque suspension avec de l'eau dé-ionisée à différents niveaux de dilution. L'absorbance a été mesurée à la longueur d'onde à 660 nm.

Le coefficient d'extinction α n'a pas été déterminé dans nos travaux. Afin d'estimer la concentration de chaque suspension, nous avons utilisé le coefficient qui a été présenté par les autres équipes. Nous rappelons dans le tableau 4.10 quelques valeurs de coefficient d'extinction extraites des références que nous avons mentionnées dans le chapitre 1.

| C_G (g/L) | C_{SC} (g/L) | α (L/g/m) | Référence |
|----------------|-------------------|---------------------|-----------|
| 5 | 0,1 | 1458 | [44] |
| 5 | 0,1 | 6600 | [26] |
| 50 | 5 | 3778 | [40] |

TABLE 4.10: Valeurs de coefficient d'extinction publiées par les autres équipes. C_G représente la concentration de graphite initiale, C_{SC} représente la concentration de surfactant Sodium Cholate (SC) qu'ils ont utilisée dans l'article.

La concentration de graphite initiale et de surfactant pourrait influencer la valeur α . Mais pour la même solution initiale, l'équipe de Wang et l'équipe de Coleman ont donné une valeur de 1458 L/g/m [44] et 6600 L/g/m [26] respectivement. Pour une concentration de graphite initiale plus élevée (50 g/L) mais une concentration de surfactant SC plus élevée également (5 g/L), l'équipe de Coleman a eu $\alpha = 3778$ L/g/m. Nos essais ont eu une concentration de graphite initiale de 50 g/L et de 1 g/L pour le surfactant SC. Nous avons donc estimé nos concentrations de suspension avec deux valeurs extrêmes de $\alpha_{max} = 6600$ et $\alpha_{min} = 1458$ L/g/m, qui représentent la concentration estimée minimum C_{min} et maximum C_{max} respectivement. Nous rappelons que le calcul de concentration suit la relation Beer-Lambert 1.17 du chapitre 1.

Nous avons mesuré l'absorbance de chaque solution après la centrifugation. Afin de vérifier que les particules présentes étaient la conséquence du traitement, deux solutions initiales 10A0 et 10B0 ont également subi la même centrifugation, leur absorbance est montrée dans le tableau 4.11. La concentration initiale de la solution était 50 g/L, après la centrifugation, la concentration estimée était juste 0,006 g/L, soit 0,06 g/L avant dilution.

Les solutions après 5,7 s de traitement effectif (ex, 10B3-3, 10C1-3, 10D1-3...) ont été mesurées, le tableau 4.12 montre l'absorbance des solutions ainsi que la C_{min} et C_{max} estimées. La solution

| | | |
|---------------------------|----------------|----------------|
| Solution | 10A0-3 -10x | 10B0-3 -10x |
| Absorbance | 0,083 | 0,074 |
| $C_{min} \times 10$ (g/L) | 0,01 | 0,01 |
| $C_{max} \times 10$ (g/L) | 0,06 | 0,05 |

TABLE 4.11: *Mesure UV-Vis de solutions initiales centrifugées et diluées 10 fois.*

10B3-3-125x était 5 fois plus diluée que la solution 10B3-3-25x, l'absorbance de 10B3-3-125x est environ 5 fois plus petite que celle de 10B3-3-25x, l'absorbance de la solution 10D1-3-125x est environ 5 fois plus petite que celle de 10D1-3-25x. Il est montré que la mesure sur l'absorbance est fiable. Les solutions 10B3-3-125x, 10C1-3 -125x et 10D1-3 -125x ont toutes subi le même traitement. Il en est de même pour les solutions 10B3-3-25x et 10D1-3-25x. Les mesures d'absorbance sont cohérentes entre elles et présentent une bonne reproductibilité. On en déduit que l'exfoliation de graphite dans ces conditions microfluidiques permet d'obtenir une concentration de produits exfoliés $0,6 < C < 3,7$ g/L (tableau 4.13).

| | | | | | | |
|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| Solution | 10B3-3 -125x | 10B3-3 -25x | 10C1-3 -125x | 10D1-3 -125x | 10D1-3 -25x | 10H1-3 -100x |
| Absorbance | 0,428 | 2,069 | 0,298 | 0,378 | 1,96 | 0,399 |
| C_{min} (g/L) | 0,006 | 0,031 | 0,004 | 0,006 | 0,030 | 0,006 |
| C_{max} (g/L) | 0,029 | 0,142 | 0,019 | 0,026 | 0,134 | 0,027 |

TABLE 4.12: *Mesure UV-Visible de différentes solutions avec différentes dilutions.*

| | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| Solution | 10B3-3 | 10C1-3 | 10D1-3 | 10H1-3 |
| C_{min} (g/L) | 0,81 | 0,56 | 0,72 | 0,61 |
| C_{max} (g/L) | 3,67 | 2,55 | 3,24 | 2,74 |

TABLE 4.13: *Concentrations estimées sur différentes solutions après 5,7 s de traitement effectif.*

Observation TEM

Les observations TEM sont faites sur les échantillons après centrifugation. Nous avons choisi de déposer les gouttes sur des substrats continus pour éviter de perdre des particules. Deux illustrations sont présentées sur la figure 4.20 pour la solution 10D1-3-25x.

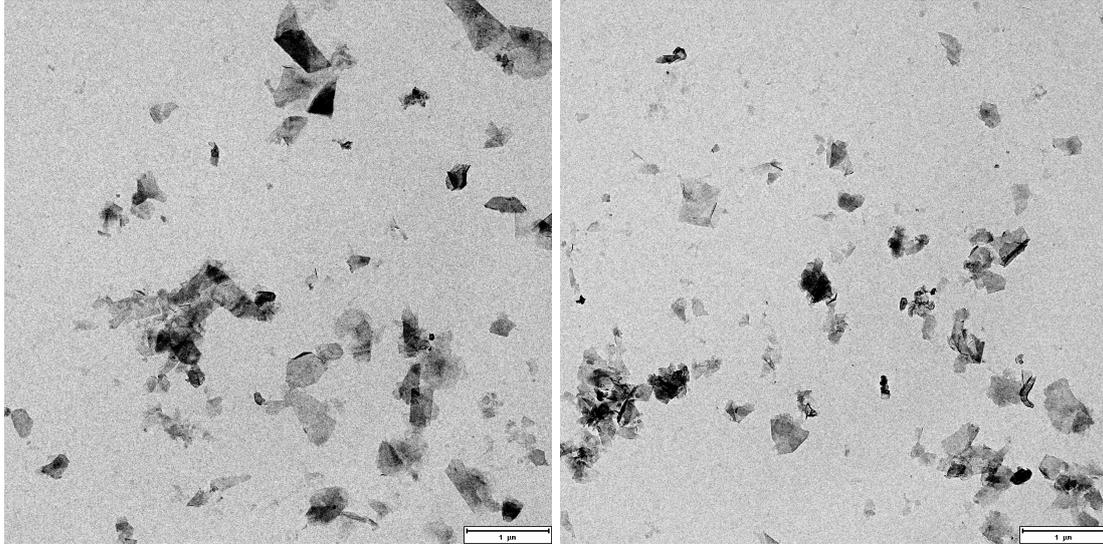
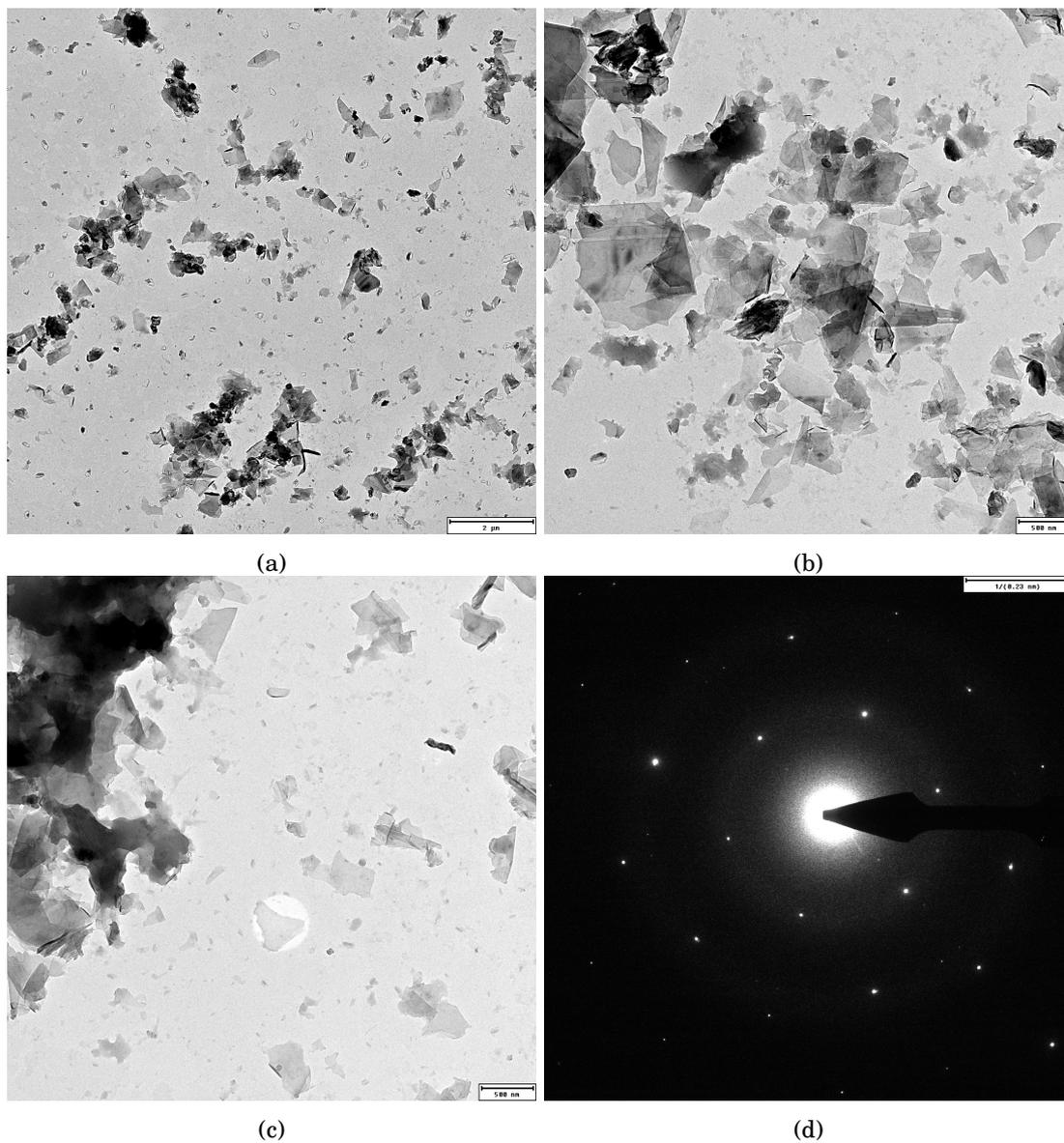


FIGURE 4.20: *Images TEM de la suspension 10D1-3-25x.*

Nous avons ensuite observé une solution plus concentrée avec l'échantillon 10H1-3-5x (figure 4.21). Même si des grandes particules sont présentes, il y a une très forte concentration de feuillets. La diffraction de ces petites particules indique qu'elles ont une épaisseur fine, peut-être mono-couche.

Un histogramme basé sur les photos de TEM sur 150 particules isolées est montré dans la figure 4.21(c). Comme on peut voir sur l'histogramme, la taille des particules est entre 150-350 *nm*, la majorité de particules a une taille de 150-200 *nm*.

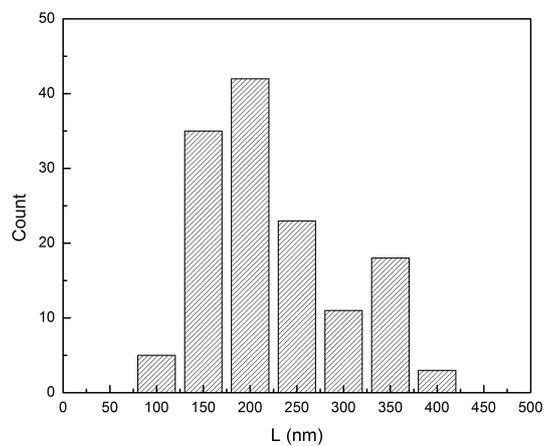


(a)

(b)

(c)

(d)



(e)

FIGURE 4.21: (a,b) Image TEM de suspension de la solution 10H1-3-5x ; (c,d) Diffraction des particules sur le point blanc indiqué ; (e) Histogramme sur la taille de particules isolées.

Mesure AFM

Les mesures AFM permettent de mesurer l'épaisseur des feuillets et de déterminer le nombre de couches atomiques. Les particules n'étant pas distinguables optiquement, le choix de la zone scannée est assez aléatoire. L'absence de feuillets dans une zone scannée ne peut pas permettre de conclure sur l'inefficacité du procédé. Par contre, l'observation de feuillets est un élément positif, complémentaire des mesures UV-Visible, MEB et TEM.

Les mesures AFM ont été faites principalement avec les échantillons 10B3-3-125x et 10H1-3-100x. Deux exemples d'image AFM sur l'échantillon 10B3-3-125x sont montrées dans la figure 4.22. On peut voir qu'une grande quantité de particules est dispersée de façon homogène. Des particules sont collées les unes à côté des autres mais elles ne se superposent pas, grâce au surfactant qui a également empêché leur ré-agglomération après l'exfoliation.

Le profil des épaisseurs a été tracé en deux endroits différents. L'apparente rugosité est due au surfactant qui enrobe les particules et recouvre le substrat. Une analyse exacte de la hauteur des particules doit prendre en compte la présence du surfactant. A partir de mesures faites sur le substrat et à partir de leur variation, il nous a été possible d'estimer l'épaisseur résiduelle du surfactant sur le substrat. L'épaisseur du surfactant est d'environ $0,32 \text{ nm} \pm 0,10 \text{ nm}$. Ensuite, nous avons fait un histogramme à partir de deux cartes sur la figure 4.22(a)². On observe ainsi que la distance moyenne entre le sommet des feuillets et le sommet du surfactant brut sur le substrat est de $0,72 \text{ nm} \pm 0,20 \text{ nm}$. Cette valeur intègre l'épaisseur du surfactant qui enrobe les particules. Les valeurs sont compatibles avec la présence de mono-couches de graphène. Les histogrammes démontrent également la très bonne homogénéité de l'épaisseur des particules dispersées.

2. Pour les histogrammes, l'origine de la hauteur a été au point le plus bas ; ainsi, une inclinaison légère du substrat peut induire une dérive de la mesure dont la valeur absolue n'est pas significative.

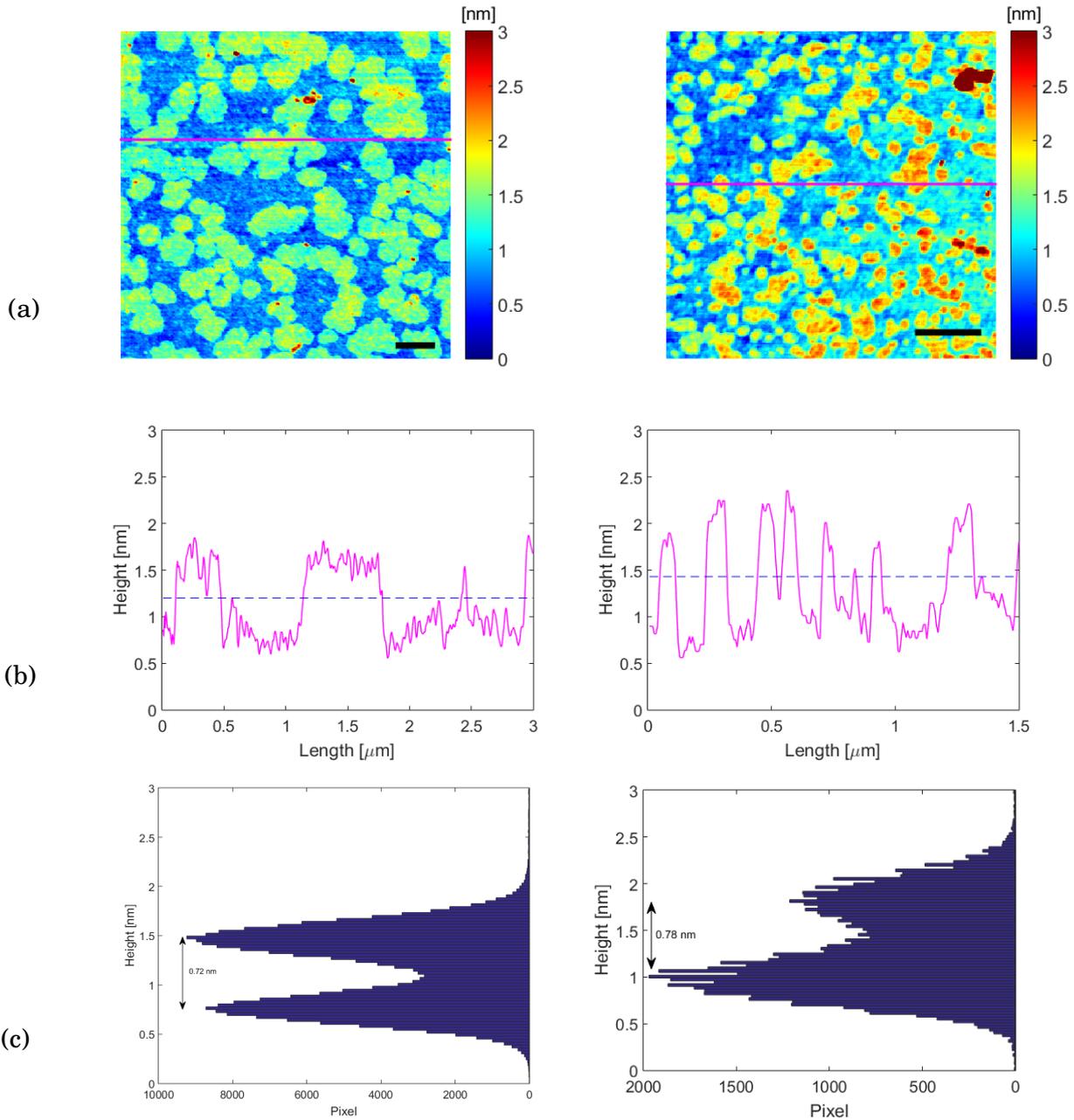


FIGURE 4.22: (a) Image AFM brute sur l'échantillon 10B3-3-125x ; (b) Épaisseur sur la ligne tracée sur l'image au-dessus ; (c) Histogramme en pixel en fonction de l'épaisseur sur l'image AFM (a). L'échelle dans (a) est 300 nm ; - - - séparation l'épaisseur de surfactant et les particules.

Des particules plus épaisses sont également présentes dans le produit exfolié. Un exemple en est donné sur la figure 4.23, obtenue à partir de l'échantillon 10H1-3-100x. Les formes de particules dans ces images AFM correspondent bien à l'observation TEM. Des petites particules de taille environ 300 nm sont présentes dans l'image, mais il y a souvent d'autres particules qui se posent dessus, comme montré dans la figure 4.23(b) par la ligne rouge dans le profil à droite.

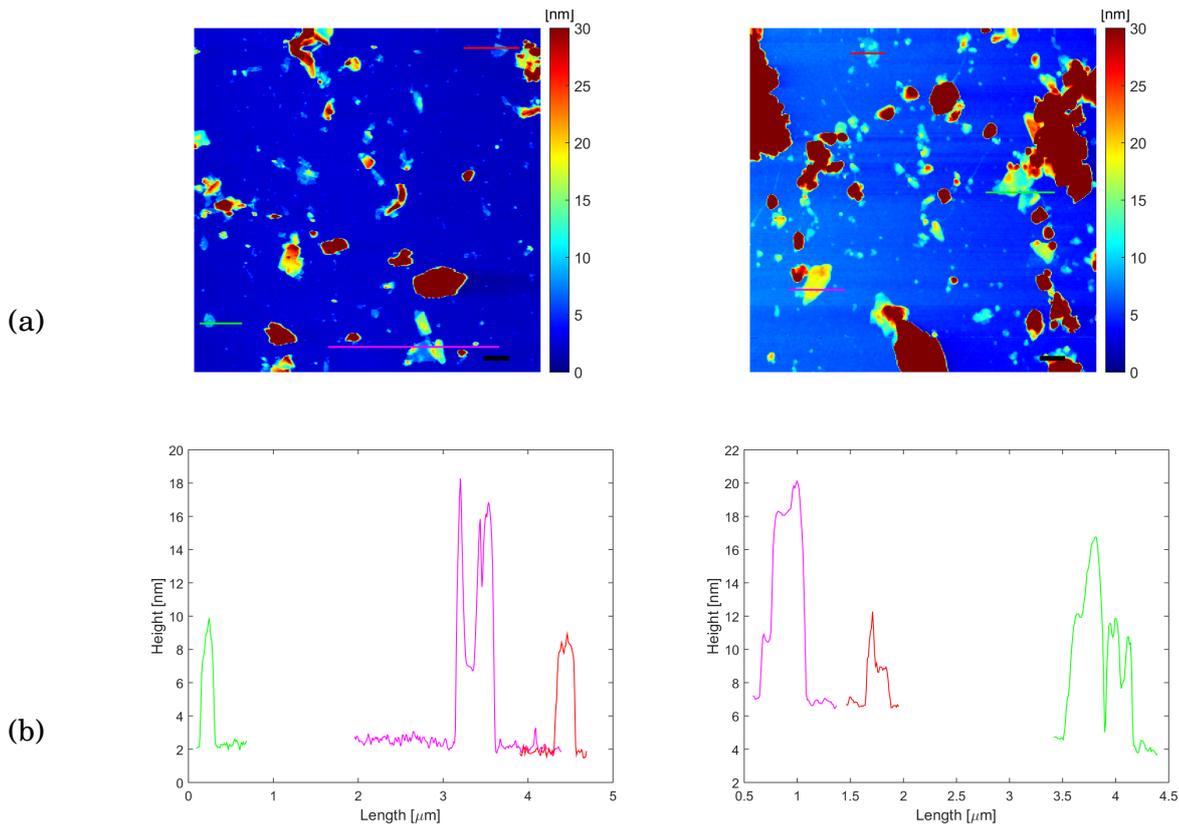


FIGURE 4.23: (a) Image AFM brute sur l'échantillon 10H1-3-100x; (b) Épaisseur sur les lignes tracées sur l'image au-dessus. L'échelle dans (a) est 300 nm .

Spectroscopie Raman

Des mesures Raman ont également été faites sur l'échantillon 10B3-3-125x. Les figures 4.24 et 4.25 présentent deux spectres enregistrés sur cet échantillon. Le spectre rouge a des pics caractéristiques du graphite : l'intensité du pic 2D autour 2700 cm^{-1} est inférieure à celle du pic G autour 1580 cm^{-1} . Le spectre en noir a un pic 2D symétrique, la mi-hauteur du pic 2D est d'environ 20 cm^{-1} , et le rapport entre le pic 2D et pic G égale 2. Ces caractéristiques indiquent que c'est un spectre de mono-couche. Tous les deux spectres ont un pic D à environ 1350 cm^{-1} . Si l'on considère que ce pic est lié à la taille des particules, on pourrait utiliser l'équation 1.20 du chapitre 1 avec $k=0,26$, et on obtiendrait une taille latérale de graphène 271 nm , en accord avec l'histogramme de la figure 4.21(e).

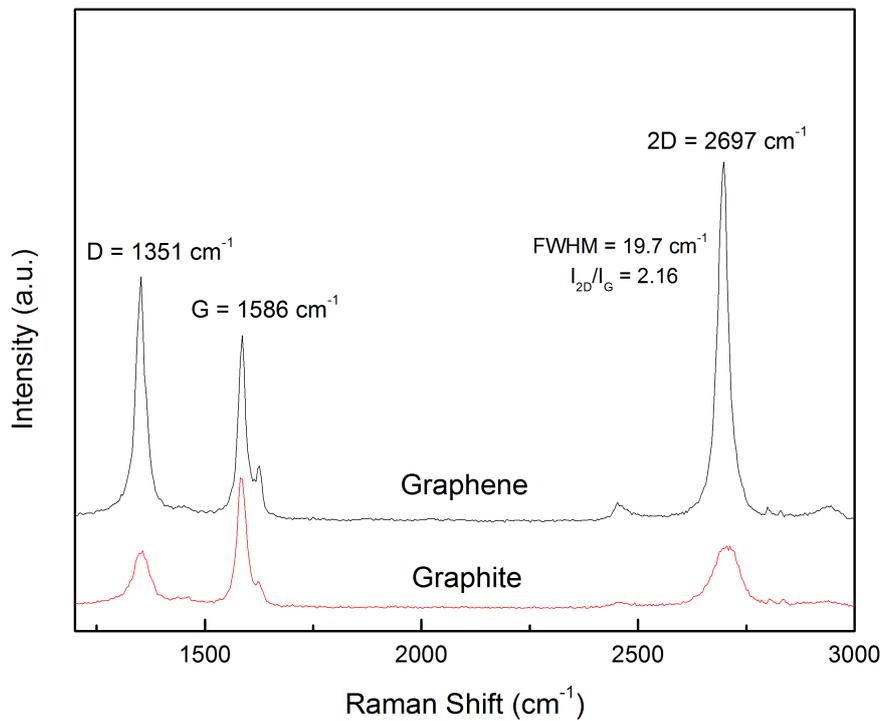


FIGURE 4.24: Raman spectre de particules mesuré sur l'échantillon 10B3-3-125x.

Une cartographie Raman a été effectuée en respectant l'intensité à 2695 cm^{-1} (pic 2D) (figure 4.25). Le spectre correspondant à trois points différents est également présenté. Si les spectres des points 1 et 2 correspondent au graphite, celui du point 3 s'apparente à une bi-couche de graphène.

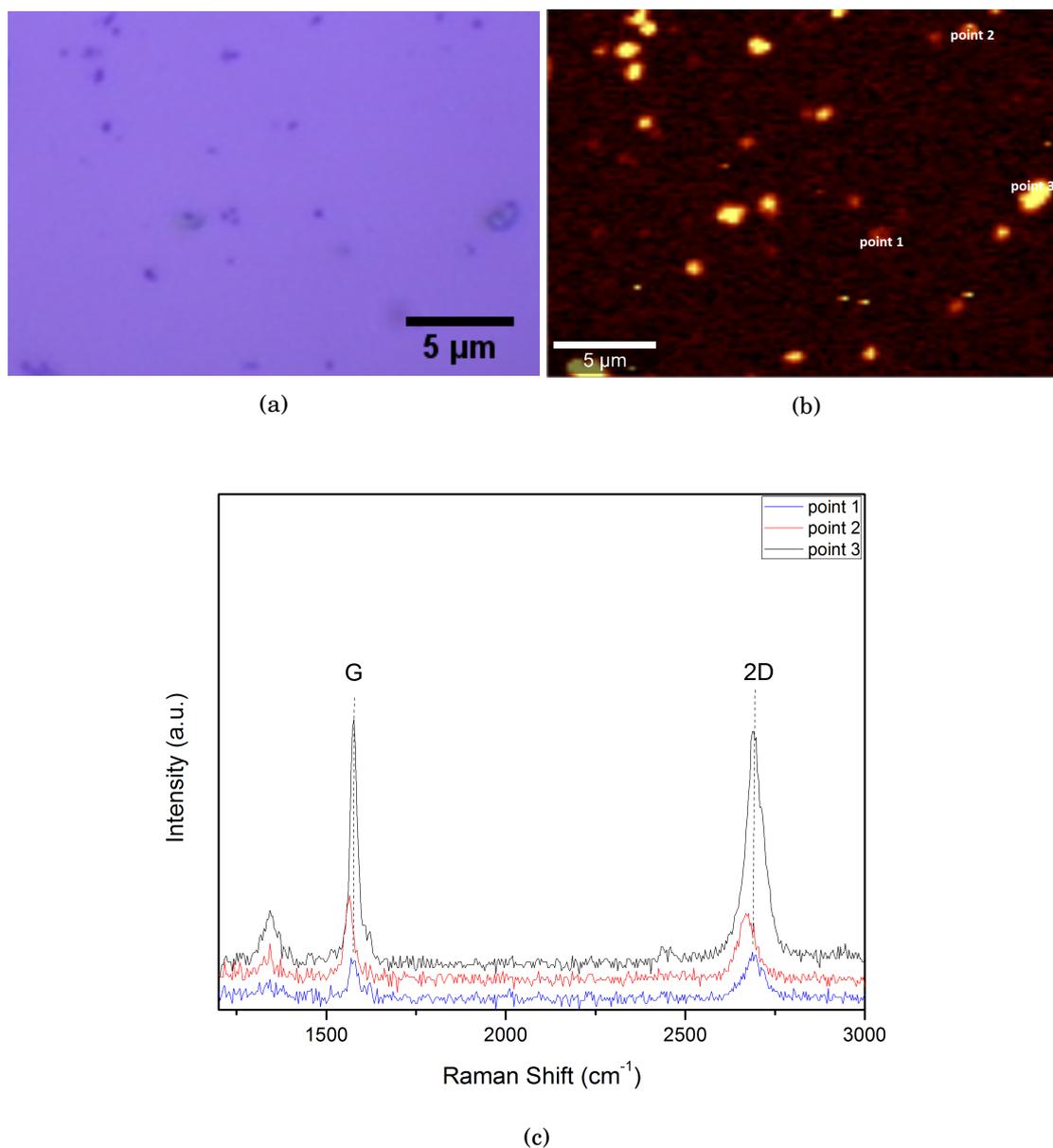


FIGURE 4.25: Cartographie 2D de Raman sur l'échantillon 10B3-3-125x. (a) Image de microscope optique sur la localisation ; (b) Carte d'intensité à 2695 cm^{-1} ; (c) Exemple de spectres sur les trois points indiqués sur la carte.

4.3.3 Influence du temps de traitement

Nous avons constaté qu'un traitement effectif d'environ 6 s en régime cavitant pourrait exfolier une certaine quantité de mono- ou multicouches de graphène. Une question se pose alors : existe-t-il un temps de traitement optimal ? Nous avons donc estimé la concentration de particules avec la mesure UV-Visible. Quatre échantillons avec différents temps de traitement effectifs ont été prélevés au cours de l'expérience avec la solution 10B. Les résultats d'absorbance et de concentration sont présentés dans le tableau 4.14. On distingue une accélération de l'augmentation de la concentration après 4 s de traitement. Puis les valeurs de concentration se stabilisent à partir de 6 s avant de décliner légèrement. Mais il faudrait répéter cette expérience afin de définir le temps de traitement critique à une concentration connue. Nous en discuterons dans la partie suivante consacrée à l'exfoliation en régime laminaire.

| Solution | 10B1-3- 25x | 10B2-3- 25x | 10B3-3- 25x | 10B4-3- 25x |
|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| temps de traitement (s) | 2,4 | 4,0 | 5,7 | 7,0 |
| Absorbance | 0,56 | 0,66 | 2,07 | 1,80 |
| $C_{min} \times 25$ (g/L) | 0,213 | 0,250 | 0,785 | 0,683 |
| $C_{max} \times 25$ (g/L) | 0,960 | 1,125 | 3,550 | 3,088 |

TABLE 4.14: Concentrations estimées sur les solution 10B après différents temps de traitement effectifs.

4.4 Exfoliation en régime d'écoulement laminaire

L'exfoliation en régime d'écoulement monophasique laminaire suit le même principe que l'exfoliation en régime d'écoulement cavitant. Nous avons utilisé un microcanal afin de générer un écoulement laminaire à 10 *bar*. Nous avons effectué le même temps de traitement effectif que l'exfoliation en régime cavitant afin de pouvoir comparer l'effet du régime d'écoulement.

4.4.1 Conditions expérimentales retenues

Le tableau 4.15 rappelle les caractéristiques du microcanal utilisé ainsi que les conditions expérimentales qui ont été utilisées pour cette série d'expériences.

| | | |
|--|--|--------------------|
| Graphite type | Sigma Aldrich (20 μm) | |
| Concentration | 50 <i>g/L</i> graphite + 1 <i>g/L</i> SC | |
| Réacteur | MC 1 | |
| Longueur du canal (<i>cm</i>) | 4 | |
| Largeur du canal (μm) | 1000 | |
| Hauteur du canal (μm) | 82 | |
| ΔP (<i>bar</i>) | 10 | |
| Débit (<i>L/h</i>) | 3,25 | |
| Vitesse moyenne dans le canal (<i>m/s</i>) | 11,02 | |
| Échantillon (temps de traitement) | 10F1 (5,7 <i>s</i>) | 10F2 (7 <i>s</i>) |
| Caractérisation | Photo, MEB, UV-Vis, TEM, AFM | |

TABLE 4.15: Condition générale d'exfoliation en laminaire.

Le microcanal MC 1 a été utilisé pour réaliser cette série d'expériences. La caractérisation hydrodynamique générale de ce réacteur a été montrée dans le chapitre 3. Sous une différence de pression de 10 *bar*, le nombre de Reynolds est de 1854, mais le taux de cisaillement maximum dans le canal peut atteindre 10^6 s^{-1} .

4.4.2 Résultats pour deux durées de traitement

Analyse de stabilisation

Deux flacons des solutions 10F1 et 10F2 ont été prélevés après respectivement deux durées de traitement (voir 4.15). La figure 4.26(a) montre la solution brute 10F1 ; 66 jours après la fin du traitement, la solution était encore assez stable de couleur noire (figure 4.26(b)). Mais 122 jours après la fin du traitement, une partie des particules avait sédimenté (figure 4.26(c)). Par contre, la solution 10F2 a sédimenté beaucoup plus vite que la solution 10F1. Après 22 jours de repos, la solution 10F2 avait déjà quasiment entièrement sédimenté (figure 4.26(e)). Cette influence du temps de traitement laisse penser que l'efficacité du surfactant dépend de ce paramètre.

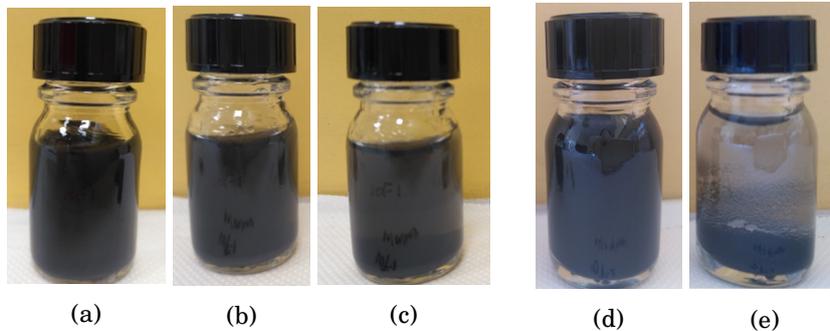


FIGURE 4.26: (a) Solution 10F1 après le traitement ; (b) Solution 10F1 66 jours après le traitement ; (c) Solution 10F1 122 jours après le traitement ; (d) Solution 10F2 après le traitement ; (e) Solution 10F2 22 jours après le traitement.

Observation MEB

Les suspensions 10F1 et 10F2 sont ensuite observées sous MEB (figure 4.27). Objectivement, il est difficile de distinguer une différence entre la suspension 10F1 et 10F2. Des particules de graphite de taille $\approx 10 \mu m$ sont présentes dans les deux suspensions. Par rapport à la suspension 10H1, la suspension 10F1 semble moins homogène en distribution de taille. Cependant, l'observation des solutions 10F1-3 et 10F2-3 montre des différences (voir figure 4.28). Des particules de taille 200 - 800 nm sont présentes dans ces deux mais en plus forte concentration dans 10F1-3. Les observations MEB laissent voir également une présence résiduelle de surfactant plus importante qu'en régime cavitant.

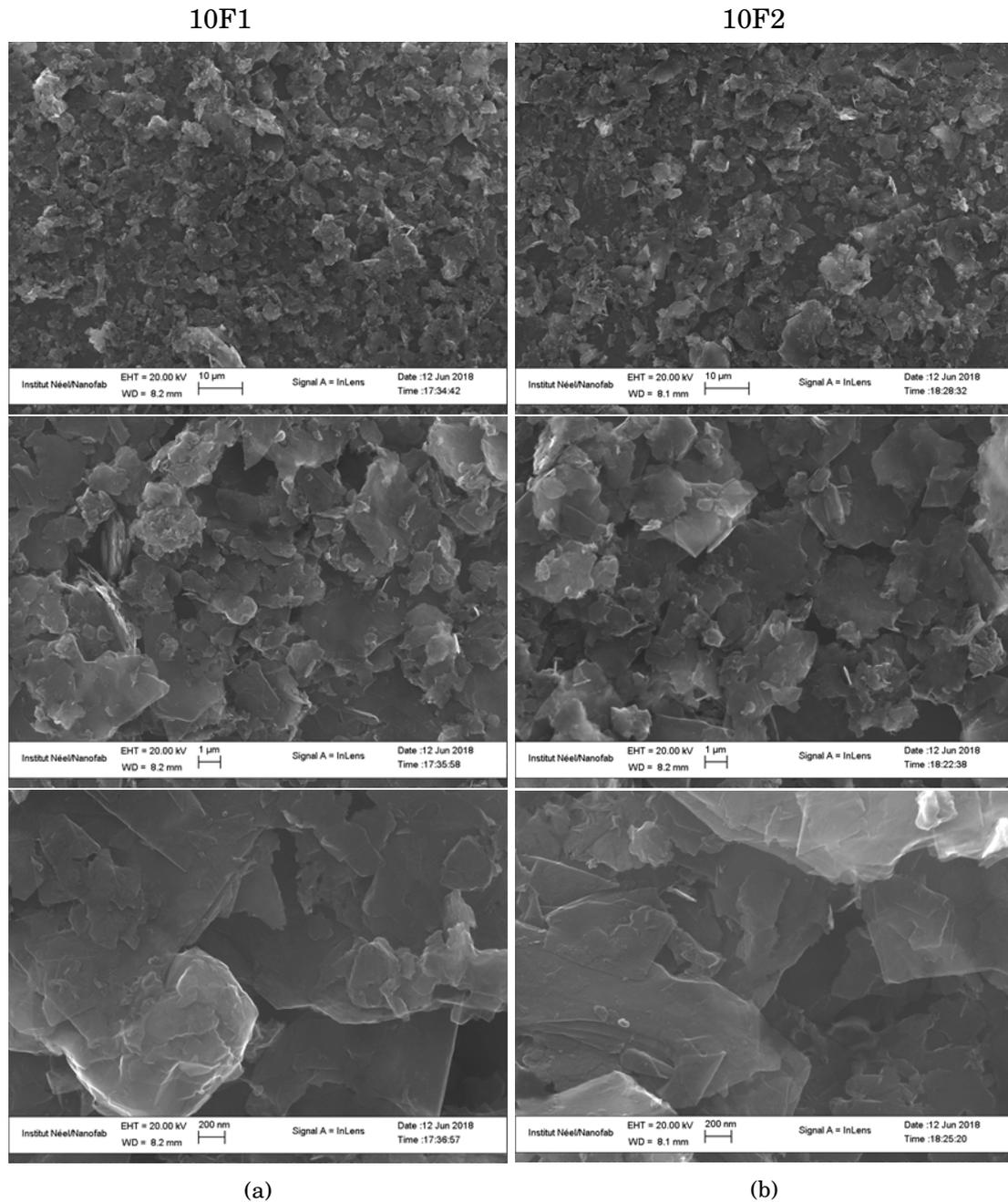


FIGURE 4.27: Image MEB de la suspension (a) après 5,7 s de traitement 10F1 et (b) après 7s de traitement 10F2.

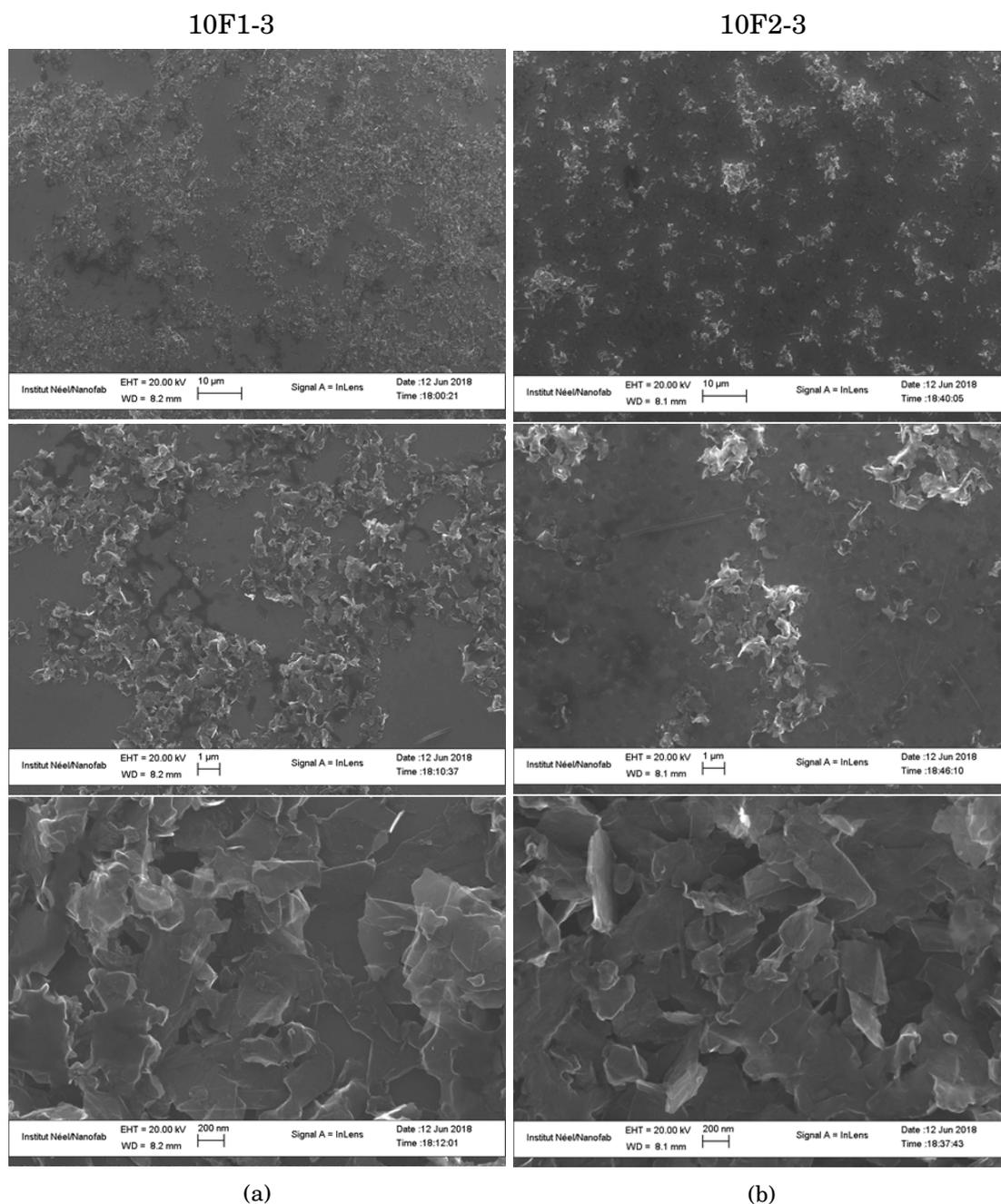


FIGURE 4.28: Image MEB de suspension après la centrifugation. (a) Suspension 10F1-3 ; (b) Suspension 10F2-3.

Observation TEM

Les observations TEM sur la suspension 10F1-3-10x (figure 4.29(a)) montrent qu'une grande quantité de surfactant est présente sur la grille, en plus, des particules de taille $200 \text{ nm} - 500 \text{ nm}$ sont dispersées sur la grille. Le contour des particules n'était pas très net, on pense qu'il y avait trop de surfactant.

Pourtant, l'observation TEM sur la suspension 10F2-3-10x (figure 4.29(b)) montre que la solution 10F2-3-10x a moins de surfactant. Les photos TEM sont plus propres mais les particules se sont collées. Il est difficile à définir si les particules se sont exfoliées par notre traitement et puis comme il n'y a pas assez de surfactant pour les disperser, les particules se sont recollées, ou bien les particules ne sont pas exfoliées. Cette observation va dans le sens où au delà d'un temps de traitement critique, le surfactant est détérioré et permet aux particules exfoliées de se ré-agréger.

Mesure UV-Visible

L'absorbance des suspensions après la centrifugation et après une dilution d'un facteur 10 (10F1-3-10x et 10F2-3-10x) a été mesurée par UV-Visible. La concentration de la suspension 10F2-3 est à peu près 3 fois plus faible que celle de 10F1-3. Ce qui montrerait que plus le temps de traitement augmente (au delà 6 s de traitement effectif), plus la concentration de particules exfoliées diminuerait. Plus d'essais sont nécessaires pour vérifier cette tendance afin de trouver le temps critique de traitement.

En comparant la concentration de l'échantillon 10F1-3 avec celle des échantillons 10B1-3, 10C1-3, 10D1-3 et 10H1-3, l'échantillon 10F1-3 est environ 3 fois moins concentré en particules que les autres échantillons. Cela semble indiquer que le traitement laminaire génère moins de particules graphéniques que le traitement de cavitation dans les mêmes conditions.

| Solution | 10F1-3-10x | 10F2-3-10x |
|-----------------------------------|------------|------------|
| Absorbance | 1,486 | 0,655 |
| $C_{min} \times 10 \text{ (g/L)}$ | 0,23 | 0,10 |
| $C_{max} \times 10 \text{ (g/L)}$ | 1,02 | 0,45 |

TABLE 4.16: *Mesure UV-Visible de solutions 10F1-3 et (b) 10F2-3 diluées 10 fois.*

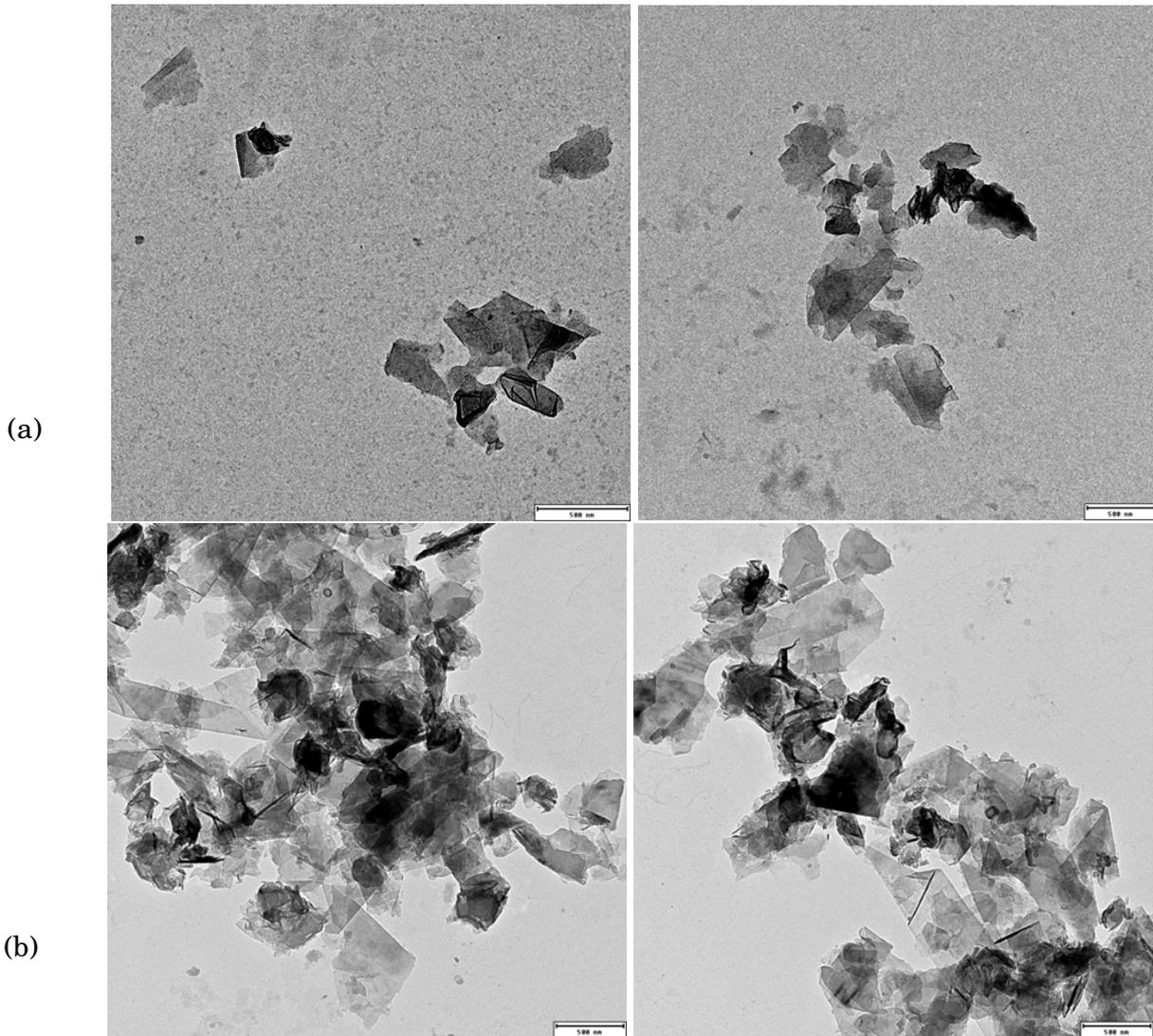


FIGURE 4.29: Image TEM de (a) suspension après le traitement 10F1-3-10x ; (b) suspension après le traitement 10F2-3-10x.

Mesure AFM

Deux exemples d'image AFM sur l'échantillon 10F1-3-30x sont montrés dans la figure 4.30. On constate la présence de particules dont l'épaisseur va de 15 à 50 nm et dont les dimensions latérales sont comprises entre 200 - 400 nm , particules que nous identifions à du graphite. La nouveauté, par rapport aux essais en régime cavitant, est la présence de zones continues sur 1 à 2 μm de long et dont l'épaisseur de 3 nm est homogène. Leur rugosité prouve qu'elles sont recouvertes de surfactant. Au moment où est écrit ce texte, des mesures Raman n'ont pas encore été faites et nous ne pouvons pas nous prononcer sur la nature de ces objets.

Sur cet échantillon, nous n'avons pas trouvé de particules homogènes en épaisseur de 0,7 nm comme

sur le lot 10B3-3-125x.

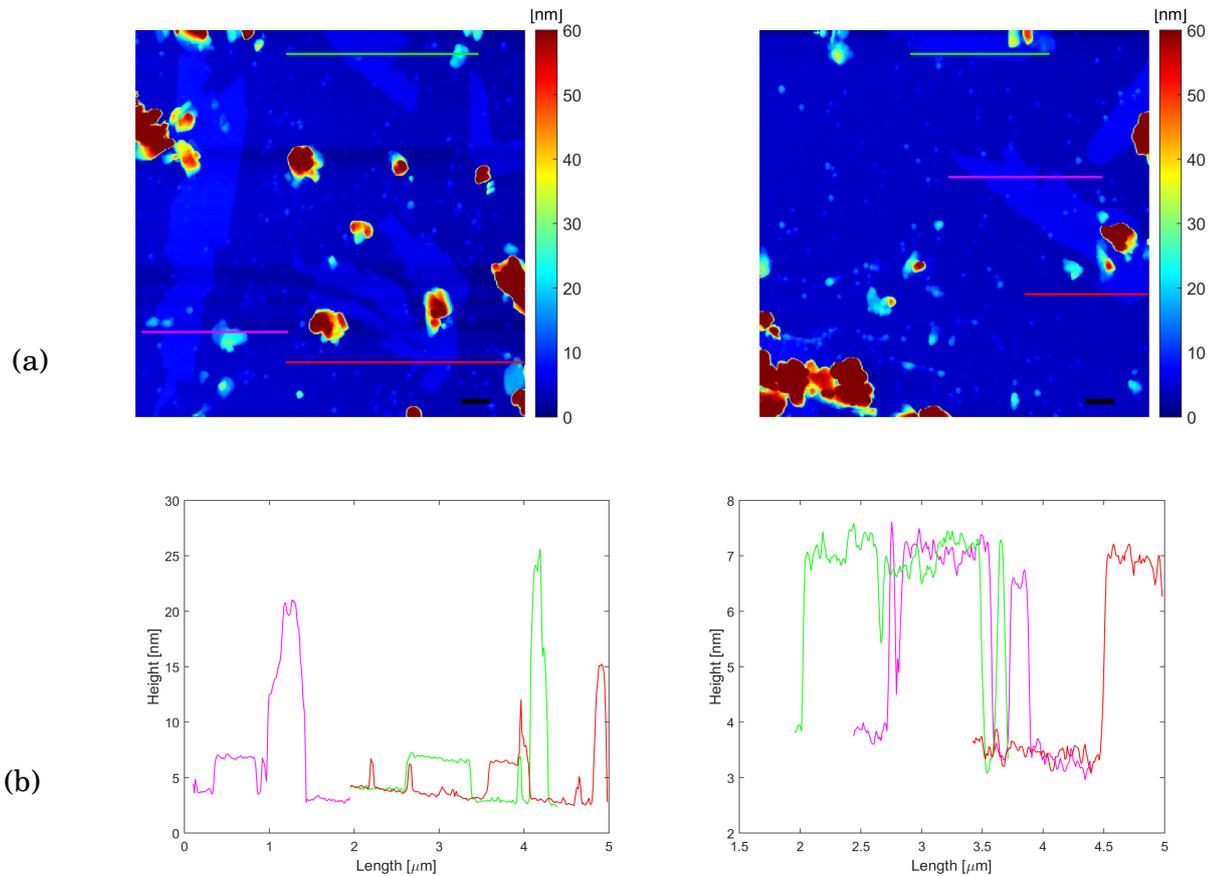


FIGURE 4.30: (a) Image AFM brute sur l'échantillon 10F1-3-30x ; (c) Épaisseur sur les lignes tracées sur l'image au dessus ; L'échelle est 300 nm.

Des particules de quelques centaines de nanomètre de côté et d'environ 3 nm d'épaisseurs sont présentes dans le lot 10F2-3-10x. Ces particules graphéniques comportent moins de 10 couches de graphène.

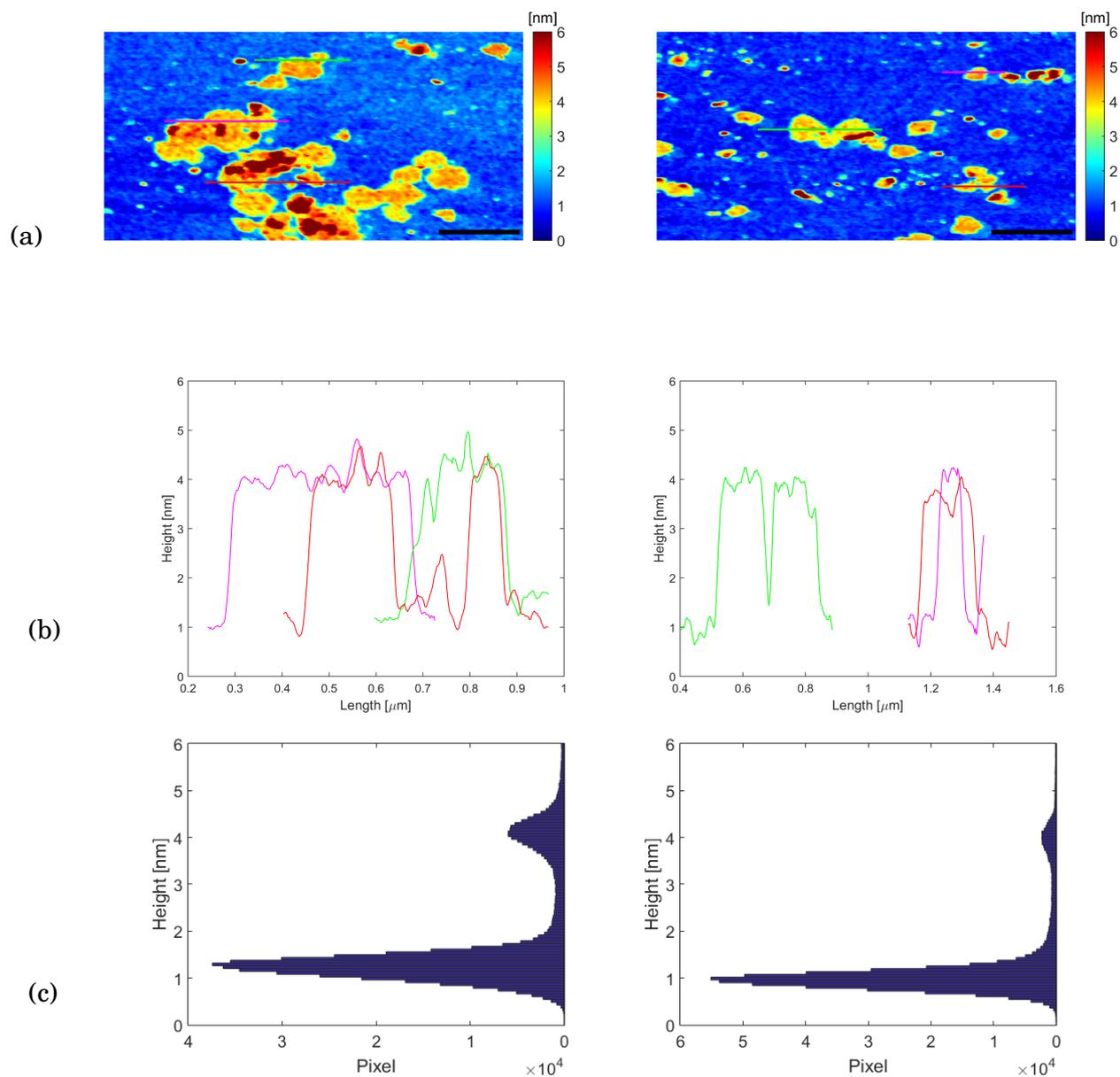


FIGURE 4.31: (a) Image AFM brute sur l'échantillon 10F2-3-10x ; (b) Épaisseur sur les lignes tracées sur l'image au-dessus ; (c) Histogramme en pixel en fonction de l'épaisseur sur l'image AFM (a). L'échelle est 300 nm.

4.5 Conclusion

Cinq séries d'expériences sur un écoulement fortement cavitant ($\sigma = 0,19$) avec $\Delta P = 10 \text{ bar}$ ont été réalisées sur des solutions de 50 g/L de graphite. L'exfoliation en phase liquide produit des objets polydispersés et la centrifugation filtre une plage de tailles. Dans nos conditions, la cavitation a produit des solutions plus concentrées et plus stables que celles dues au seul écoulement monophasique laminaire. L'existence d'un temps de traitement effectif optimum au delà du quel le surfactant est dégradé pourrait expliquer certaines observations dans les deux régimes d'écoulement.

Le procédé jugé le plus efficace s'est avéré être reproductible, fournissant une concentration en composés graphéniques comprise entre $0,6$ et $3,7 \text{ g/L}$. Cette plage de valeurs est dans la limite haute des résultats publiés par ailleurs (voir chapitre 1).

La puissance hydraulique P_h correspondant à chaque procédé est égale au produit de la différence de pression ΔP par le débit volumique Q_v . Pour le procédé cavitant des lots 10A, 10B, 10C, 10D et 10H, on avait $Q_v = 15 \text{ L/h}$ qui correspond à $P_h = 4 \text{ W}$. Pour le procédé laminaire du lot 10F, nous avons $Q_v = 3 \text{ L/h}$, ce qui correspond à $P_h < 1 \text{ W}$.

Pour subir le même temps de traitement effectif, les lots 'cavitant' et 'laminaire' ont subi respectivement 2020 et 1600 passages à travers les microsystemes dédiés, soit un temps total de circulation sous $\Delta P = 10 \text{ bar}$ d'environ 60 h et 204 h respectivement. Cela correspond à une énergie hydraulique de $\approx 0,2 \text{ kW} \cdot \text{h}$. Si nous retenons, pour nos conditions de centrifugation, la meilleure production de $\approx 1,2 \text{ g}$ de composés graphéniques à partir d'une solution chargée avec 20 g de graphite dans 400 mL (rendement 6%), on arrive à la correspondance de 6 g de produit exfolié pour un coût énergétique de $1 \text{ kW} \cdot \text{h}$.

CONCLUSION

La possibilité d'exfolier du graphite dans un microsystème fluide 'sur puce' est à l'origine du projet dans lequel je me suis investie. L'exfoliation en phase liquide est un procédé étudié par de nombreuses équipes impliquées dans la recherche de production de graphène. Le procédé n'avait été abordé jusqu'à présent que par une approche macroscopique, même si les dispositifs présentaient localement des dimensions sub-millimétriques. Notre approche microfluidique a permis de dégager les conclusions suivantes.

D'un point de vue hydrodynamique, nous avons développé une nouvelle série de micro-réacteurs dits réacteurs de type 'micromarche'. Par rapport aux microsystèmes fluidiques cavitants élaborés auparavant, les réacteurs de type 'micromarche' ont trois avantages : leur technologie de fabrication par gravure humide est plus accessible ; la dimension du rétrécissement à l'origine de la cavitation est compatible avec l'emploi de fluides chargés en microparticules ; la transition vers un régime cavitant ne dépend que d'un paramètre, la hauteur du gap au dessus de la micromarche. Ainsi, on peut élargir le profil du canal tout en conservant un écoulement cavitant, ce qui signifie que l'on peut augmenter le débit volumique du fluide traité.

Cette nouvelle famille de microréacteurs, dont certains peuvent être optiquement transparents, nous a également permis de caractériser la phase gazeuse de l'écoulement cavitant. Nous avons alors pu identifier pour deux mesures différentes (taille de bulles et fraction de gaz), la présence d'une zone d'évaporation suivie d'une zone de condensation. Ces mesures ont également permis de démontrer l'homogénéité de l'écoulement et de sélectionner le microsystème fournissant une forte fraction volumique de gaz.

Une grande partie de ce travail a consisté à trouver des conditions opératoires reproductibles permettant d'obtenir une concentration de produits exfoliés comportant au maximum quelques couches de graphène. La taille moyenne des produits exfoliés s'est avérée être inférieure à celle du graphite initial. Quelque soit le procédé, il est probable que les particules sont cassées et fragmentées pendant l'exfoliation.

Concernant le régime d'écoulement cavitant sous une différence de pression $\Delta P = 10 \text{ bar}$, la concen-

tration initiale en graphite est un paramètre qui s'est avéré être déterminant. Des résultats reproductibles et intéressants ont été obtenus en passant de 20 g/L à 50 g/L, ce qui, compte tenu de la masse volumique du graphite, correspond à une fraction volumique solide de l'ordre de 2 % pour cette dernière valeur. Cela indique qu'en plus des phénomènes physiques classiquement attendus (cisaillement, implosion des bulles), une possible interaction entre les particules de graphite (chocs, frottements) contribuerait à l'exfoliation. En effet, ce changement de concentration correspond à une distance de séparation moyenne entre deux particules qui passe de 65 μm à 40 μm seulement. Un autre paramètre important est le temps de traitement pour une solution constituée avec du surfactant. Quelque soit le régime d'écoulement, une dégradation dans la qualité et la quantité des produits exfoliés a été observée au delà de certaines durées de traitement. Cela peut être attribué à une dégradation du surfactant.

Concernant le régime d'écoulement, le rôle de la cavitation a été mis en évidence, pour une différence de pression donnée. Compte tenu du rôle de la concentration volumique initiale, il est probable qu'il y a des corrélations entre l'implosion des bulles et les interactions entre particules. Les interactions sont logiquement plus faibles dans un écoulement laminaire monophasique liquide, où les particules auront tendance à s'aligner sur des lignes de courant déterminées. Enfin, ces procédés microfluidiques sont remarquables en raison de leur faible coût énergétique de fonctionnement.

Les perspectives de ce travail peuvent s'orienter vers deux axes :

– Les études plus fondamentales :

Poursuivre l'étude de l'influence du temps de traitement et de celle de la concentration en surfactant. Une fois ce point acquis, on pourra poursuivre l'augmentation de la concentration volumique solide en graphite tant que la viscosité de la suspension n'est pas notablement affectée. Il faudra également étudier des solutions alternatives fondées sur l'utilisation de solvants comme le mélange eau-isopropanol. Des essais préliminaires ont buté sur la forte viscosité de ce mélange. Il sera également intéressant de reprendre des solutions basées sur du graphite de 1 μm pour voir si dans des conditions optimales le procédé ne pourrait produire des 'quantum dots'. Enfin, comme il a été mentionné, la centrifugation des objets exfoliés de très faible épaisseur est un sujet à part entière qui mérite d'être étudié plus profondément.

– Des applications peuvent être développées également, avec des matériaux composites chargés en produits exfoliés. Nous avons procédé à des premiers tests, non suffisamment aboutis pour être présentés ici. La production de papiers conducteurs renforcés mécaniquement est intéressante. Il faudra pour ce faire savoir éliminer le surfactant isolant, en le chauffant sans détériorer les composés graphéniques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. S. Novoselov.
Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.
Science, 306(5696) :666–669, October 2004.
- [2] Alexander A. Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau.
Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene.
Nano Letters, 8(3) :902–907, 2008.
- [3] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim.
Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer.
Phys. Rev. Lett., 100(1) :016602, January 2008.
- [4] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer.
Ultrahigh electron mobility in suspended graphene.
Solid State Communications, 146(9) :351 – 355, 2008.
- [5] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, and James Hone.
Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene.
Science (New York, N.Y.), 321(5887) :385–388, July 2008.
- [6] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud’Homme, and L. C. Brinson.
Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites.
Nature nanotechnology, 3(6) :327–331, June 2008.
- [7] Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin, Geoffrey H. B. Dommett, Kevin M. Kohlhaas, Eric J. Zimney, Eric A. Stach, Richard D. Piner, SonBinh T. Nguyen, and Rodney S. Ruoff.

- Graphene-based composite materials.
Nature, 442 :282, July 2006.
- [8] Brian Seger and Prashant V. Kamat.
Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites. Role of 2-D Carbon Support in PEM Fuel Cells.
The Journal of Physical Chemistry C, 113(19) :7990–7995, 2009.
- [9] Qimin Yan, Bing Huang, Jie Yu, Fawei Zheng, Ji Zang, Jian Wu, Bing-Lin Gu, Feng Liu, and Wenhui Duan.
Intrinsic Current Voltage Characteristics of Graphene Nanoribbon Transistors and Effect of Edge Doping.
Nano Letters, 7(6) :1469–1473, 2007.
- [10] EunJoo Yoo, Jedeok Kim, Eiji Hosono, Hao-shen Zhou, Tetsuichi Kudo, and Itaru Honma.
Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries.
Nano Letters, 8(8) :2277–2282, 2008.
- [11] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, and J.-M. Debever.
Heteroepitaxial graphite on $\text{SiC}(0001)$: Interface formation through conduction-band electronic structure.
Phys. Rev. B, 58(24) :16396–16406, December 1998.
- [12] Claire Berger, Zhimin Song, Xuebin Li, Xiaosong Wu, Nate Brown, Cecile Naud, Didier Mayou, Tianbo Li, Joanna Hass, Alexei N. Marchenkov, Edward H. Conrad, Phillip N. First, and Walt A. de Heer.
Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene.
Science, 2006.
- [13] Taisuke Ohta, Aaron Bostwick, Thomas Seyller, Karsten Horn, and Eli Rotenberg.
Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene.
Science, 313(5789) :951–954, 2006.
- [14] M. Eizenberg and J. M. Blakely.
Carbon monolayer phase condensation on Ni(111).
Surface Science, 82(1) :228 – 236, 1979.
- [15] Qingkai Yu, Jie Lian, Sujitra Siriponglert, Hao Li, Yong P. Chen, and Shin-Shem Pei.
Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators.

- Applied Physics Letters*, 93(11) :113103, 2008.
- [16] Albert Dato, Velimir Radmilovic, Zonghoon Lee, Jonathan Phillips, and Michael Frenklach. Substrate-Free Gas-Phase Synthesis of Graphene Sheets. *Nano Letters*, 8(7) :2012–2016, 2008.
- [17] Yenny Hernandez, Valeria Nicolosi, Mustafa Lotya, Fiona M. Blighe, Zhenyu Sun, Sukanta De, I. T. McGovern, Brendan Holland, Michele Byrne, Yurii K. Gun'Ko, John J. Boland, Peter Niraj, Georg Duesberg, Satheesh Krishnamurthy, Robbie Goodhue, John Hutchison, Vittorio Scardaci, Andrea C. Ferrari, and Jonathan N. Coleman. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, 3 :563, August 2008.
- [18] Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin, Richard D. Piner, Kevin A. Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan Jia, Yue Wu, SonBinh T. Nguyen, and Rodney S. Ruoff. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7) :1558 – 1565, 2007.
- [19] Goki Eda, Giovanni Fanchini, and Manish Chhowalla. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology*, 3 :270, April 2008.
- [20] Sungjin Park and Rodney S. Ruoff. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology*, 4(4) :217–224, April 2009.
- [21] Wei Gao, Lawrence B. Alemany, Lijie Ci, and Pulickel M. Ajayan. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature chemistry*, 1(5) :403–408, August 2009.
- [22] Dongxing Yang, Aruna Velamakanni, Gülay Bozoklu, Sungjin Park, Meryl Stoller, Richard D. Piner, Sasha Stankovich, Inhwa Jung, Daniel A. Field, Carl A. Ventrice, and Rodney S. Ruoff. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, 47(1) :145 – 152, 2009.
- [23] Athanasios B. Bourlinos, Vasilios Georgakilas, Radek Zboril, Theodore A. Steriotis, and Athanasios K. Stubos.

- Liquid-phase exfoliation of graphite towards solubilized graphenes.
Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 5(16) :1841–1845, August 2009.
- [24] Umar Khan, Arlene O'Neill, Mustafa Lotya, Sukanta De, and Jonathan N. Coleman.
High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene.
Small, 6(7) :864–871, 2010.
- [25] Mustafa Lotya, Yenny Hernandez, Paul J. King, Ronan J. Smith, Valeria Nicolosi, Lisa S. Karlsson, Fiona M. Blighe, Sukanta De, Zhiming Wang, I. T. McGovern, Georg S. Duesberg, and Jonathan N. Coleman.
Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions.
Journal of the American Chemical Society, 131(10) :3611–3620, March 2009.
- [26] Mustafa Lotya, Paul J King, Umar Khan, Sukanta De, and Jonathan N Coleman.
High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions.
ACS Nano, 4(6) :3155–3162, 2010.
- [27] Yenny Hernandez, Mustafa Lotya, David Rickard, Shane D. Bergin, and Jonathan N. Coleman.
Measurement of Multicomponent Solubility Parameters for Graphene Facilitates Solvent Discovery.
Langmuir, 26(5) :3208–3213, 2010.
- [28] Daniele Nuvoli, Luca Valentini, Valeria Alzari, Sergio Scognamillo, Silvia Bittolo Bon, Massimo Piccinini, Javier Illescas, and Alberto Mariani.
High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid.
J. Mater. Chem., 21(10) :3428–3431, 2011.
- [29] Xiaosi Zhou, Tianbin Wu, Kunlun Ding, Baoji Hu, Minqiang Hou, and Buxing Han.
Dispersion of graphene sheets in ionic liquid [bmim][PF6] stabilized by an ionic liquid polymer.
Chem. Commun., 46(3) :386–388, 2010.
- [30] Sajini Vadukumpully, Jinu Paul, and Suresh Valiyaveetil.
Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes.
Carbon, 47(14) :3288 – 3294, 2009.
- [31] L. Guardia, M. J. Fernández-Merino, J. I. Paredes, P. Solís-Fernández, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón.
High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants.

- Carbon*, 49(5) :1653 – 1662, 2011.
- [32] Alexander A. Green and Mark C. Hersam.
Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation.
Nano Letters, 9(12) :4031–4036, 2009.
- [33] Sukanta De, Paul J. King, Mustafa Lotya, Arlene O’Neill, Evelyn M. Doherty, Yenny Hernandez, Georg S. Duesberg, and Jonathan N. Coleman.
Flexible, Transparent, Conducting Films of Randomly Stacked Graphene from Surfactant-Stabilized, Oxide-Free Graphene Dispersions.
Small, 6(3) :458–464, 2010.
- [34] Ahmed S. Wajid, Sriya Das, Fahmida Irin, H. S. Tanvir Ahmed, John L. Shelburne, Dorsa Parviz, Robert J. Fullerton, Alan F. Jankowski, Ronald C. Hedden, and Micah J. Green.
Polymer-stabilized graphene dispersions at high concentrations in organic solvents for composite production.
Carbon, 50(2) :526 – 534, 2012.
- [35] Athanasios B. Bourlinos, Vasilios Georgakilas, Radek Zboril, Theodore A. Steriotis, Athanasios K. Stubos, and Christos Trapalis.
Aqueous-phase exfoliation of graphite in the presence of polyvinylpyrrolidone for the production of water-soluble graphenes.
Solid State Communications, 149(47) :2172 – 2176, 2009.
- [36] Sriya Das, Fahmida Irin, H. S. Tanvir Ahmed, Abel B. Cortinas, Ahmed S. Wajid, Dorsa Parviz, Alan F. Jankowski, Masaru Kato, and Micah J. Green.
Non-covalent functionalization of pristine few-layer graphene using triphenylene derivatives for conductive poly (vinyl alcohol) composites.
Polymer, 53(12) :2485 – 2494, 2012.
- [37] Shane D. Bergin, Valeria Nicolosi, Philip V. Streich, Silvia Giordani, Zhenyu Sun, Alan H. Windle, Peter Ryan, N. Peter P. Niraj, Zhi-Tao T. Wang, Leslie Carpenter, Werner J. Blau, John J. Boland, James P. Hamilton, and Jonathan N. Coleman.
Towards Solutions of Single-Walled Carbon Nanotubes in Common Solvents.
Advanced Materials, 20(10) :1876–1881, 2008.
- [38] Renju Zacharia, Hendrik Ulbricht, and Tobias Hertel.
Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons.
Phys. Rev. B, 69(15) :155406, April 2004.

- [39] Newton Ooi, Asit Rairkar, and James B. Adams.
Density functional study of graphite bulk and surface properties.
Carbon, 44(2) :231 – 242, 2006.
- [40] Keith R. Paton, Eswaraiiah Varrla, Claudia Backes, Ronan J. Smith, Umar Khan, Arlene O'Neill, Conor Boland, Mustafa Lotya, Oana M. Istrate, Paul King, Tom Higgins, Sebastian Barwich, Peter May, Pawel Puczkarski, Iftikhar Ahmed, Matthias Moebius, Henrik Pettersson, Edmund Long, Joao Coelho, Sean E. O'Brien, Eva K. McGuire, Beatriz Mendoza Sanchez, Georg S. Duesberg, Niall McEvoy, Timothy J. Pennycook, Clive Downing, Alison Crossley, Valeria Nicolosi, and Jonathan N. Coleman.
Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids.
Nature materials, 13(6) :624–630, June 2014.
- [41] Jianfeng Shen, Yongmin He, Jingjie Wu, Caitian Gao, Kunttal Keyshar, Xiang Zhang, Yingchao Yang, Mingxin Ye, Robert Vajtai, Jun Lou, and Pulickel M. Ajayan.
Liquid Phase Exfoliation of Two-Dimensional Materials by Directly Probing and Matching Surface Tension Components.
Nano Letters, 15(8) :5449–5454, 2015.
- [42] Jing Lu, Shigeru Nagase, Xinwei Zhang, Dan Wang, Ming Ni, Yutaka Maeda, Takatsugu Wakahara, Tsukasa Nakahodo, Takahiro Tsuchiya, Takeshi Akasaka, Zhengxiang Gao, Dapeng Yu, Hengqiang Ye, W. N. Mei, and Yunsong Zhou.
Selective Interaction of Large or Charge-Transfer Aromatic Molecules with Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes : Critical Role of the Molecular Size and Orientation.
Journal of the American Chemical Society, 128(15) :5114–5118, 2006.
- [43] Ronan J Smith, Mustafa Lotya, and Jonathan N Coleman.
The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using surfactants.
New Journal of Physics, 12(12) :125008, December 2010.
- [44] Shuai Wang, Min Yi, and Zhigang Shen.
The effect of surfactants and their concentration on the liquid exfoliation of graphene.
RSC Adv., 6(61) :56705–56710, 2016.
- [45] George Bepete, Eric Anglaret, Luca Ortolani, Vittorio Morandi, Kai Huang, Alain Pénicaud, and Carlos Drummond.
Surfactant-free single-layer graphene in water.
Nature Chemistry, 9 :347, November 2016.

- [46] George Bepete, Alain Pénicaud, Carlos Drummond, and Eric Anglaret.
Raman Signatures of Single Layer Graphene Dispersed in Degassed Water, “Eau de Graphene”.
The Journal of Physical Chemistry C, 120(49) :28204–28214, 2016.
- [47] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim.
Two-dimensional atomic crystals.
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 102(30) :10451–10453, July 2005.
- [48] Min Yi and Zhigang Shen.
A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene.
J. Mater. Chem. A, 3(22) :11700–11715, 2015.
- [49] Min Yi, Zhigang Shen, and Jinyang Zhu.
A fluid dynamics route for producing graphene and its analogues.
Chinese Science Bulletin, 59(16) :1794–1799, June 2014.
- [50] Matat Buzaglo, Michael Shtein, Sivan Kober, Robert Lovrinčić, Ayelet Vilan, and Oren Regev.
Critical parameters in exfoliating graphite into graphene.
Physical Chemistry Chemical Physics, 15(12) :4428, 2013.
- [51] Vinayak S. Sutkar and Parag R. Gogate.
Design aspects of sonochemical reactors : Techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters.
Chemical Engineering Journal, 155(1) :26 – 36, 2009.
- [52] Artur Ciesielski and Paolo Samorì.
Grapheneviasonication assisted liquid-phase exfoliation.
Chem. Soc. Rev., 43(1) :381–398, 2014.
- [53] Xianjue Chen, John F. Dobson, and Colin L. Raston.
Vortex fluidic exfoliation of graphite and boron nitride.
Chem. Commun., 48(31) :3703–3705, 2012.
- [54] Zhigang Shen, Jinzhi Li, Min Yi, Xiaojing Zhang, and Shulin Ma.
Preparation of graphene by jet cavitation.
Nanotechnology, 22(36) :365306, 2011.

- [55] Shuaishuai Liang, Min Yi, Zhigang Shen, Lei Liu, Xiaojing Zhang, and Shulin Ma. One-step green synthesis of graphene nanomesh by fluid-based method. *RSC Adv.*, 4(31) :16127–16131, 2014.
- [56] T. J. Nacken, C. Damm, J. Walter, A. Ruger, and W. Peukert. Delamination of graphite in a high pressure homogenizer. *RSC Adv.*, 5(71) :57328–57338, 2015.
- [57] Min Yi, Jinzhi Li, Zhigang Shen, Xiaojing Zhang, and Shulin Ma. Morphology and structure of mono- and few-layer graphene produced by jet cavitation. *Applied Physics Letters*, 99(12) :123112, 2011.
- [58] JinZhi Li, Min Yi, ZhiGang Shen, ShuLin Ma, XiaoJing Zhang, and YuShan Xing. Experimental study on a designed jet cavitation device for producing two-dimensional nano-sheets. *Science China Technological Sciences*, 55(10) :2815–2819, October 2012.
- [59] Lei Liu, Zhigang Shen, Shuaishuai Liang, Min Yi, Xiaojing Zhang, and Shulin Ma. Graphene for reducing bubble defects and enhancing mechanical properties of graphene/cellulose acetate composite films. *Journal of Materials Science*, 49(1) :321–328, January 2014.
- [60] Min Yi, Zhigang Shen, Wen Zhang, Jinyang Zhu, Lei Liu, Shuaishuai Liang, Xiaojing Zhang, and Shulin Ma. Hydrodynamics-assisted scalable production of boron nitride nanosheets and their application in improving oxygen-atom erosion resistance of polymeric composites. *Nanoscale*, 5(21) :10660–10667, 2013.
- [61] Shuaishuai Liang, Zhigang Shen, Min Yi, Lei Liu, Xiaojing Zhang, Chujiang Cai, and Shulin Ma. Effects of Processing Parameters on Massive Production of Graphene by Jet Cavitation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(4) :2686–2694, April 2015.
- [62] Yoshihiko Arao, Yoshinori Mizuno, Kunihiro Araki, and Masatoshi Kubouchi. Mass production of high-aspect-ratio few-layer-graphene by high-speed laminar flow. *Carbon*, 102(Supplement C) :330 – 338, 2016.
- [63] Lei Liu, Zhigang Shen, Min Yi, Xiaojing Zhang, and Shulin Ma. A green, rapid and size-controlled production of high-quality graphene sheets by hydrodynamic forces.

- RSC Adv.*, 4(69) :36464–36470, 2014.
- [64] Udayabagya Halim, Chu Ran Zheng, Yu Chen, Zhaoyang Lin, Shan Jiang, Rui Cheng, Yu Huang, and Xiangfeng Duan.
A rational design of cosolvent exfoliation of layered materials by directly probing liquid–solid interaction.
Nature Communications, 4 :2213, July 2013.
- [65] Umar Khan, Arlene O’Neill, Harshit Porwal, Peter May, Khalid Nawaz, and Jonathan N. Coleman.
Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation.
Carbon, 50(2) :470 – 475, 2012.
- [66] Claudia Backes, Beata M. Szydłowska, Andrew Harvey, Shengjun Yuan, Victor Vega-Mayoral, Ben R. Davies, Pei-liang Zhao, Damien Hanlon, Elton J. G. Santos, Mikhail I. Katsnelson, Werner J. Blau, Christoph Gadermaier, and Jonathan N. Coleman.
Production of Highly Monolayer Enriched Dispersions of Liquid-Exfoliated Nanosheets by Liquid Cascade Centrifugation.
ACS Nano, 10(1) :1589–1601, 2016.
- [67] Franck Auguste, Jacques Magnaudet, and David Fabre.
Falling styles of disks.
Journal of Fluid Mechanics, 719 :388–405, March 2013.
- [68] Jannik C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, Marta D. Rossell, M. F. Crommie, and A. Zettl.
Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes.
Nano Letters, 8(11) :3582–3586, 2008.
- [69] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, and Eklund.
Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films.
Nano Letters, 6(12) :2667–2673, 2006.
- [70] Andrea C. Ferrari.
Raman spectroscopy of graphene and graphite : Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects.
Solid State Communications, 143(1-2) :47–57, July 2007.
- [71] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim.
Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers.

- Phys. Rev. Lett.*, 97(18) :187401, October 2006.
- [72] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, and R. Saito. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(11) :1276–1290, 2007.
- [73] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, and L. Wirtz. Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene. *Nano Letters*, 7(2) :238–242, 2007.
- [74] T. Hasan, F. Torrisi, Z. Sun, D. Popa, V. Nicolosi, G. Privitera, F. Bonaccorso, and A. C. Ferrari. Solution-phase exfoliation of graphite for ultrafast photonics. *physica status solidi (b)*, 247(11-12) :2953–2957, 2010.
- [75] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, D. Obergfell, S. Roth, C. Girit, and A. Zettl. On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes. *Solid State Communications*, 143(1) :101 – 109, 2007.
- [76] Jannik C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446 :60, March 2007.
- [77] Cristina Vallés, Carlos Drummond, Hassan Saadaoui, Clascidia A. Furtado, Maoshuai He, Olivier Roubeau, Luca Ortolani, Marc Monthieux, and Alain Pénicaud. Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 130(47) :15802–15804, 2008.
- [78] F. Tuinstra and J. L. Koenig. Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3) :1126–1130, 1970.
- [79] C. Thomsen and S. Reich. Double Resonant Raman Scattering in Graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 85(24) :5214–5217, December 2000.
- [80] Andrea C. Ferrari and Denis M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4) :235–246, April 2013.

- [81] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus.
Raman spectroscopy in graphene.
Physics Reports, 473(5-6) :51–87, April 2009.
- [82] R.P. Vidano, D.B. Fischbach, L.J. Willis, and T.M. Loehr.
Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites.
Solid State Communications, 39(2) :341–344, July 1981.
- [83] Istvan Pócsik, Martin Hundhausen, Margit Koós, and Lothar Ley.
Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite.
Journal of Non-Crystalline Solids, 227-230 :1083–1086, May 1998.
- [84] A. C. Ferrari and J. Robertson.
Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.
Physical Review B, 61(20) :14095–14107, May 2000.
- [85] M. J. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and M. Endo.
Origin of dispersive effects of the Raman **D** band in carbon materials.
Physical Review B, 59(10) :R6585–R6588, March 1999.
- [86] R. J. Nemanich and S. A. Solin.
First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite.
Physical Review B, 20(2) :392–401, July 1979.
- [87] Jan M. Englert, Jonas Röhr, Cordula D. Schmidt, Ralf Graupner, Martin Hundhausen, Frank Hauke, and Andreas Hirsch.
Soluble Graphene : Generation of Aqueous Graphene Solutions Aided by a Perylenebisimide-Based Bolaamphiphile.
Advanced Materials, 21(42) :4265–4269, November 2009.
- [88] Arlene O’Neill, Umar Khan, Peter N. Nirmalraj, John Boland, and Jonathan N Coleman.
Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents.
The Journal of Physical Chemistry C, 115(13) :5422–5428, April 2011.
- [89] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, M. S. S. Dantas, and A. Jorio.
Influence of the Atomic Structure on the Raman Spectra of Graphite Edges.
Physical Review Letters, 93(24), December 2004.
- [90] Axel Eckmann, Alexandre Felten, Artem Mishchenko, Liam Britnell, Ralph Krupke, Kostya S. Novoselov, and Cinzia Casiraghi.

- Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy.
Nano Letters, 12(8) :3925–3930, August 2012.
- [91] O Jones.
 An improvement in the calculation of turbulent friction in rectangular ducts.
J Fluid Eng, 98, 1976.
- [92] O Métais.
 Physique et modélisation de la turbulence.
Cours ENSHMG, 2001.
- [93] J Boussinesq.
 Essai sur la théorie des eaux courantes.
Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 23 :1–680, 1877.
- [94] Estivalezes.
 Notes de cours enseiht, toulouse.
 2006.
- [95] S Mossaz, D Colombet, and F Ayela.
 Hydrodynamic cavitation of binary liquid mixtures in laminar and turbulent flow regimes.
Experimental Thermal and Fluid Science, 80 :337–347, 2017.
- [96] M. Medrano, P. J. Zermatten, C. Pellone, J. P. Franc, and F. Ayela.
 Hydrodynamic cavitation in microsystems. I. Experiments with deionized water and nanofluids.
Physics of Fluids, 23(12) :127103, December 2011.
- [97] M. Medrano, C. Pellone, P. J. Zermatten, and F. Ayela.
 Hydrodynamic cavitation in microsystems. II. Simulations and optical observations.
Physics of Fluids, 24(4) :047101, April 2012.
- [98] X Qiu, W Cherief, D Colombet, and F Ayela.
 A simple process to achieve microchannels geometries able to produce hydrodynamic cavitation.
Journal of Micromechanics and Microengineering, 27(4) :047001, April 2017.
- [99] N Otsu.
 A threshold selection method from gray-level histograms.
IEEE Transactions on systems, SMC-9 :62–66, 1979.
- [100] D Colombet, D Legendre, A Cockx, P Guiraud, F Risso, C Daniel, and S Galinat.
 Experimental study of mass transfer in a dense bubble swarm.

- Chemical Engineering Science*, 66(14) :3432–3440, 2011.
- [101] D Colombet, D Legendre, F Risso, A Cockx, and P Guiraud.
Dynamics and mass transfer of rising bubbles in a homogenous swarm at large gas volume fraction.
Journal of Fluid Mechanics, 763 :254–285, 2015.
- [102] A. Cartellier.
Post-treatment for phase detection probes in non uniform two-phase flows.
International Journal of Multiphase Flow, 25(2) :201 – 228, 1999.
- [103] Jiří Vejražka, Marek Večeř, Sandra Orvalho, Philippe Sechet, Marek C. Ruzicka, and Alain Cartellier.
Measurement accuracy of a mono-fiber optical probe in a bubbly flow.
International Journal of Multiphase Flow, 36(7) :533 – 548, 2010.
- [104] B. Stutz and S. Legoupil.
X-ray measurements within unsteady cavitation.
Experiments in Fluids, 35(2) :130–138, August 2003.
- [105] Vincent Aeschlimann, Stéphane Barre, and Samuel Legoupil.
X-ray attenuation measurements in a cavitating mixing layer for instantaneous two-dimensional void ratio determination.
Physics of Fluids, 23(5) :055101, May 2011.
- [106] N Rimbart, G Castanet, and D Funfschilling.
Measurement of thermal effects in a cavitating channel flow by 2clif.
8th International Conference on Multiphase Flow, 26-31 May, 2013.
- [107] L Rueda Villegas, D Colombet, P Guiraud, D Legendre, S Cazin, and A Cockx.
Image processing for the experimental investigation of dense dispersed flows : Application to bubbly flows.
Submitted to International Journal of Multiphase Flow, 2018.
- [108] F Takemura and A Yabe.
Gas dissolution process of spherical rising bubbles.
Chem. Eng. Sci., 53 :2691–2699, 1998.
- [109] Ryszard Pohorecki, Władysław Moniuk, Paweł Bielski, and Artur Zdrójkowski.
Modelling of the coalescence/redispersion processes in bubble columns.
Chemical Engineering Science, 56(21-22) :6157–6164, November 2001.

- [110] Daniel H. Fruman, Jean-Luc Reboud, and Benoit Stutz.
Estimation of thermal effects in cavitation of thermosensible liquids.
International Journal of Heat and Mass Transfer, 42(17) :3195 – 3204, 1999.
- [111] B Stutz and S Legoupil.
X-ray measurements within unsteady cavitation.
Experiments in Fluids, 35 :130, 2003.
- [112] JP Franc, C Rebattet, and A Coulon.
An experimental investigation of thermal effects in a cavitating inducer.
Transactions of the ASME, 126 :716, 2004.

MICRODIAPHRAGMES ET MICROVENTURIS

Microfabrication

L'apparition de la cavitation résulte de l'augmentation de la pression dynamique du liquide, causée par une brutale diminution de la section de passage du fluide. En conséquence de la loi de Bernoulli, la valeur de la pression statique du liquide chute sous la valeur de sa pression de vapeur saturante. Les microdiaphragmes et les microventurris ont été conçus et fabriqués avant mon arrivée au laboratoire. Le motif général d'un microdiaphragme et d'un microventurri est montré dans la figure 1.

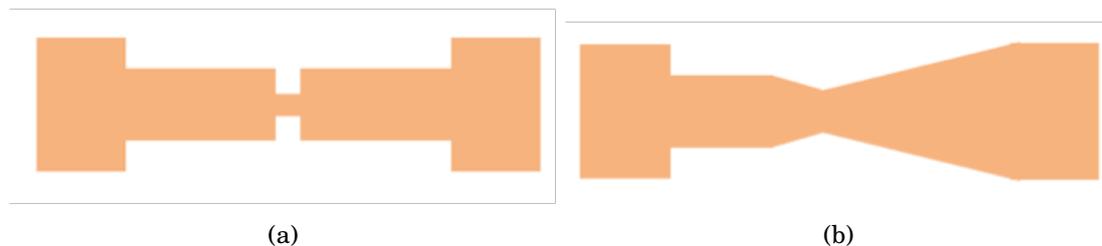


FIGURE 1: *Masque de (a) microdiaphragme (vu de dessus); (b) microventuri (vu de dessus).*

La géométrie de ces microsystèmes est dictée par celle du masque. La fabrication consiste donc à faire transférer le motif du masque au wafer de silicium, à graver le silicium et à effectuer le scellement anodique. L'attaque ionique réactive profonde (Deep RIE) a été utilisée comme processus de gravure, cela permet d'atteindre un rapport d'aspect élevé. La fabrication de ces systèmes avait été réalisée avant mon arrivée au LEGI. Les observations MEB et les caractérisations de microdiaphragmes et de microventurris sont montrées ci-dessous :

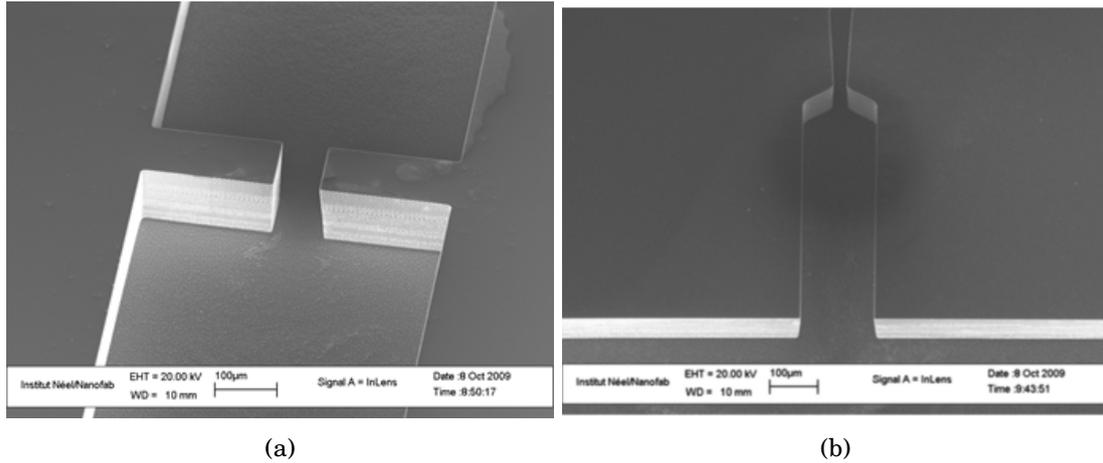


FIGURE 2: Photos de SEM sur les dispositifs. (a) microdiaphragme (vue de dessus) et (b) microventuri (vue de dessus).

Microdiaphragme

La géométrie d'un microdiaphragme est montrée sur la Fig. 5(a). Des réservoirs relativement larges, au sein desquels la vitesse d'écoulement est quasi nulle, sont situés aux extrémités du canal, avec des pressions statiques P_{in} et P_{out} . Le fluide s'écoule à travers un microcanal de section rectangulaire, largeur $W = 510 \mu m$, longueur $L = 1500 \mu m$ et hauteur H , et subit une perte de charge régulière entre 1' et 1, (tout comme entre 3 et 3'). La présence d'un microdiaphragme de largeur $w \ll W$, longueur $l = 100 \mu m$ et de même hauteur H que le canal augmente la vitesse débitante du fluide, qui atteint un maximum au niveau de la vena contracta au point 0.

Au point 0, la section de passage du fluide A_0 est plus petite que la section de passage du diaphragme A_2 et on définit le coefficient de contraction $C_c = \frac{A_0}{A_2}$.

La perte de charge linéaire est :

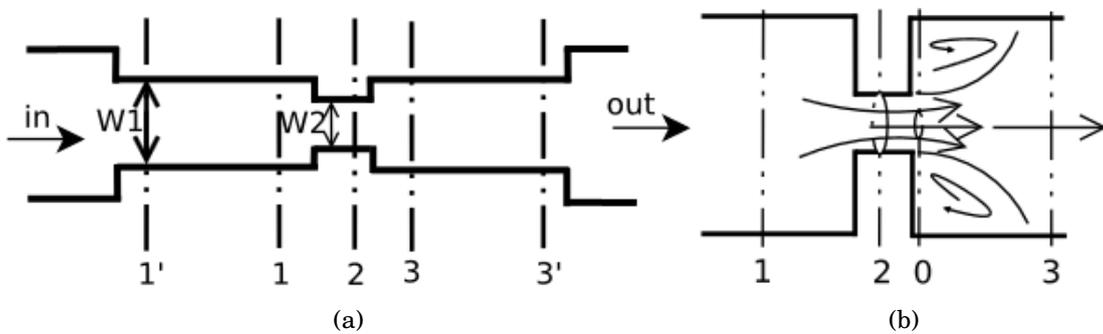


FIGURE 3: (a) Géométrie principale de microdiaphragme ; (b) détail de section passage de microdiaphragme.

$$(5.1) \quad \Delta P_{lin} = \frac{96}{Re} \frac{2L}{D_h} \frac{1}{2} \rho v_1^2 = 24\mu L \frac{1}{WH^3} \left(1 + \frac{H}{W}\right)^2 Q$$

$$\text{Dont } v_1 = \frac{Q}{WH}$$

La perte de charge singulière est :

$$(5.2) \quad \Delta P_{sin} = \frac{1}{C_d^2} \frac{1}{2} \rho v_2^2 = \frac{\rho}{2C_d^2} \frac{Q^2}{w^2 H^2}$$

$$\text{Dont } v_2 = \frac{Q}{wH}$$

La perte de charge dans le microdiaphragme s'écrit :

$$(5.3) \quad P_{in} - P_{out} = \Delta P = 24\mu L \frac{1}{WH^3} \left(1 + \frac{H}{W}\right)^2 Q + \frac{\rho}{2C_d^2} \frac{Q^2}{w^2 H^2}$$

En fixant la pression de sortie P_{out} à une valeur constante et en augmentant progressivement Q , les pertes de charges linéaires sont d'abord prédominantes et P_0 , pression au point du minimum attendu, augmente. Ensuite, les effets dynamiques dominent et P_0 commence à diminuer.

Notant qu'il n'y a pas perte de charge à la zone 1-0, la perte de charge singulière se situe principalement à la zone 0-3, la moitié de perte de charge linéaire se situe à la zone 3-3'. Avec l'équation Bernoulli, il y a :

$$P_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 = P_0 + \frac{1}{2} \rho v_0^2$$

$$P_0 + \frac{1}{2} \rho v_0^2 - \Delta P_{sin} - \frac{1}{2} \Delta P_{lin} = P_{3'} + \frac{1}{2} \rho v_{3'}^2$$

Selon l'équation Borda-Carnot, $\Delta P_{sin} = \frac{1}{2} \rho (v_0 - v_3)^2$. Dans le canal, $v_{3'} = v_3 = v_1 = \frac{Q}{WH}$. Il y a donc la relation :

$$(5.4) \quad P_0 = P_{out} + 12\mu L \frac{1}{WH^3} \left(1 + \frac{H}{W}\right) Q - \frac{\rho}{W^2 H^2} \left(\frac{W}{C_{cw}} - 1\right) Q^2$$

Equation 5.5 est la relation entre la pression à point 0 et le débit volumique. Quand le débit atteint une valeur critique Q_{cav} , la pression atteint sa valeur saturante, et la cavitation peut apparaître. Il faut noter que la condition $P_0 < P_{vap}$ ne veut pas dire que la cavitation va être générée instantanément, parce que le fluide peut rester dans un état liquide métastable avant de générer la cavitation.

En considérant que la perte de charge singulière est prédominante, la condition théorique $P_0 = P_{vap}$ conduit à :

$$(5.5) \quad Q_{cav} = WH \sqrt{\frac{P_{out} - P_{vap}}{\rho \left(\frac{W}{C_{cw}} - 1\right)}}$$

L'hypothèse que les pertes de charges linéaires sont négligeables reste valable tant que $P_{out} \gg \frac{36C_c \mu^2 L^2 w}{\rho WH^4}$

La relation entre le coefficient de contraction C_c et le coefficient de décharge C_d est obtenue par la perte de charge singulière $\Delta P_{sin} = \frac{1}{C_d^2} \frac{1}{2} \rho v_2^2 = \frac{1}{2} \rho (v_0 - v_3)^2$, il y a donc :

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_c} - \frac{w}{W}$$

Le nombre de cavitation est le rapport entre la différence de pression locale et l'énergie cinétique, il est utilisé pour caractériser le potentiel de fluide à caviter :

$$\sigma = \frac{P_3 - P_0}{\frac{1}{2} \rho v_0^2}$$

Selon l'équation Bernouill, $P_3 + \frac{1}{2} \rho v_3^2 = P_0 + \frac{1}{2} \rho v_0^2 - \Delta P_{sin}$, quand $P_0 = P_{vap}$ en combinant l'équation Borda-Carnot, on a donc :

$$\sigma_{cav} = \frac{2w}{C_d W}$$

Cette valeur critique dépend de la dimension de microdiaphragme et du coefficient de décharge. Pour chaque géométrie de microdiaphragme, il est possible de calculer le débit théorique Q_{cav} et la différence de pression $\Delta P = P_{in} - P_{out}$ correspondante au-dessus desquels la transition d'un régime d'écoulement monophasique liquide vers un régime diphasique cavitant est susceptible de se produire.

Microventuri

La géométrie des dispositifs de type microventuris est montrée sur la Fig.4. Un calcul similaire au précédent s'applique à ces systèmes. Considérant encore que les vitesses d'écoulement sont négligeables dans les réservoirs amont et aval, la différence de pression totale $P_{in} - P_{out}$ se réduit à la somme de la perte de charge singulière dans le rétrécissement et de la perte de charge régulière dans le diffuseur de longueur L, entre 2 et 3 (le pertes au niveau de l'entrée de largeur ($W_1 = 170 \mu m$) sont négligeables). Le détail des calculs est disponible dans la référence de Medrano et al1. On trouve :

$$P_{in} - P_{out} = \frac{1}{2} \rho \left(1 - \left(\frac{w_2}{W_1} \right)^2 \right) \left(\frac{1}{C_v^2} - 1 \right) v_2^2 + 2v_2 F(w_2, W_3, H)$$

avec $F(w_2, W_3, H) = 3\mu L \left[\frac{W_3 + w_2}{w_2 W_3^2} + \frac{4}{H W_3} + \frac{2w_2}{H^2 (W_3 - w_2)} \right] \ln \frac{W_3}{w_2}$

Où C_v est le coefficient de venturi et $F(w_2, W_3, H)$ est une fonction relative aux pertes de charges linéaires dans le diffuseur.

Le débit théorique critique au-dessus duquel la cavitation peut apparaître obéit à la relation :

$$Q_{cav} = \frac{2w_2 H}{\rho} \times \left(F(w_2, W_3, H) + \sqrt{F^2(w_2, W_3, H) + \frac{\rho}{2} (P_{out} - P_{vap})} \right)$$

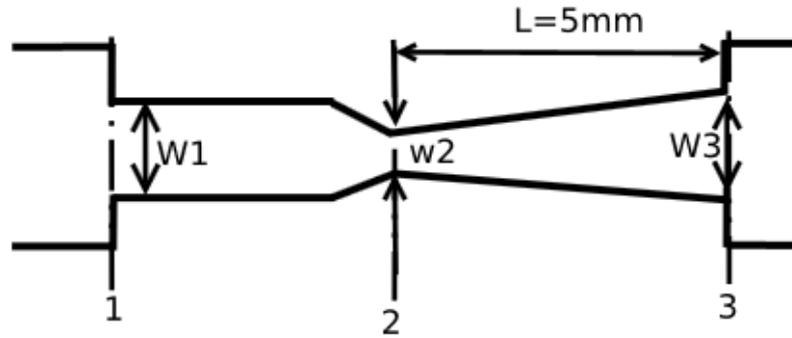


FIGURE 4: Montage expérimental sur la caractérisation du microfluide.

Le nombre de cavitation est :

$$\sigma = \frac{P_3 - P_2}{\frac{1}{2}\rho v_2^2} \approx \frac{2(P_{out} - P_{vap})H^2 w_2^2}{\rho Q^2}$$

Quand $P_2 = P_{vap}$

$$\frac{1}{\sigma_{cav}} = 1 + \frac{4F(w_2, W_3, H)}{\rho(P_{out} - P_{vap})} \times (F(w_2, W_3, H) + \sqrt{F^2(w_2, W_3, H) + \frac{\rho}{2}(P_{out} - P_{vap})})$$

Pour les venturis, le nombre de cavitation critique dépend de la pression de sortie.

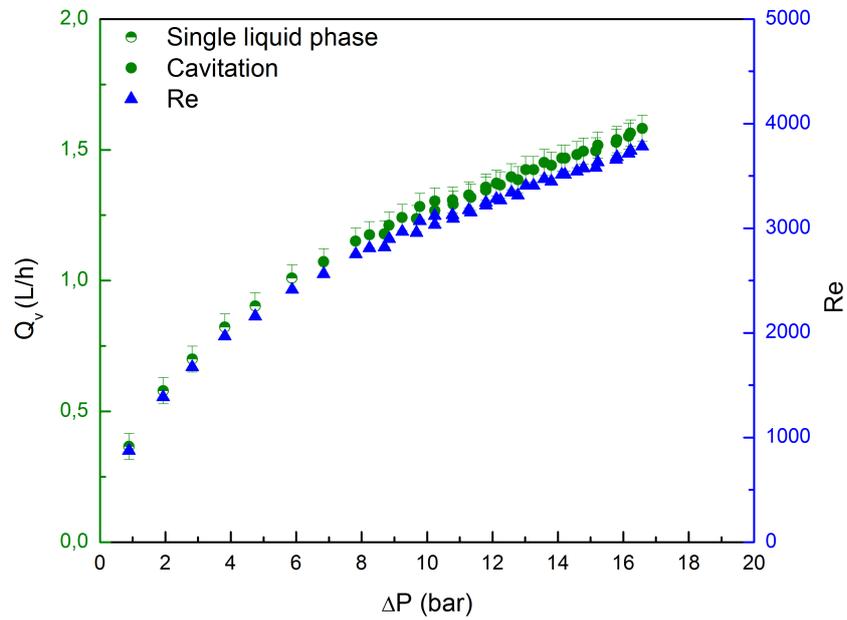
Caractérisations

Quatre nouveaux microdiaphragmes et deux nouveaux microventuris ont été caractérisés avec de l'eau déionisée pendant la thèse. Leurs caractéristiques géométriques sont détaillées dans le tableau 1.

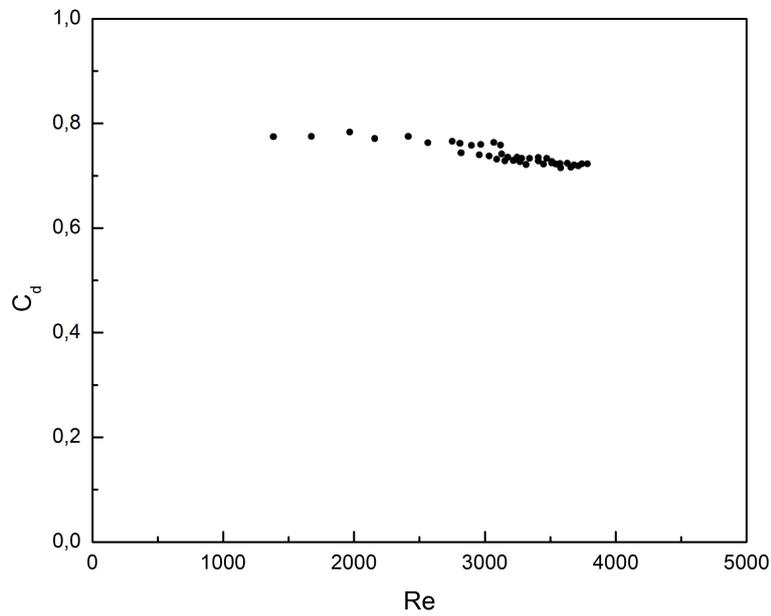
L'écoulement est observé avec une binoculaire. On présente l'exemple du microdiaphragme L3. La relation expérimentale entre la perte de charge et le débit est montrée sur la Figure 5(a). Les données correspondant à un écoulement monophasique sont représentées par des carrés bleus, celles correspondant à un écoulement cavitant sont représentées par des carrés rouges. D'après les équations 5.1 et 5.2, on attendait une transition vers un régime cavitant pour $Q_{cav} = 0,86 \text{ L/h}$ et $\Delta P = 6,16 \text{ bar}$ (ΔP_{sin} , ΔP_{lin} est négligeable). En régime monophasique liquide, on observe bien une évolution quadratique de $\Delta P(Q_v)$, qui permet de calculer la valeur expérimentale de C_d . Dans ce régime, on constate que le coefficient de décharge C_d ne varie pas énormément avec le nombre de Reynolds (comme d'ailleurs pour tous les types de diaphragmes, comme montré dans le Tableau 1). Expérimentalement, la cavitation a commencé sous une perte de charge d'environ 6 bar à $Re = 837$, comme attendu selon le calcul théorique. Quand la pression d'entrée augmente, la cavitation se

produit soudainement, la phase vapeur conduit une chute de débit. La transition est remarquable parce qu'il est très bruyant, ainsi la poche de vapeur en aval du diaphragme est clairement observable. Quand l'écoulement est dans le régime de cavitation, le débit continue à augmenter en augmentant la pression d'entrée dans le régime de cavitation.

On a également caractérisé un microventuri (exemple : vent 13 dans la figure 6) avec du butanol comme fluide de travail. La viscosité de butanol ($0,004 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) est quatre fois plus élevée que celle de l'eau ($0,001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$), et sa pression vapeur saturante (1740 Pa) est inférieure de celle de l'eau (2300 Pa). Le butanol dans le microventuri peut générer de la cavitation à partir d'un régime laminaire.



(a)



(b)

FIGURE 5: Résultat expérimental réalisé pour Microdiaphragm L3 ($w = 62 \mu m$, $W = 500 \mu m$, $h = 170 \mu m$) avec de l'eau dé-ionisée avec la pression d'entrée inférieure à 17 bar. la relation expérimentale entre la perte de charge, le débit de l'écoulement et l'évolution du taux de cisaillement. L'incertitude expérimentale est considérée 5%.

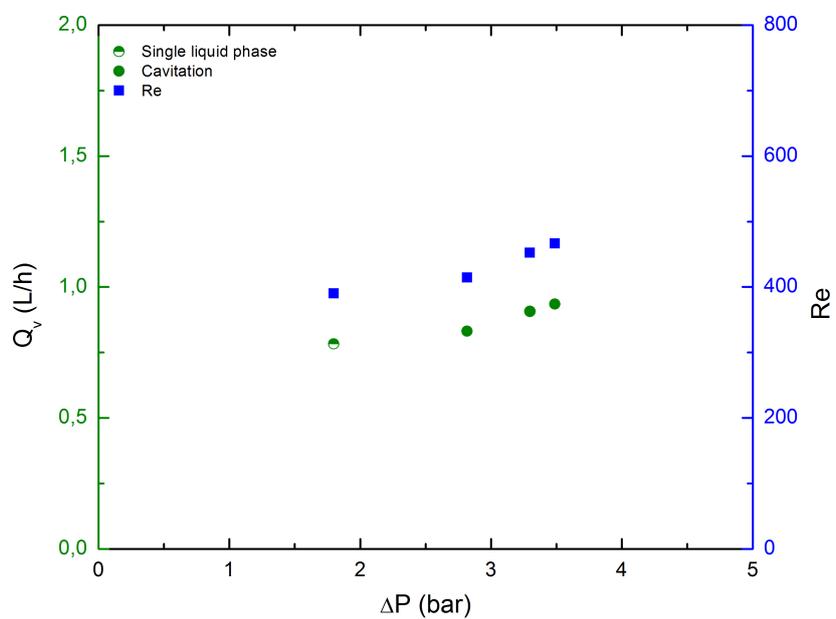


FIGURE 6: *Résultat expérimental réalisé pour Microventuri 13 avec du butanol.*

| Echantillon | w (μm) | W (μm) | H (μm) | L (mm) | D_h (μm) | ΔP_{cav} (bar) | $\Delta P_{cav-théo}$ (bar) | Q_v^{cav} (L/h) | Re_{cav} | $\dot{\gamma}$ (10^4 s^{-1}) | C_d moyen |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|----------------------------|--------------------------------------|---|---------------------------------|------------|---|----------------|
| Diaph L3 | 62 | 500 | 170 | 40 | 91 | 5,87 | 6,16 | 1,01 | 837 | 11,6 | 0,74 |
| Diaph L2 | 82 | 500 | 170 | 40 | 111 | 4,75 | 4,54 | 1,14 | 942 | 13,1 | 0,72 |
| Diaph 11 | 92 | 522 | 158 | 3 | 94 | 7,79 | 5,74 | 1,59 | 1300 | 20,3 | 0,77 |
| Diaph 7 | 69 | 521 | 145 | 3 | 116 | 5,80 | 4,19 | 1,06 | 886 | 16,1 | 0,75 |
| Vent 9 | 37 | - | 161 | 0,45 | 90 | 3,84 | - | 0,61 | 346 | 4,8 | - |
| Vent 13 | 62 | 161 | 161 | 0,50 | 60 | 3,16 | - | 0,95 | 1640 | 38,0 | - |
| Vent 13 (butanol) | 62 | 161 | 161 | 0,5 | 60 | 2,82 | - | 0,83 | 287,0 | 33,30 | - |

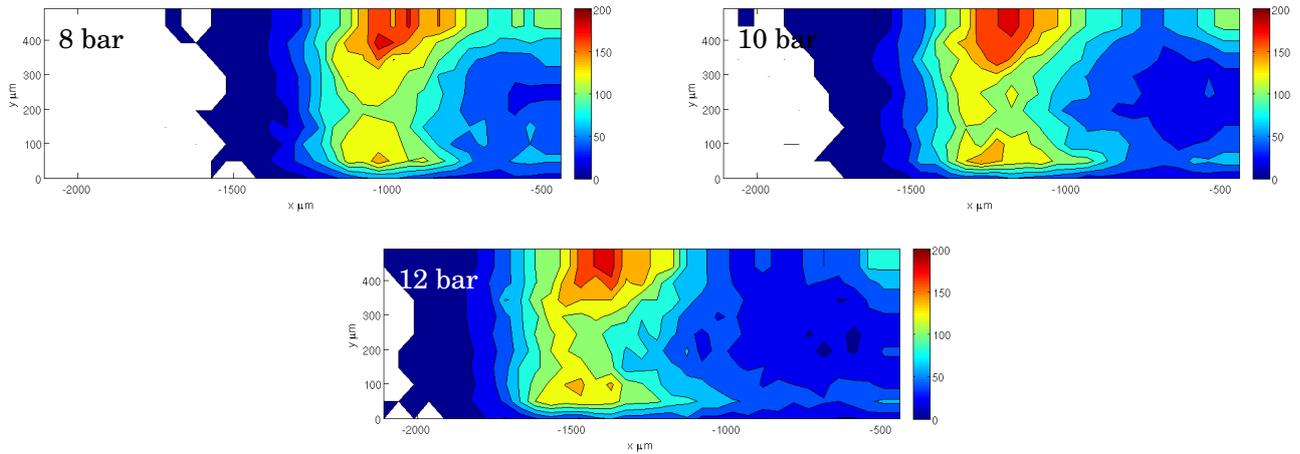
TABLE 1: Caractérisation de microdiaphragms et microventuris avec de l'eau déionisée.

w est la largeur du rétrécissement. W est la largeur du microcanal, H est la hauteur de microcanal, D_h est le diamètre hydraulique de microsystemes, ΔP et Q_v et Re représentent la perte de charge, le débit et le nombre de Reynolds quand la cavitation apparaît respectivement, dont le nombre de Reynolds est basé au niveau de rétrécissement, C_d moyen est calculé pour l'écoulement monophasique et diphasique.

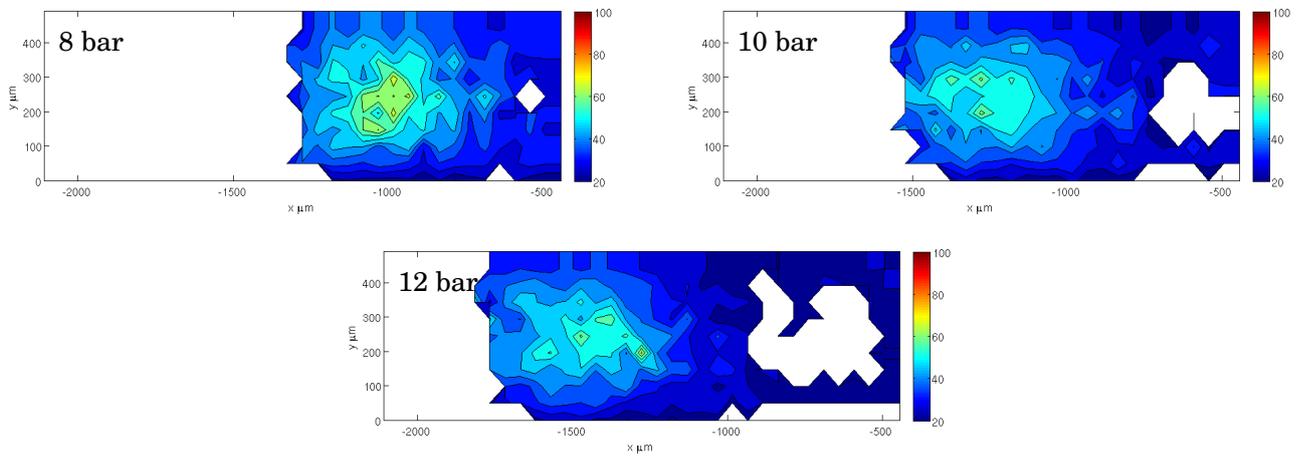
CARTOGRAPHIE 2D POUR LES RÉACTEURS

MM 7

nombre de bulles détectées



diamètre moyen $\langle d \rangle$ en $[\mu m]$



facteur de forme $\langle \chi \rangle$

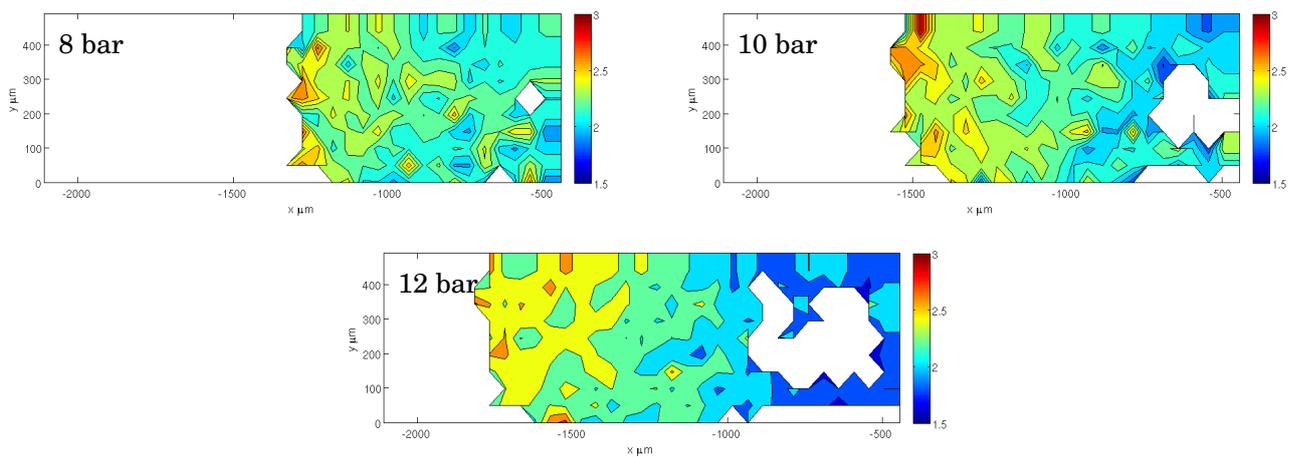
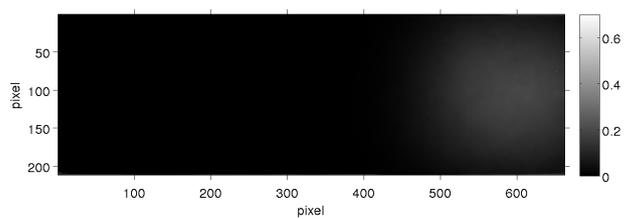


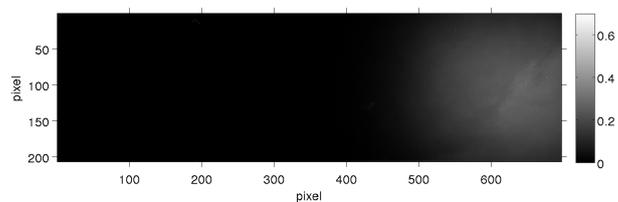
FIGURE 7: Cartographie 2D de la taille et de la forme moyenne pour **toutes les bulles détectées (convexes + concaves)**; de haut en bas : nombre de bulles dectectées, diamètre equivalent moyen $\langle d \rangle$ en $[\mu m]$ et facteur de forme $\langle \chi \rangle$ pour 4 pertes de charge differentes (8-10-12bar) pour le réacteur MM 7.

IMAGES BINARISÉES POUR LE RÉACTEUR

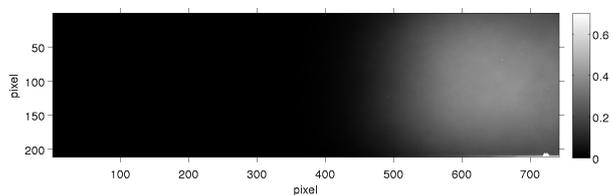
MM 5



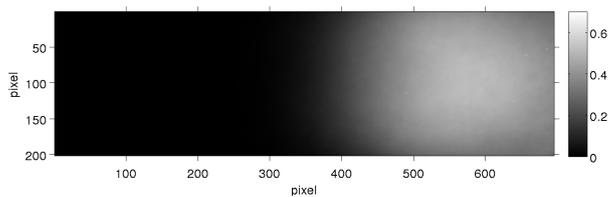
(a) 5 bar



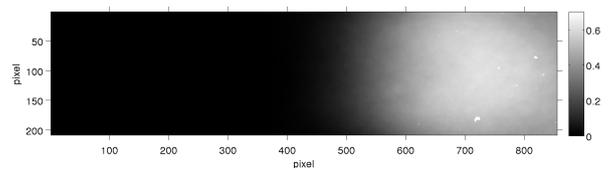
(b) 6 bar



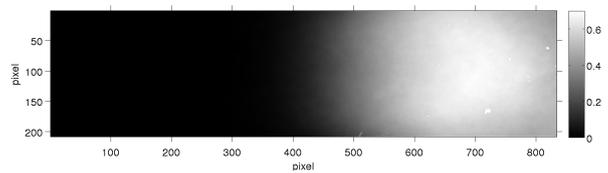
(c) 8 bar



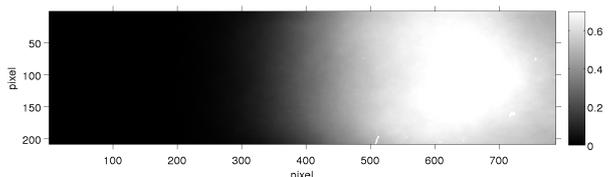
(d) 10 bar



(e) 12 bar



(f) 14 bar



(g) 17 bar

FIGURE 8: Images moyennes des images binarisées pour le réacteur MM 5.

Technical Note

A simple process to achieve microchannels geometries able to produce hydrodynamic cavitation

X Qiu, W Cherief, D Colombet and F Ayela

University of Grenoble Alpes, LEGI, F-38000 Grenoble, France
C.N.R.S., LEGI, F-38000 Grenoble, FranceE-mail: frederic.ayela@legi.cnrs.fr

Received 21 December 2016, revised 3 February 2017

Accepted for publication 9 February 2017

Published 2 March 2017

**Abstract**

We present a simple process to perform microchannels in which cavitating two phase flows are easily producible. Up to now, hydrodynamic cavitation ‘on a chip’ was reached with small flow rates inside microchannels whose micromachining had involved a deep reactive ion etching (D-RIE). The process we present here does not require a D-RIE reactor, as it is only funded on a wet etching of silicon. It leads to a so-called microstep profile, and large cavitating flow rates become possible together with moderate pressure drops.

Keywords: cavitation, microchannel, two phase flows

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Hydrodynamic cavitation is the transition of a liquid phase towards a vapour phase when the static pressure falls down below the vapour pressure P_{vap} of the fluid. It is the consequence of an increase of the velocity of the fluid, when the cross section of the flow is suddenly reduced by a constriction (diaphragm, venturi, ...) or when the fluid is operated in a propeller. Due to the Bernoulli principle, the static pressure is minimum where the average velocity u is maximum. The reduction of the cross section goes with a local pressure loss that depends on u^2 . The inception of cavitation becomes possible when the increase of the velocity may balance the pressure loss. Downstream, when the velocity recovers its initial value, the vapour bubbles collapse and the flow is in the liquid phase again.

Studying the physical aspects of hydrodynamic cavitation (as thermal effects or erosion) at macroscale requires big set up, and water is generally the fluid under test. Hydrodynamic cavitation through a micro-orifice has received recently an increasing attention, for process development [1] or medical

[2] applications for instance; the relative large size of the device allows to reach high pressure levels (>100 bars) and very high flow velocities through the orifice. Otherwise, hydrodynamic cavitation ‘on a chip’ cannot sustain very high pressures unaided, but it should allow to perform experiments unavailable at macroscale, owing to the small amount of fluid involved (special fluids and binary mixtures may be tested), owing to the small size of the whole device (cavitation can occur from a laminar flow regime) or owing to the specific flow conditions at microscale (high shear rates) [3].

Mishra and Peles [4] were the first who had performed a systematic study of hydrodynamic cavitation through silicon—Pyrex hybrid microdiaphragms and microventuris. Anodically bonded silicon—Pyrex microchannels can sustain high pressure flows of several bars, that are required for the inception of cavitation downstream these profiles. Two sorts of cavitating regimes are considered. Shear flow cavitation downstream diaphragms, with vortices in a recirculating area, and sheet cavitation downstream the throttle of a Venturi. In the past few years, our team has studied the metastable behaviour of de-ionized water and the cavitation of nanofluids

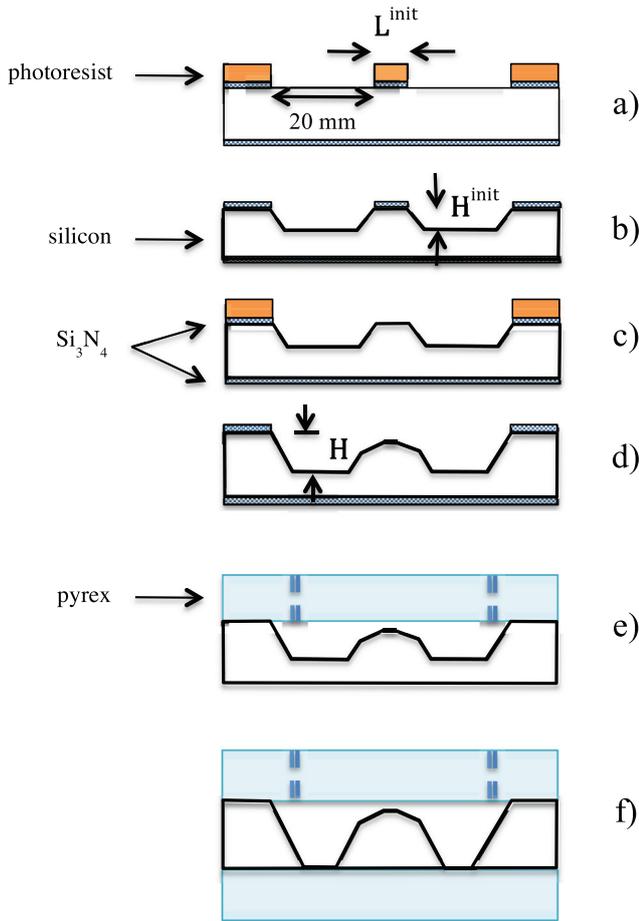


Figure 1. Microfabrication stages to perform a device with a microstep spanning the full width of the channel. a) Lithography of the channel; b) KOH etching part 1; c) lithography of the step; d) KOH etching part 2; e) nitride layer removing and anodic bonding of a cap; f) fully transparent device.

through that sort of devices [5, 6]. Owing to their small size, such microsystems could be inserted in the optical set up of a confocal microscope and thermal effects associated to the cavitation of water were observed [7].

It can be shown that cavitation can occur downstream a local shrinkage only if it is the smallest size of the shrinkage that expands [5]. Considering the design of diaphragms or venturi throttles machined in silicon, that means that the width of the orifice must be smaller than the depth of the groove. So, the typical height of the vertical walls of these profiles had to be greater than $\approx 100 \mu\text{m}$. The easier process used up to now to perform such microdevices was a deep reactive ion etching of silicon, that requires facilities which are rather limited to big nanofabrication centers. That does not facilitate a broad diffusion of hydrodynamic cavitation ‘on a chip’ towards conventional fluids mechanics laboratories. Moreover, the small apertures of the diaphragms or of the Venturi throttles are hardly compatible with the use of suspensions loaded with micrometric or submillimeter particles, because of clogging. And the cavitating flow rates vary in the range of one few liter per hour.

To overcome these limitations, we propose a process, which is easy to do, to design anodically bonded Pyrex—silicon channels with a microstep inside. The process requires a small clean-room fabrication facility, and the

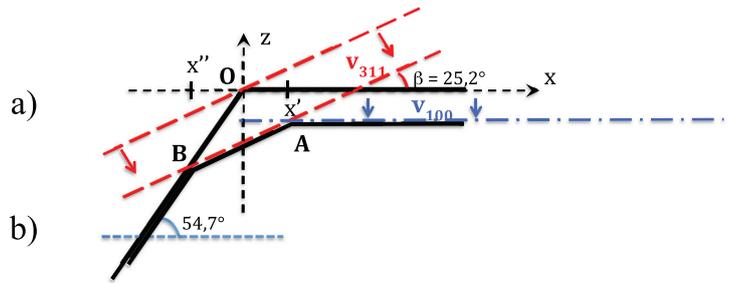


Figure 2. Time dependant evolution of the uncoated corner of the step during the 2nd KOH etching.

channels are only etched in a KOH solution. No deep RIE is needed. The profile of the flow is then similar to that studied by Iyer and Ceccio [8].

2. Micromachining

The micromachining steps are described in figure 1. We use a double side polished (100) silicon wafer with a $\approx 90\text{nm}$ thick Si_3N_4 coating on both sides. Two similar and lined up rectangles, width W , 20mm long, are lithographed onto the top face. We note L^{init} the length of the gap between the two rectangles. The sample is subjected to a SF_6 plasma (20 sccm, $2 \cdot 10^{-2}$ mbar, 20 W) to remove the naked nitride layer (a). The photoresist is removed and the sample is immersed in a KOH solution (720 g KOH + 900 ml H_2O) at 80 °C. The vertical etch rate $v_{100} = 55 \mu\text{m h}^{-1}$. The anisotropic etching of silicon occurs, enhancing the (1 1 1) planes (b). A second lithography removes the Si_3N_4 layer located at the top of the step between the two cavities (c). The photoresist is removed and a wet etching in KOH takes place again (d). The base of the channel continues to be etched. At the same time and owing to the lack of a coating nitride layer, etching of the step commences on the top surface in the vertical direction, but also in the exposed corner of the (100) and (1 1 1) planes intersection. Fast—etching (3 1 1) planes emerge at the top of the microstep [9, 10]. The duration of the wet etching will determine the final depth H of the channel, the final height of the step and so the size of the reduced cross section. It is obvious that several parameters can infer the final geometry of the channel: the initial length of the gap L^{init} , the intermediary height H^{init} and the amount of time of the second part of the etching are intimately correlated, as will be discussed later. The residual Si_3N_4 layer is removed from both sides and a Pyrex cap with drilled holes is anodically bonded onto the silicon substrate (e). We note h the gap between the top of the microstep and the bottom of the Pyrex cap.

It should be considered that fully transparent devices can also be machined, when H is the total thickness of the silicon wafer, and when a second Pyrex cap is bonded onto the bottom of the channel (f).

The shape of the microstep can be predicted, knowing the ratio $R = v_{311}/v_{100}$ of the etch rates of the (3 1 1) and (100) planes respectively. Considering the notations of the figure 2, the time dependant coordinates of the two corners arising from the emergence of the (3 1 1) planes are determined as

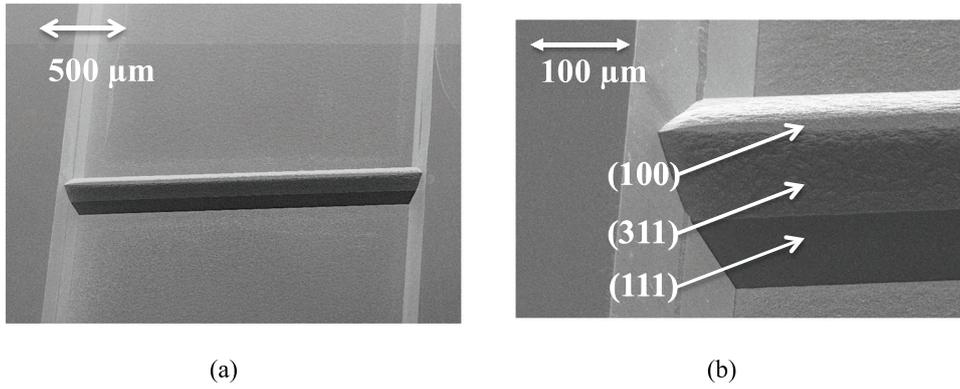


Figure 3. (a) SEM micrograph of the silicon part of a channel, and (b) zoom on the step, exhibiting the different planes involved in the structure.

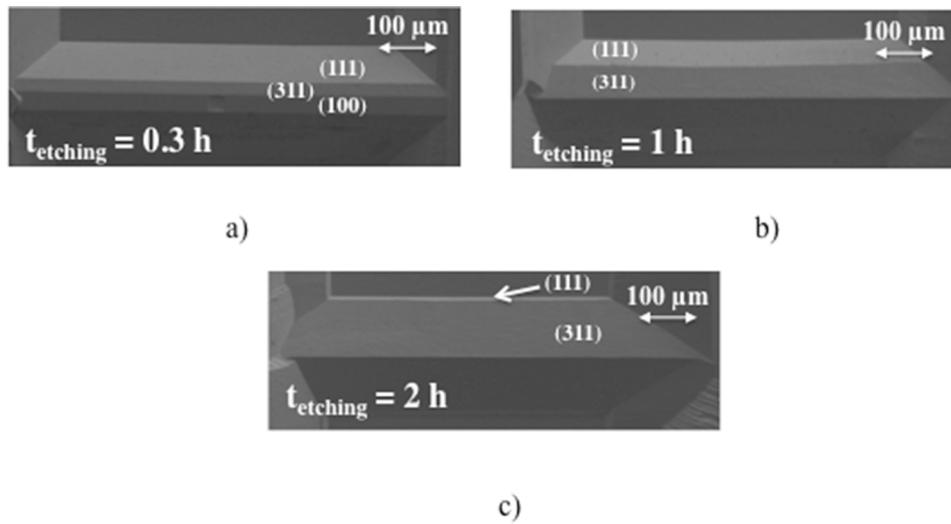


Figure 4. SEM observations of the evolution of the top of a microstep during the KOH wet etching. Durations of the etching are a) 0.3h, b) 1h, and c) 2h.

follows. The corner $A(x', z')$ corresponds to the intersection of the propagation of the plane $z(x, t) = \tan\beta \cdot x - v_{311}\cos\beta \cdot t$ with the plane $z'(x, t) = z'(t) = -v_{100} \cdot t$. As $\tan\beta = \sqrt{2/3}$, one finds:

$$x'(t) = 3v_{100} \cdot t \cdot (R \cdot \cos\beta - 1) / \sqrt{2}. \quad (1)$$

The corner $B(x'', z'')$ corresponds to the intersection of the plane $z(x, t)$ aforementioned with the plane $z = \tan 54.7 \cdot x = \sqrt{2} \cdot x$. One finds:

$$x'' = -3\cos\beta \cdot Rv_{100} \cdot t / (2\sqrt{2}). \quad (2)$$

R depends on the KOH concentration [10]. In our experimental conditions, $R = 1.70$.

It is also possible to determine the duration t^* beyond which the (311) planes overwhelm the (100) top plane, by considering that $x'(t^*) = L^{init}/2$:

$$t^* = \frac{L^{init}}{[3\sqrt{2}v_{100}(R\cos\beta - 1)]}. \quad (3)$$

SEM snapshots of the silicon part of a complete microchannel are displayed in figure 3. A zoom of the profile (figure 3(b)) enhances the visible cristallographic planes

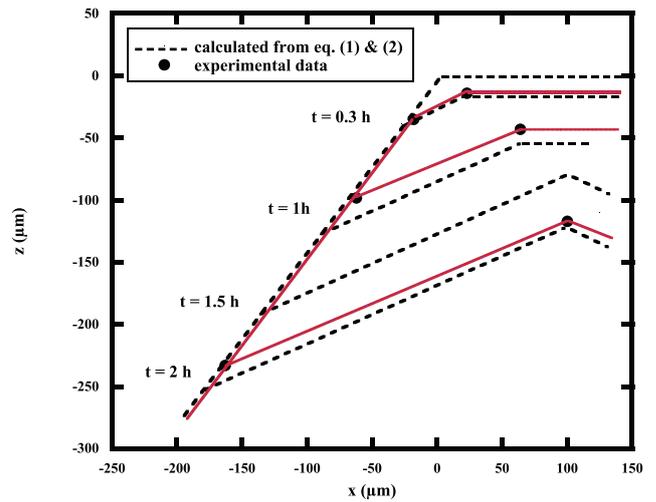


Figure 5. Comparison between the calculated time evolution of a step initially 200 μm long, and the measured profiles.

(100), (111), and (311). Intermediate views during the 2nd KOH etching part of another sample have been recorded, and are displayed in figure 4. They correspond to a duration of the etching of 0.3 h, 1 h and 2 h respectively. The initial length

Table 1. Geometrical parameters of 9 devices under test. d_H is the hydraulic diameter of the shrinkage.

| Device | d_h (μm) | A (μm^2) | W (μm) | h (μm) | H (μm) | h/H | L (μm) |
|--------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|-----------------------|
| 1 | 99 | 50856 | 1015 | 52 | 160 | 0.325 | 29 |
| 2 | 134 | 69840 | 1021 | 72 | 182 | 0.396 | 111 |
| 3 | 71 | 71514 | 2012 | 36 | 144 | 0.250 | 29 |
| 4 | 84 | 85892 | 2028 | 43 | 151 | 0.285 | 145 |
| 5 | 198 | 104060 | 1024 | 110 | 383 | 0.287 | 41 |
| 6 | 213 | 111860 | 1024 | 119 | 383 | 0.311 | 5 |
| 7 | 233 | 132858 | 1100 | 132 | 371 | 0.356 | 1 |
| 8 | 232 | 238989 | 2030 | 123 | 382 | 0.322 | 27 |
| 9 | 282 | 302860 | 2100 | 152 | 382 | 0.398 | 3 |

of the top of the step under consideration in figure 4 was $L^{\text{init}} = 100 \mu\text{m}$. Equation (3) gives $t^* = 48 \text{ min}$, that is consistent with the sharp pointed top noticeable in figures 4(b) and (c). Other profiles of another sample, with $L^{\text{init}} = 200 \mu\text{m}$, have been recorded with a Dektak 6M profiler. Once again, the data agree with the calculations of equations (1) and (2), as displayed in figure 5 where the time dependent locations of the planes intersections are plotted.

3. Hydrodynamic cavitation

Because of the KOH anisotropic etching of the walls, the average velocities of the fluid through the main channel and through the shrinkage are calculated with average widths W' and w' respectively. We consider that the total pressure drop between the inlet and the outlet of the microdevices is mainly caused by the microstep:

$$\Delta P = P_{\text{in}} - P_{\text{out}} = K \cdot \frac{1}{2} \rho \frac{Q^2}{(w'h)^2} \quad (4)$$

where Q is the flow rate and K is the coefficient used to describe the local pressure loss. Dissipation occurs downstream the vena contracta. So, there is a simple relationship between P_{in} and the minimum pressure level P_{min} reached in the vena contracta:

$$P_{\text{in}} + \frac{1}{2} \rho \frac{Q^2}{(W'H)^2} = P_{\text{min}} + \frac{1}{2} \rho \frac{Q^2}{C_c^2 (w'h)^2} \quad (5)$$

where C_c is the contraction coefficient. The threshold of cavitation is likely to occur when $P_{\text{min}} < P_{\text{vap}}$. With water as the working fluid emerging at $P_{\text{out}} = P_{\text{atm}}$, we may consider that $P_{\text{vap}} \approx 0$. From equations (4) and (5), the critical average velocity inside the shrinkage u_{cav} above which the onset of cavitation is likely to occur is:

$$u_{\text{cav}}^2 = \frac{2P_{\text{atm}}}{\rho} \frac{1}{\frac{1}{C_c^2} - K - \alpha \frac{h^2}{H^2}} \quad (6)$$

and the corresponding pressure drop:

$$\Delta P_{\text{cav}} = P_{\text{atm}} \cdot \frac{K}{\frac{1}{C_c^2} - K - \alpha \frac{h^2}{H^2}} \quad (7)$$

where $\alpha = (w'/W')^2$. Our experiments have demonstrated that $1.1 < \alpha < 1.5$. It is obvious that the ratio h/H is the key parameter for the design of the cavitating microdevices. Above a critical ratio h/H , u_{cav} and ΔP_{cav} rise up dramatically and this makes it difficult to reach a two phase flow regime. ΔP_{cav} is mainly determined by the ratio h/H , but then the corresponding critical flow rate (and the critical Re number in the shrinkage) depend on the width W of the channel.

The order of magnitude of C_c and K in similar geometries [5] is $C_c = 0.65$ and $K \approx 2$ respectively. In order to design microdevices working under moderate pressure drops $\Delta P_{\text{cav}} < 10 \text{ bars}$, the ratio h/H must obey $h/H < \approx 0.40$. Such a conclusion may be also reached by considering the cavitation number σ defined by $\sigma \approx P_{\text{in}}/(1/2 \rho u^2)$, where u is the average velocity of the fluid in the gap. From equations (6) and (7), it can be established that the onset of cavitation corresponds to:

$$\sigma < \sigma_{\text{cav}} = \frac{1}{C_c^2} - \alpha \frac{h^2}{H^2} \quad (8)$$

The greatest ratio h/H , the lowest σ_{cav} , corresponding to the highest velocities and so to the highest pressure drops ΔP_{cav} .

We have designed 9 different channels with a microstep inside. The characteristics of the channels are listed in table 1. The channels are listed in ascending values of the cross section $A = w'h$ of the shrinkage. The length L of the top of the step runs from $5 \mu\text{m}$ to $145 \mu\text{m}$, and devices 7 and 9 exhibit a sharp tipped profile.

Figure 6 displays the experimental $\Delta P(Q)$ relationship for each device, in a single liquid phase flow. Uncertainties on the experimental values of ΔP and Q are integrated in the size of the plots. The quadratic evolutions confirm the assumption that the total pressure drop is mainly the consequence of the shrinkage (the losses due to the hydraulic connections between the device and external tubes are small in front of the losses inside the channel). From the slopes of the graphs, it is possible to calculate K for each device. We find $1.2 < K < 3$ and the average value $K = 1.96$ is consistent with the former hypothesis.

It is now possible to calculate, with the help of equation (7), the levels of pressure drops from which the onset of cavitation is expected, and the corresponding Re_{cav} numbers in the shrinkage. Using $1.96 < K < 2.02$, we find $5.8 \text{ bars} < \Delta P_{\text{cav}} < 13 \text{ bars}$.

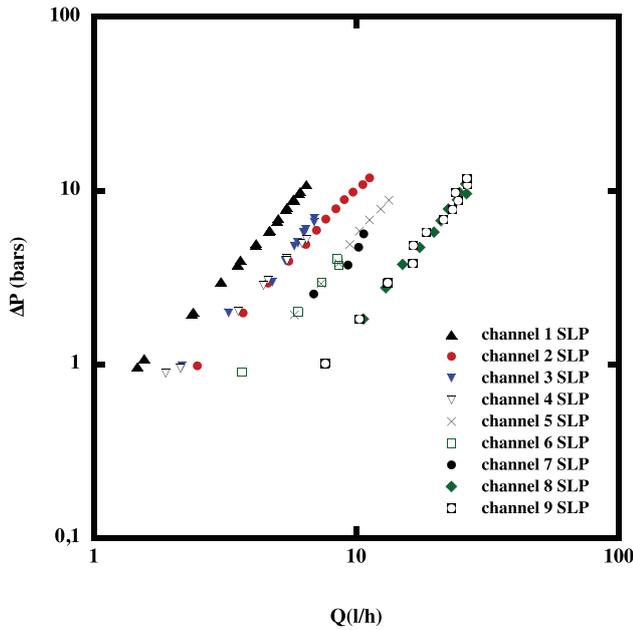


Figure 6. Relationship between the total pressure drop applied across each device and the resulting flow rate, in the single liquid phase (SLP) flow regime.

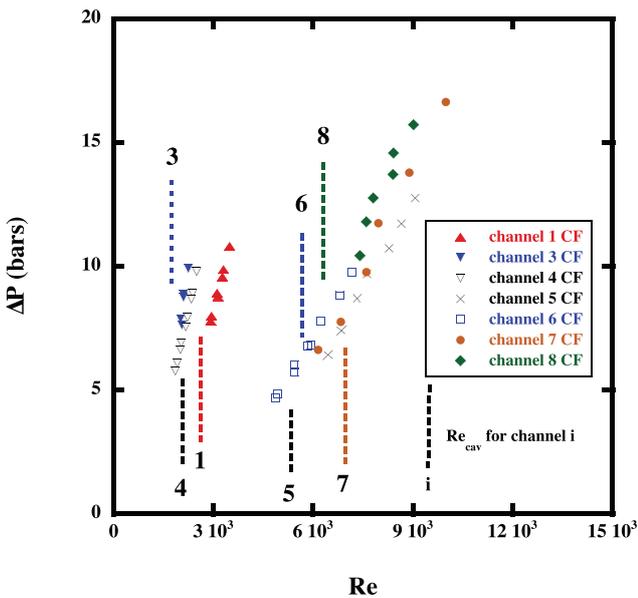


Figure 7. Two phase cavitating flows (CF) data gathered in a $\Delta P(\text{Re})$ graph. For each device, the calculated critical Re_{cav} number above which cavitation is likely to occur is plotted with a dashed line.

The critical calculated Re_{cav} values are plotted in figure 7, together with the experimental data of the cavitating two-phase flows. During the runs devoted to record the data, the maximum pressure drops applied to the devices did not generally exceed 12 bars. In these conditions, we could not reach a cavitating flow regime with devices 2 and 9. That is consistent with the fact that both devices obey $h/H \approx 0.40$. Considering the other devices, the experimental onset of cavitation is in a

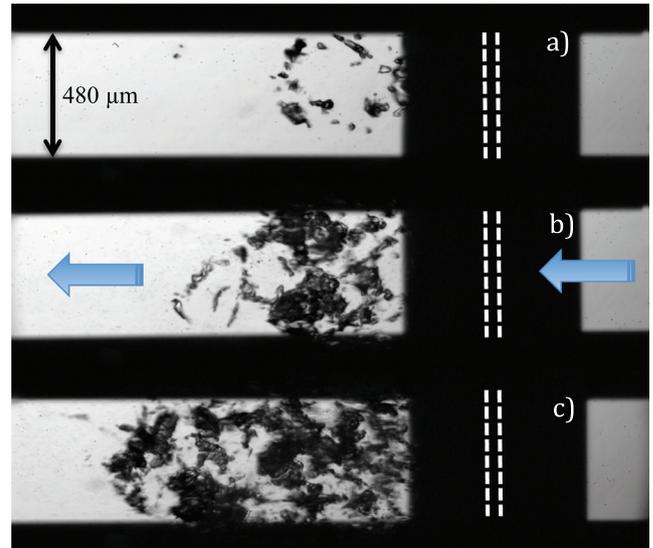


Figure 8. High speed camera observations of water cavitating flows (the arrows indicate the direction of the flow). (a) $\Delta P = 6$ bars and $Q = 9.8 \text{ l h}^{-1}$; (b) $\Delta P = 10$ bars and $Q = 12.8 \text{ l h}^{-1}$; (c) $\Delta P = 17$ bars and $Q = 17.7 \text{ l h}^{-1}$.

good agreement with what was expected. For the nine devices under test, the ratio L/h runs from 0.01 to 3.37. It should be noticed that neither the length L of the top of the step nor the ratio L/h did demonstrate any influence onto the inception of cavitation.

Figure 8 is a set of optical snapshots of the top of the device 5, with three cavitating flow rates: (a) $\Delta P = 6$ bars (inception of cavitation), (b) $\Delta P = 10$ bars, (c) $\Delta P = 17$ bars. Water is flowing from the right to the left of the picture. The flow rates are 9.8 l h^{-1} , 12.8 l h^{-1} and 17.7 l h^{-1} respectively. The length of the bottom of the step is $868 \mu\text{m}$, the length L of the top of the step is $41 \mu\text{m}$. The location of the top of the step is marked with white dashed lines, as guide for the eyes. The average velocities in the shrinkage are 26 m s^{-1} , 34 m s^{-1} and 47 m s^{-1} respectively. The dimensionless ratios $\sigma/\sigma_{\text{cav}}$ are $\sigma/\sigma_{\text{cav}} = 0.92$ (a), 0.85 (b), 0.69 (c) respectively. The expansion of the bubbly vapour cloud, when the cavitation number decreases, is clearly noticeable. These pictures are very similar to those published by Iyer and Ceccio [8], and they demonstrate that shear-flow cavitation is occurring

4. Conclusion

A simple process involving two KOH etching phases is proposed, to perform microchannels able to deliver strong cavitating flows. A microstep is spanning the full width of the channel. Experiments have confirmed the validity of the process and of a simple hydrodynamic model. The ratio of the shrunk cross section to the total cross section is the key parameter, that determine the minimum pressure drop above which the onset of cavitation is likely to occur. Fully optically transparent devices can be machined. That process open the way to studies where relative large flow rates cavitating flows become possible in a ‘lab on a chip’ environment.

Acknowledgments

The team of the Nanofab platform (C.N.R.S.) is greatly acknowledged for technical support. This work was financially supported by the C.N.R.S. (Projets exploratoires INSIS).

References

- [1] Gothsch T, Schilcher C, Richter C, Beinert S, Dietzel A, Bütgenbach S and Kwade A 2015 *Microfluid. Nanofluid.* **18** 121–30
- [2] Perk O Y, Sesen M, Gozuacik D and Kosar A 2012 *Ann. Biomed. Eng.* **40** 1895–902
- [3] Mossaz S, Colombet D and Ayela F 2017 *Exp. Therm. Fluid Sci.* **80** 337–47
- [4] Mishra C and Peles Y 2005 *Phys. Fluids* **17** 113602
- [5] Medrano M, Zermatten P-J, Pellone C, Franc J-P and Ayela F 2011 *Phys. Fluids* **23** 127103
- [6] Medrano M, Pellone C, Zermatten P-J and Ayela F 2012 *Phys. Fluids* **24** 047101
- [7] Ayela F, Medrano Munoz M, Amans D, Dujardin C, Brichart T, Martini M, Tillement O and Ledoux G 2013 *Phys. Rev. E* **88** 043016
- [8] Iyer C O and Ceccio S L 2002 *Phys. Fluids* **14** 3414–31
- [9] Bao M, Li X, Shen S and Chen H 1997 *Sensors Actuators A* **63** 217–21
- [10] Resnik D, Vrtacnik D and Amon S 2000 *J. Micromech. Microeng.* **10** 430–9

Hydrodynamic Cavitation through “Labs on a Chip”: From Fundamentals to Applications

Frederic Ayela^{1*}, Wahid Cherief¹, Damien Colombet¹, Gilles Ledoux², Mateo Martini²,
Stephane Mossaz¹, Darjan Podbevsek², Xiaoyu Qiu¹ and Olivier Tillement²

¹ LEGI, Université Grenoble Alpes, CS 40700, 38058 Grenoble Cedex 9 - France

² ILM, Université C. Bernard Lyon 1, 69622 Villeurbanne Cedex - France

e-mail: frederic.ayela@legi.cnrs.fr

* Corresponding author

Abstract — Monitoring hydrodynamic cavitation of liquids through “labs on a chip” (i.e. microchannels with a shrinkage, such as microdiaphragms or microventuris) is an improvement in experimental approaches devoted to study the mechanisms involved in these multiphase flows. The small sizes of the reactors do not require big substructures. Flow rates of around 1 L/h make possible the characterisation of rare, toxic or expensive pure fluids or mixtures. Moreover, because of that microfluidic approach, a unique inception of the cavitation from a laminar flow regime is also possible, that provides precious databases for simulation or modelisation. Lastly, “labs on a chip” are an extremely versatile solution to perform novel experiments, as they are embeddable in tools basically designed to proceed with small samples (confocal microscopy, spectroscopy). We present here a summary of the former experiments performed by our team, concerning the fundamental aspects of hydrodynamic cavitation in a microchannel. We have recorded, with thermosensitive nanoparticles dispersed in water, the thermal signature of the growth and collapse of bubbles. We were also able to monitor the cavitation flow regime from a laminar single liquid phase. We are currently involved in applicative studies of hydrodynamic cavitation in microchannels, and preliminary results concerning liquid phase exfoliation of graphene will be also presented.

Résumé — Cavitation hydrodynamique “sur puce” : Aspects fondamentaux et appliqués —

L'émergence de la cavitation hydrodynamique ‘sur puce’ (cavitation dans des microcanaux comportant une réduction localisée de leur section de passage) est un atout pour l'étude des mécanismes impliqués dans ce type d'écoulements diphasiques. Les dimensions réduites des réacteurs s'affranchissent de l'utilisation d'infrastructures lourdes. Des débits de l'ordre du litre par heure rendent possible l'étude de fluides rares, toxiques ou coûteux, ainsi que l'étude de mélanges. De plus, cette approche microfluidique est la seule qui permet sous certaines conditions l'apparition de la cavitation à partir d'un régime d'écoulement laminaire, ce qui fournit des données expérimentales intéressantes pour la modélisation. Enfin, la dimension réduite des “laboratoires sur puce” leur permet de s'intégrer dans des schémas expérimentaux (microscopes confocaux, spectrométrie) inenvisageables à plus grande échelle. Nous présentons ici un récapitulatif de résultats récemment obtenus par notre équipe, concernant des aspects fondamentaux et appliqués au génie des procédés de la cavitation hydrodynamique sur puce. Nous avons pu détecter la signature thermique de l'évaporation et de la condensation de bulles, grâce à des nanoparticules thermofluorescentes dispersées dans l'écoulement. Nous avons également piloté la transition vers la cavitation à partir d'un écoulement laminaire. Nous présentons enfin les premiers résultats de nos travaux en cours, concernant l'exfoliation en phase liquide du graphène assistée par microcavitation.

INTRODUCTION

Cavitation refers to the growth and collapse of vapour bubbles inside a liquid whose static pressure is submitted to transitions below and above the vapour pressure. Ultrasounds of sufficient intensity can create acoustic cavitation in a vessel of limited size. For its part, hydrodynamic cavitation results from the Bernoulli law: a constriction of the section of the flow will increase the velocity of a single liquid phase fluid. When the resulting decrease of the static pressure falls below the vapour pressure P_{vap} , it should trigger the inception of cavitation. Downstream, an expansion of the section of the flow slows down the velocity, and bubbles collapse because of the recovery of the static pressure. For both kinds of cavitation, bubbles may be considered as microreactors, because of the physico-chemical effects associated to the violent collapse [1] (maximum temperature and pressure inside the bubble $T_{\text{max}} \approx 10^4$ K and $P_{\text{max}} \approx 10^3$ bar).

High and low frequency ultrasounds are widely used in liquids for applications such as SonoChemistry (SC) or MultiBubbles SonoLuminescence (MBSL). For its part, hydrodynamic cavitation is generally associated to negative consequences of erosion, that occurs on the walls of the channel downstream the constriction. Erosion is the consequence of repeated shock waves and/or liquid microjets emitted after the collapse of the bubbles. The relative low amount of publications concerning SC or MBSL observed in hydrodynamic cavitation may be explained by a number of reasons, among others the macroscopic size of the channels. Bubbles in an acoustic wave are submitted to several cycles, whereas the effective number of cycles suffered by a bubble in a macroscopic cavitating flow is lower. And some special liquids or blends cannot be easily tested with macroscopic tools.

Microfluidics offer unique opportunities to perform smart experiments unachievable at macroscale. An idea, which is largely admitted, is that microfluidics is required when a small amount of fluid is needed. That is true and may be helpful when dealing with rare or toxic liquids. However, it must be pointed out that a parallel arrangement of submillimeter channels micromachined onto a silicon substrate may deliver flow rates of several liters per hour. Another asset of microfluidics is that because of small hydraulic diameters d_H involved, laminar and turbulent flow regimes may be controlled and monitored, together with a very high shear rate. Moreover, it must be noticed that microchannels may be integrated in physical or optical set up (confocal microscope, etc.) unachievable for macroscopic channels. Finally, microchannels may be used as elementary bricks involved in a more general process. The possibility to perform hydrodynamic cavitation inside such microdevices is an exciting challenge.

Hydrodynamic cavitation “on a chip” is a recent technology, that could be relevant in order to scrutinize new trends relative to fundamentals or applications of cavitation. Following the initial work of Mishra and Peles [2, 3], some researchers have considered the chemical aspects of cavitation when it occurs in microfluidic systems. Fernandez Rivas *et al.* [4] have enhanced the chemiluminescence of luminol by focusing acoustic cavitation inside micromachined crevices of micrometer sizes. SC of luminol and sonoluminescence of water have been reported by Tandiono *et al.* inside PolyDiMethylSiloxane (PDMS) microchannels submitted to acoustic waves [5]. To our knowledge, only one publication has investigated correlations between chemistry and hydrodynamic cavitation in microchannels and millichannels [6]. The authors have recorded an oxidation rate of potassium iodide up to 60 nm/min at a flow rate of ≈ 5 L/h in a millichannel, but no measurable reaction has been observed in microchannels. They believed that by decreasing the constriction size, one decreases the pressure recovery time and one increases the strength of the bubble collapse. But the growing time of the bubbles is also reduced. An optimum configuration has to be found and further experiments are needed for a better knowledge of the real phenomenon involved.

For the past five years, our team has developed a large number of experiments devoted to “cavitation on a chip”. That paper summarises some important conclusions obtained, and gives the most recent results of our currently managed researches.

1 MICROSYSTEMS DESIGNED FOR HYDRODYNAMIC CAVITATION

1.1 Geometries and Machining

The microchannels are machined onto polished silicon wafers. Silicon is a well suited material for the etching processes involved in micromachining.

Hydrodynamic cavitation results from a local constriction of the cross section of the flow. Microdiaphragms and microventuris were the only geometries considered up to now to perform hydrodynamic cavitation “on a chip” [2, 3, 7]. We have recently developed a new geometry, so-called microstep profile, which will be presented in Section 3. A general scheme of the evolution of the static pressure along the flow for the diaphragm and venturi profiles is represented in Figure 1. The design of the sizes of the channels and of their related constriction is monitored by considerations taking into account a balance between the pressure losses due to the shrinkage and the dynamic pressure drop $1/2\rho u_0^2$, where ρ is the density of the liquid and u_0 the average velocity in the constriction (the dynamic

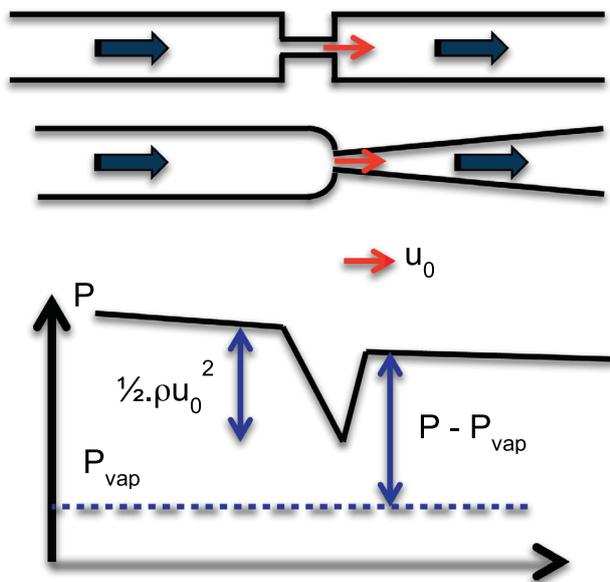


Figure 1

Top view of two geometries of microchannels considered for hydrodynamic experiments, and the corresponding pressure line. The pressure line obeys the Bernoulli principle. When a sufficiently high velocity is reached in the constriction, the pressure falls below P_{vap} and bubbles can grow. Downstream, the velocity decreases and the pressure recovers a higher value.

pressure upstream and downstream the constriction is negligible in front of $1/2\rho u_0^2$).

Detailed calculations [7] demonstrate that in microdiaphragms and microventuris, the width w of the constriction must be shorter than the height H of the grooved channel. The vertical walls of the channels must be performed by a so-called Deep-Reactive Ion Etching (D-RIE) process.

Details on micromachining processes for microfluidics are readily available in the literature [8]. A general scheme of the experimental steps involved in the micromachining of the channels is described in Figure 2. A thin UltraViolet (UV) sensitive photoresist layer ($\approx 3\ \mu\text{m}$) is spin coated onto the wafer. The wafer is baked at $100\ ^\circ\text{C}$ for 1 min, and then covered by a mask that is non-transparent except in the area that will be subsequently etched. An UV irradiation ($\approx 20\ \text{mJ}/\text{cm}^2$) is applied to the exposed photoresist. A developer solution removes the irradiated resist and reveals the top-view of the channel. A D-RIE process allows an anisotropic etching of the substrate, and a channel of uniform depth is produced.

The last step is the packaging with a hermetic encapsulation. A Pyrex cap is anodically bonded onto the silicon channel. Anodic bonding is performed at atmospheric pressure on a hot plate at $400\ ^\circ\text{C}$, by applying a negative tension ($-500\ \text{V}$) to the Pyrex cap in order to neutralize positive ions

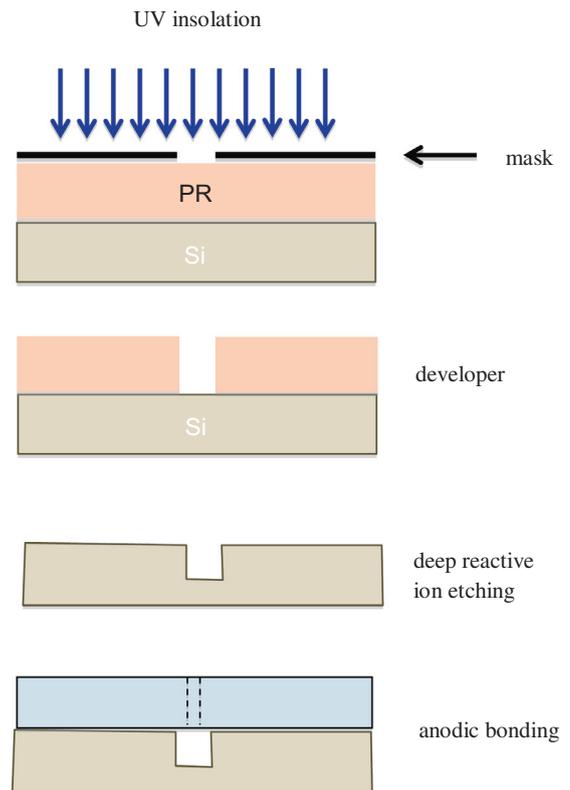


Figure 2

Experimental steps involved in the micromachining of cavitating labs on a chip. Details are given in the text.

present in Pyrex glass and to create an electrostatic bond at the interface with silicon. Prior to bonding, the Pyrex cap is drilled to provide the fluidic connection.

Typical heights of the channels range from $H = 120\ \mu\text{m}$ to $H = 140\ \mu\text{m}$. The total length of the channel is around 5 mm. The width of the throat of the microventuris is typically $30\ \mu\text{m} < w < 50\ \mu\text{m}$, the angle of the diffuser is $\approx 4^\circ$. Concerning the microdiaphragms, the width of the shrinkage $50\ \mu\text{m} < w < 80\ \mu\text{m}$ and the width of the channel $W = 500\ \mu\text{m}$. Scanning Electron Microscope (SEM) snapshots of the throttle of a microventuri and of a cross-sectional view of a microdiaphragm are displayed in Figure 3.

1.2 Hydrodynamic Behaviour

The hydrodynamic behaviour of the devices is characterised by a $\Delta P(Q)$ plot, where ΔP is the total pressure drop applied to the device and Q is the flow rate. The singular pressure loss in the constriction is generally predominant, and the relationship obeys $\Delta P \approx Q^2$. Experimental runs consist in increasing step by step the pressure drop and in recording the corresponding flow rate. Above a critical flow rate Q_{cav} that depends on geometrical parameters, cavitation

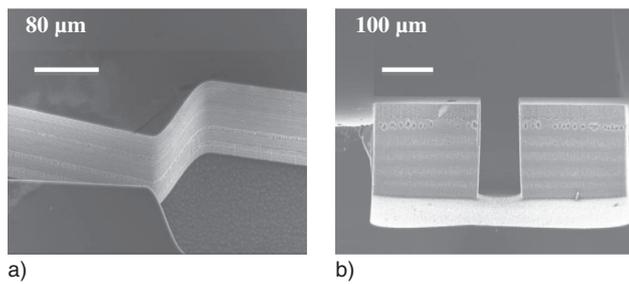


Figure 3

a) SEM snapshots of the throttle of a micro venturi and of
b) cross-sectional view of a sacrificed microdiaphragm sample micromachined in a silicon wafer.

is likely to occur. With microdiaphragms or microventuris considered here, $0.3 \text{ L/h} < Q_{\text{cav}} < 1 \text{ L/h}$ with pressure drops below 8 bar. Metastable effects have been observed with pure deionized water as the working fluid, because the smooth walls of the micromachined devices prohibit the contribution of the nuclei [7]. Once the two-phase cavitating flow has started, there is a small drop of the flow rate together with a low but audible crackle due to the collapse of the bubbles. To characterise the strength of the hydrodynamic cavitation, a cavitation number σ is generally used:

$$\sigma = \frac{P_{\text{out}} - P_{\text{vap}}}{\frac{1}{2}\rho u_0^2} \quad (1)$$

where P_{out} is the static pressure at the outlet of the channel.

A geometric meaning of σ can be understood from Figure 1. $\sigma < \sigma_{\text{cav}}$ (σ_{cav} being the cavitation number calculated with the theoretical critical flow rate Q_{cav}) means that cavitation is possible. Because of the singular pressure loss due to the constriction, $\sigma_{\text{cav}} < 1$. The smallest σ , the strongest cavitating flow regime.

Microventuris give way to pocket cavitation: a vapour pocket is linked to the throat and develop on one side of the diffuser downstream [9]. Microdiaphragms give way to shear cavitation: the liquid jet emerging from the constriction shears a residual liquid pocket, inducing vortices from where bubbles clouds can grow up.

2 FUNDAMENTAL STUDIES

We present here an overview of two fundamental studies where microdiaphragms and microventuris are at the origin of cavitation. The first one has exhibited for the first time thermal effects of water around the cavitation area. The second one was devoted to the cavitation of alcohols and binary mixtures, and an anomalous effect of ethanol has been confirmed.

2.1 Experimental Evidence of Thermal Effects

Cavitation is defined as the phenomenon of formation of vapour bubbles in a liquid, in a region where the pressure of the liquid falls below its vapour pressure. Vapour production extracts latent heat L_{vap} from the liquid surrounding the bubbling cloud. As a consequence, a cooling of the liquid around the gaseous cavity is expected. Inversely, the collapse of the bubbles, once the pressure has recovered a value above the saturation, is expected to heat the liquid. That is usually named as the thermal effects in cavitation [10]. In a cavitating flow, cooling and heating at the bubbling interfaces occur in separate areas. Some important applications are concerned by thermal effects. In the spatial industry with the design of cryogenic space rocket engines propellers and inducers, thermal effects have a positive consequence since the cooling of the liquid takes it away from the saturation line. In high pressure diesel direct injection nozzles, where cavitation is likely to occur, that may affect the fuel atomisation and indirectly the combustion yield [11, 12]. In process engineering as SC where OH° radicals produced inside a collapsed bubble diffuse in the surrounding liquid, a better knowledge of the thermal effects should be welcome.

The typical temperature difference ΔT obeys $\Delta T = B\Delta T^\circ$ with $\Delta T^\circ = \rho_v L_{\text{vap}} / \rho_l c_l$ where ρ_v and ρ_l are the density of the vapour and liquid phase respectively, and c_l is the specific heat of the liquid. The value of B results from the choice of a global model, and it is obvious that an experimental determination of ΔT will endorse the suitable model. $\Delta T^\circ = 0.01 \text{ K}$ for water as the working fluid; $\Delta T^\circ = 0.94 \text{ K}$ for isopropanol. The thermal effects have never been directly recorded at macroscale, because measurements are not obvious in an unstationary turbulent flow.

Hydrodynamic cavitation in microchannels has allowed us to make a decisive step towards a better analysis of thermal effects in water [13, 14]. The principle of the experiment may be summarised as follows. To perform local temperature measurements in the liquid phase of a cavitating microflow, hydrophilic thermofluorescent nanoparticles were dispersed in deionized water. When submitted to a laser irradiation, the functionalized nanoparticles emit a two-peak spectrum at higher wavelengths. One peak is temperature sensitive, the other not. After calibration, the ratio of the amplitude of the two emitted peaks gives the temperature of the nanoparticle, which is the temperature of the surrounding liquid owing to the low specific heat of each nanoparticle. Moreover, the signal is free from any perturbation and fluctuation from the exciting laser wave. With such a metrology, we could take advantage of the reduced size and volume of the microchannel, because the thermal mapping was proceeded with a confocal microscope. The channel under test was set on a 3D piezoelectric holder. The laser was focused on a voxel of a few micrometer in size. The total intensity emitted

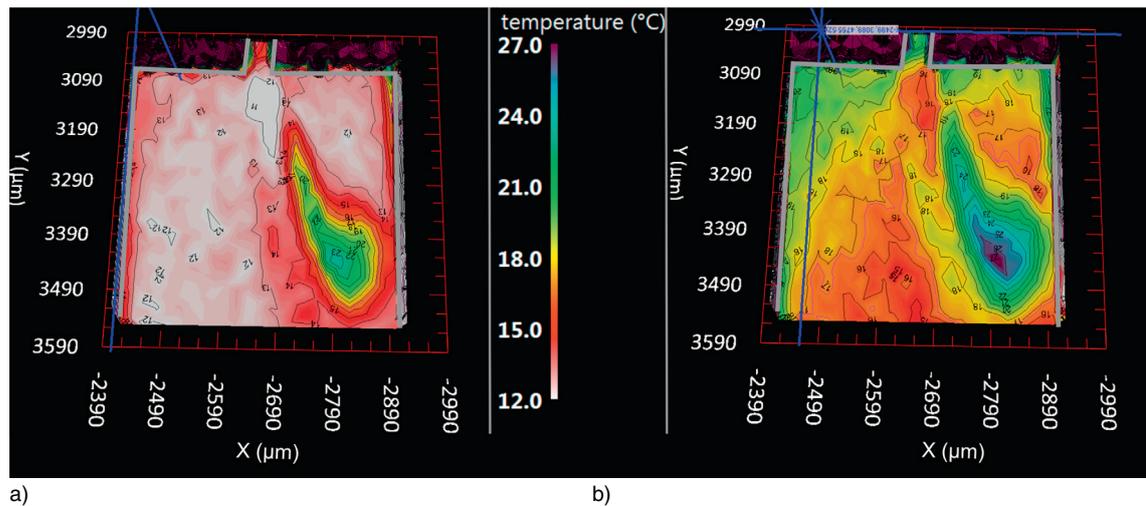


Figure 4

Thermal mapping of the liquid phase of a cavitating flow downstream a microdiaphragm, recorded in layers located at: a) $z = 98 \mu\text{m}$ and b) $z = 114 \mu\text{m}$ from the bottom of the channel $124 \mu\text{m}$ in height. The colour – temperature code is inserted in the figure. The border of the channel is partly underlined in Figure 4a for a better understanding.

by thermofluorescent nanoparticles traveling through a voxel is also an indication of the void fraction, because the nanoparticles are hydrophilic and are supposed lie in the liquid phase of the two-phase flow. By scanning in the three directions of space, the whole microflow could be scrutinized in around 20 min. The main disadvantage of this experimental set up is that steady state flows must be reached. It is possible to record unstationary events, but limited over one fixed voxel.

Results recorded with a microdiaphragm of hydraulic diameter $d_H = 77 \mu\text{m}$ and height $H = 124 \mu\text{m}$ have been published recently [13, 14]. In such sheared flows, cavitation is induced by vortices downstream the constriction. The emerging liquid jet is deflected towards the upper left side of the flow.

Two typical pictures are reported here (Fig. 4a and 4b). Figure 4a exhibits a cooling of the water of about -3 K , at a distance $z = 98 \mu\text{m}$ from the bottom of the channel. The cooling arise just downstream the constriction and should correspond to the heat extracted from the surrounding liquid to provide the evaporation. Figure 4b exhibits a straight heating ($+10 \text{ K}$ over a distance of $\approx 100 \mu\text{m}$), at a distance $z = 114 \mu\text{m}$ from the bottom of the channel. That heating is observed where bubbles collapse and should correspond to the consequence of condensation of the bubbles on the surrounding liquid. However, other explanations may be still considered, as for example viscous effects enhanced by the thermal isolation from the vapour. Further experiments are in progress on other microdiaphragms, and on microventuris, with water as the working fluid. The following step will consider nanofluids with another base liquid having a

ΔT° different to that of water. We believe that at the end of these measurement series, the collected data will provide information sound enough to confirm the role of thermal effects.

2.2 Hydrodynamic Cavitation of Binary Mixtures and the Anomalous Behaviour of Ethanol

The study of hydrodynamic cavitation of blends is relevant, in regards of the consequences in ignition engines. For these applications, the consequences of alcohol and ether addition are increasingly studied [15, 16]. Cavitation is also likely to enhance spray atomization inside diesel injection nozzles [11, 12].

We have studied three binary liquid mixtures: water – isopropanol, DiEthyl Ether (DEE) – ethanol, DEE – 2-butanol. The inception and desinence of cavitation of these mixtures were studied through microdiaphragms and microventuris.

Some physico-chemical properties of these fluids, at ambient temperature, are listed in Table 1.

The selected fluids offer the opportunity to cover a large range of Reynolds number Re and cavitation numbers σ . Re is calculated in the constriction area. $Re = \rho u_0 d_H / \mu$ where μ is the dynamic viscosity of the liquid. The small hydraulic diameter afferent to constricted microchannels is a unique situation to make cavitation possible from an initial laminar single phase flow. It can be demonstrated that the condition $\sigma < 1$ corresponds to $d_H < \mu_l Re / (2\rho_l P_{\text{atm}})^{1/2}$. For a relatively viscous liquid as 2-butanol, $Re < 2000$ corresponds to $d_H < 630 \mu\text{m}$. In addition, the low viscosity of DEE is in the way of high Re numbers. The flow can then induce local

TABLE 1
Physico-chemical properties of fluids.

| Fluid | M (g/mole) | ρ_1 (kg/m ³) | μ_1 (mPa s) | P_{vap} (mbar) | Γ tension (N/m) |
|-------------|--------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------|------------------------|
| Isopropanol | 60 | 787 | 2.28 | 44.5 | 0.023 |
| Ethanol | 46 | 792 | 1.16 | 58.9 | 0.024 |
| DEE | 74 | 714 | 0.23 | 588 | 0.017 |
| 2-Butanol | 74 | 809 | 4 | 17.4 | 0.025 |
| Water | 18 | 998 | 1 | 23 | 0.073 |

low pressure vortices, even if $\sigma > 1$. Pure liquids have been first considered [17]. Experimental results recorded with two different microdiaphragms ($H = 148 \mu\text{m}$, $d_H = 95 \mu\text{m}$, and $H = 187 \mu\text{m}$, $d_H = 87 \mu\text{m}$ respectively) are plotted in Figure 5, where a dimensionless cavitation number is plotted as a function of Re . $\sigma/\sigma_{\text{cav}} < 1$ means that the global static pressure in the constriction has fallen below P_{vap} . $Re > 3000$ is characterising the establishment of a turbulent flow regime in the constriction. Empty symbols correspond to single liquid phase flows. Filled symbols correspond to two-phase flows.

Data recorded with 2-butanol and isopropanol were the first ever published experimental evidences of a transition from a laminar liquid single phase flow towards a cavitating one [17]. The onset of cavitation is perfectly monitored by the drop of the pressure, as a consequence of the Bernoulli law. Alternatively, it is obvious that the cavitation of DEE is due to a turbulent flow regime in the constriction. The special feature of water resides in the fact that the two-phase flow transition occurs nearby $\sigma/\sigma_{\text{cav}} < 1$ and $Re > 2000$. Here, cavitation must be the consequence of both global pressure drop and local vortices. But what is more puzzling is the behaviour of ethanol. By increasing the flow rate and Re number from the single liquid phase, the transition occurs always early when ethanol flows through microdiaphragms. The inception arises systematically at $Re = 1000$ and $\sigma = 2\sigma_{\text{cav}}$. Such an anomalous behaviour had been previously observed by Singh and Peles [18]. The authors had explained this early transition by considerations about the surface tension Γ of the fluid. As the true condition for a bubble of radius R to grow by evaporation of the liquid interface is $P < P_{\text{vap}} - \Gamma/R$, it was believed that the inception of cavitation for ethanol ($\Gamma = 24 \text{ mJ/m}^2$) should occur prior to that of water ($\Gamma = 73 \text{ mJ/m}^2$). That argument is inferred by our experiments performed with butanol ($\Gamma = 25 \text{ mJ/m}^2$) and isopropanol ($\Gamma = 23 \text{ mJ/m}^2$). The surface tension of these fluids is similar to the surface tension of ethanol, and no anomalous behaviour has been recorded with these latter fluids. Moreover, experiments performed with microventuris ($w = 50 \mu\text{m}$, $H = 156 \mu\text{m}$, and $w = 37 \mu\text{m}$, $H = 161 \mu\text{m}$,

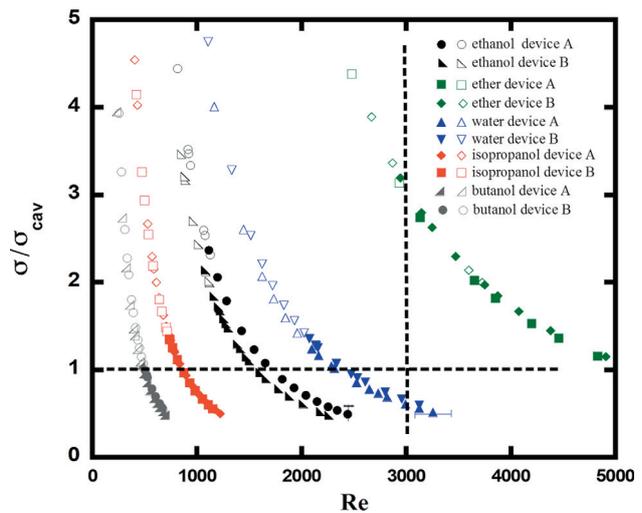


Figure 5

Normalised cavitation number plotted as a function of Re number for pure liquid flowing through microdiaphragms. Empty symbols correspond to single liquid phase data, filled symbols correspond to cavitating flows. Device A refers to $d_H = 95 \mu\text{m}$ and device B refers to $d_H = 87 \mu\text{m}$.

diffusion angles 3.5° and 4.5° respectively) did not confirm the anomalous effect observed through the diaphragms. We may conclude that it results from the intrinsic physico-chemical properties of the fluid and from the shrinkage geometry where shear effects are predominant. That point is a current open question that necessitates still a probing work.

Cavitation of three binary mixtures has been considered. The mixture DEE – ethanol has been selected in order to know if an anomalous effect was still noticeable when ethanol was present in a mixture. The mixture DEE – 2-butanol has been selected because both components had demonstrated different types of transition, when considered separately. The mixture water – isopropanol was selected because the dynamic viscosity of that mixture is very sensitive to the amount of each component. The value of the dynamic viscosity influences Re values and so the flow regime

(laminar or turbulent) present at the onset of cavitation. The viscosity and the pressure vapour of the blends were experimentally determined [17]. Each mixture was characterised at three different weight percentages. The whole results have just been published elsewhere [17], and we recall here only the main results.

Concerning the water – isopropanol mixture, it has been observed that a small amount of isopropanol lead to a dramatic increase of the viscosity. The critical flow rate above which the onset of cavitation is likely to occur is not affected by the composition of the mixture, because the vapour pressure of the blends holds a quasi constant value. As a consequence the corresponding Re number, which was around 2500 for pure water, shifts below $Re = 1000$ as soon as 20% in weight of isopropanol is added.

Mixtures of DEE – 2-butanol combine on the one hand a relatively viscous and low pressure vapour liquid (2-butanol) which cavitate from a laminar flow regime, and on the other hand a volatile fluid (DEE) owing a weaker viscosity. Concerning experiments with microdiaphragms, the transitions occurred early at $\sigma = 2\sigma_{cav}$ although Re remained below 2000. Moreover the experiments performed with these mixtures but through microventuris have exhibited an expected inception of cavitation at $Re < 2000$ and $\sigma = \sigma_{cav}$. These differences may be caused by an effect of the geometry of the constriction. The cavitation numbers seem to be overpredicted when shear cavitation takes place downstream the microdiaphragms. For these devices, conventional results (onset at $\sigma = \sigma_{cav}$) are found, but only when considering $P_{vap}(DEE)$ instead $P_{vap}(mixture)$. A possible explanation should be that vortices downstream the diaphragm could modify the homogeneity of the mixture composition. The presence of DEE appears to boost shear type cavitation, and the presence of 2-butanol allows to shift the inception of cavitation to lower Reynolds numbers.

Concerning ethanol – DEE mixtures flowing through microdiaphragms, an early transition occurs at $\sigma = 2\sigma_{cav}$ and $Re = 2280$ for the 20%-80% mixture. One may consider that turbulence is at the origin of the transition as it was the case for pure DEE. Ethanol – DEE mixtures with other proportions (50%, 80% ethanol respectively) display a transition from a laminar flow regime but at $\sigma/\sigma_{cav} = 1.2$. That means that by increasing the pressure drop, the experimental flow rate at which the cavitation occurs is below what is expected, even if that early transition is less marked than with pure ethanol. It seems that an anomalous effect due to ethanol is still noticeable, but slightly balanced by the presence of DEE in the mixture. Unlike the DEE – butanol blends, DEE does not prevail alone in the onset of cavitation. When these blends were tested through microventuris, the transitions occurred in a laminar flow at the expected flow rate ($\sigma \approx \sigma_{cav}$). The role of the geometry of the constriction is still obvious.

3 APPLICATION TO LIQUID PHASE EXFOLIATION

3.1 Liquid Phase Exfoliation of 2D Materials

Since the isolation and characterisation of graphene from graphite by Novoselov *et al.* more than 10 years ago [19], the research activity devoted to Two-Dimensional (2D) materials has increasingly raised up. 2D materials are substances consisting of a single layer of atoms or of a few layer sheets. Graphene, which is a single layer of graphite, is the best known among 2D materials, owing to its attractive properties such as very high electrical and thermal conductivities, or very high Young modulus. Mass production of few layer graphenes has become an exciting challenge. Beyond graphene, new 2D materials such as Transition Metal DiChalcogenides (TMDC) appear to be promising nanostructures. TMDC are crystals of the type MX_2 where M is a transition metal (Mo, W) and X is a chalcogenide (S, Se, Te). Both graphite and TMDC are lamellar crystals made of layers coupled by Van der Waals forces only. Unsurpassed mechanical, electrical, thermal and optical properties can result when these layered solids are realized as 2D materials [20]. More recently, attention has been paid to Van der Waals heterostructures, combining highly conductive graphene and optically active TMDC [21].

Two approaches lead to the production of 2D materials: the bottom-up approach (chemical vapour deposition) and the top-down approach (exfoliation). Mechanical exfoliation allowed the first production of graphene. Nowadays, Liquid Phase Exfoliation (LPE) is considered as one of the most promising process for production of monolayers and sheets on a large scale, and it is a green process [22, 23]. LPE is efficient for graphene and TMDC production, owing to the relative low intensity of the Van der Waals bonding energy. The choice of the solvents or of the surfactant (when particles are dispersed in water) is crucial: once exfoliated, a rearrangement of layers into bigger stacks has to be avoided (Fig. 6).

LPE strategies used up to now to produce graphene are:

- sonication: the solution under test is submitted to strong acoustic waves. Exfoliation is then the consequence of the force exerted to the particles by shock waves and/or liquid jet, consecutively to the collapse of the bubbles. The growth of vapour bubbles anchored between two layers may help the dissociation. However, the growth and the violent collapse of vapour bubbles are also leading to fragmentation of flakes rather than exfoliation. The roughness of the process is likely to damage the monolayers, and the quantity of the processed fluid is limited. The sonication technique is limited to low volumes, and the yield of production does not exceed 1 mg/mL after 100 h of sonication [24];
- shear process: some authors have produced graphene by shearing a graphite solution with a commercial mixer,

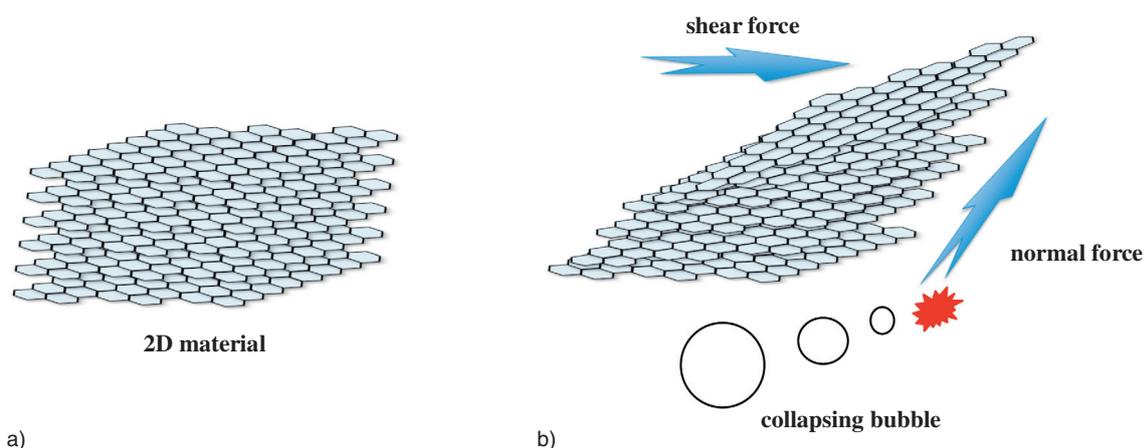


Figure 6

Scheme of liquid phase exfoliation of graphite layers a) assisted by hydrodynamic cavitation b). The exfoliation is created by shearing forces (parallel to the layers) and by normal forces (liquid jet impact, shock waves) caused by collapsing bubbles.

or by submitting a solution to centrifugal forces [25]. A turbulent flow is not necessarily required to exfoliate. This also leads to some fragmentation of the graphene. Shear rates of 10^4 s^{-1} are claimed to be sufficient, as long as the solvent surface energy is close to that of graphite [25]. Shear mixing can produce few layer graphene at a yield of approximately 5 g/h and with an average number of seven layers/flake, but with a lateral size limited to 300-800 nm;

- high pressure homogenizers produce high velocity flows through narrow orifices. High pressures above 200 bar are required. In such conditions, hydrodynamic cavitation is also likely to occur. As for sonication, cavitation can help the exfoliation but also reduce the lateral sizes of graphene layers [26, 27]. Recently [23], some authors have used high pressure homogenizers in a laminar flow regime. Exfoliation is then only caused by shear stress parallel to the layers. Higher aspect ratios of graphene layers are reached.

3.2 New Microreactors

Microchannels are ideal devices to reach high shear rates flows [28], under moderate pressure drops. Hydrodynamic cavitation “on a chip” offers the opportunity to scale down and to resume into one single device the different geometries involved with the high pressure homogenizers. With “labs on a chip”, the related role of laminar, turbulent and cavitating flows can be enhanced and characterised.

Conventional cavitating microreactors such as those presented in Sections 1 and 2 (diaphragms and venturis) are not suited for that application, because the presence of solid microparticles in the flow should give way to clogging. For that application, the design of new microreactors with

higher hydraulic diameters was needed. We have machined new microchannels obeying a so-called “microstep” profile.

The microstep geometry does not require vertical walls to induce cavitation, so that deep RIE reactors are not needed for the machining. The channels are machined from nitride coated silicon wafers (Fig. 7). A brief plasma etching of the Si_3N_4 nitride layer uncovers the silicon that is then etched in a 80 °C KOH solution (etch rate $\approx 60 \mu\text{m/h}$). The residual nitride layer is then acting as a mask, because the etch rate of Si_3N_4 in KOH is negligible. A second lithography removes the nitride remaining between the two cavities. Continuing the KOH etching leads to the requested microstep profile. Owing to the crystalline orientation of silicon, the walls are not vertical but oriented at 54° from the horizontal plane.

The channels have a larger width (1 or 2 mm) and the gap h between the top of the step and the Pyrex cap is $\approx 110 \mu\text{m}$. A SEM snapshot of the silicon part of a microchannel is displayed in Figure 8.

The inception of cavitation arises easily when the ratio of the height h of the gap to the total height H of the channel is below 0.4. That occurs under the same range of pressure drop that with microdiaphragms or microventuris, but at higher flow rates ($\approx 10 \text{ L/h}$).

3.3 Preliminary Results on Graphene Exfoliation

Two preliminary tests have been performed on graphite dispersions in an aqueous surfactant (sodium cholate, NaC) solution. Some parameters have been modified from the first to the second test: the initial size and the concentration of the particles; the cavitation number σ of the flow and the microreactor; the duration of the process; the centrifugation rate of the solution before analysis. The process conducted

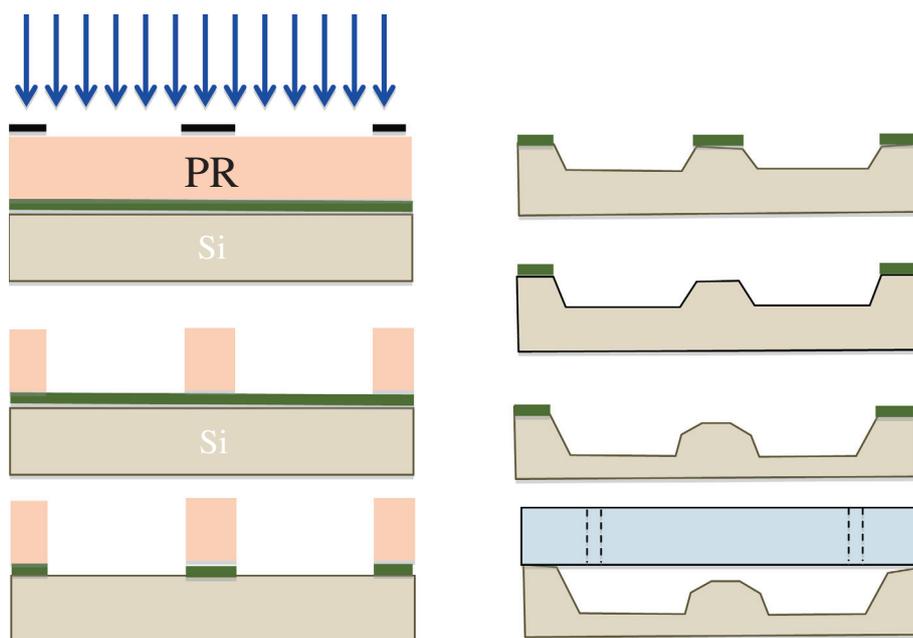


Figure 7

Experimental steps involved in the micromachining of a so-called microstep cavitating lab on a chip.

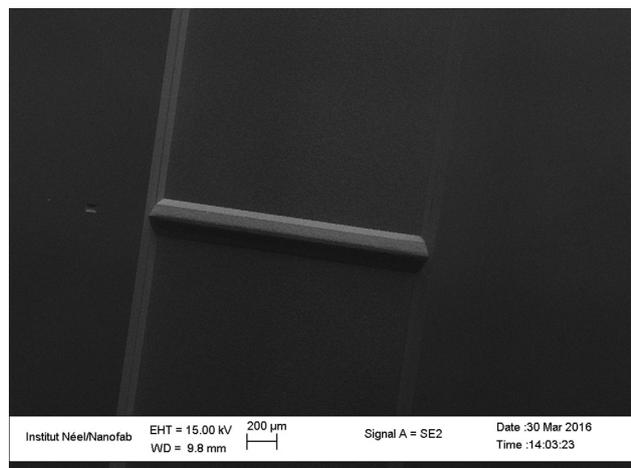


Figure 8

SEM snapshot (top view) of the silicon part of a microstep channel before anodic bonding.

with the two batches of graphite dispersions, noted A and B, is summarised in Table 2.

The test presented in column A concerns small particles submitted to a relatively short duration of the process, but in a well-established cavitating flow regime. The test presented in column B considers bigger particles, submitted to a great number of cycles in a microreactor where the inception of cavitation had just began. Of course, a great

number of complementary runs will have to be considered later. The experiments presented here are the first steps to know whether or not graphite can be exfoliated from a micro-flow under a moderate pressure drop.

SEM observations (Fig. 9) have confirmed the good homogeneity of the size of the graphite particles used (both 1 μm and 20 μm) which nevertheless can form aggregates.

A snapshot of the flow corresponding to the batch A is presented in Figure 10. It is a top view of the channel, the suspension is flowing from the right to the left side of the picture. Even if the solid volume fraction of the suspension is below 1%, the presence of the particles is clearly noticeable upstream and downstream the constriction. A rough estimation of the real time during which strong shearing and cavitation are effective is made as follows: at the maximum velocity, a particle travels over 1 mm length during $\approx 30 \mu\text{s}$. If we consider that exfoliation is likely to occur only during that period, the 25 passes correspond to a total processing time of 1 ms. The same calculation was performed with the data of the batch B (Tab. 2). At the end of the process, the solutions were centrifuged for 45 min at 4000 rpm (A) and 1500 rpm (B) respectively. The supernatant from each solution was collected for a TEM analysis (Philips CM300).

Figure 11 exhibits sheets issue from the batch A (Fig. 11a), batch B after 380 passes (Fig. 11b) and batch B after 800 passes (Fig. 11c). Some small flakes (Fig. 11a) look like few layers graphene. Their size is too small to allow a

TABLE 2
Summary of the preliminary tests conducted on two batches of the graphite dispersions.

| Batch | A | B |
|--|------------------------|----------------------|
| Graphite supplier | <i>Sky Spring Inc.</i> | <i>Sigma Aldrich</i> |
| Concentration | 5 g/L + 0.1 g/L NaC | 10 g/L + 0.2 g/L NaC |
| Average size of the particles | 1 μm | 20 μm |
| Height “ H ” of the channel | 383 μm | 371 μm |
| Height “ h ” of the gap | 110 μm | 132 μm |
| $P_{\text{in}} - P_{\text{out}}$ | 10 bar | 5 bar |
| Flow rate | 13 L/h | 10.2 L/h |
| Maximum average velocity “ u_0 ” | 32.8 m/s | 21.5 m/s |
| Cavitation number “ σ ” | 0.18 | 0.43 |
| Number of passes | 25 | 380 and 800 |
| Effective cavitating time lived by the particles | 1 ms | 20 ms and 42 ms |
| Centrifugation before TEM observation of the supernatant | 4000 rpm – 45 min | 1500 rpm – 45 min |

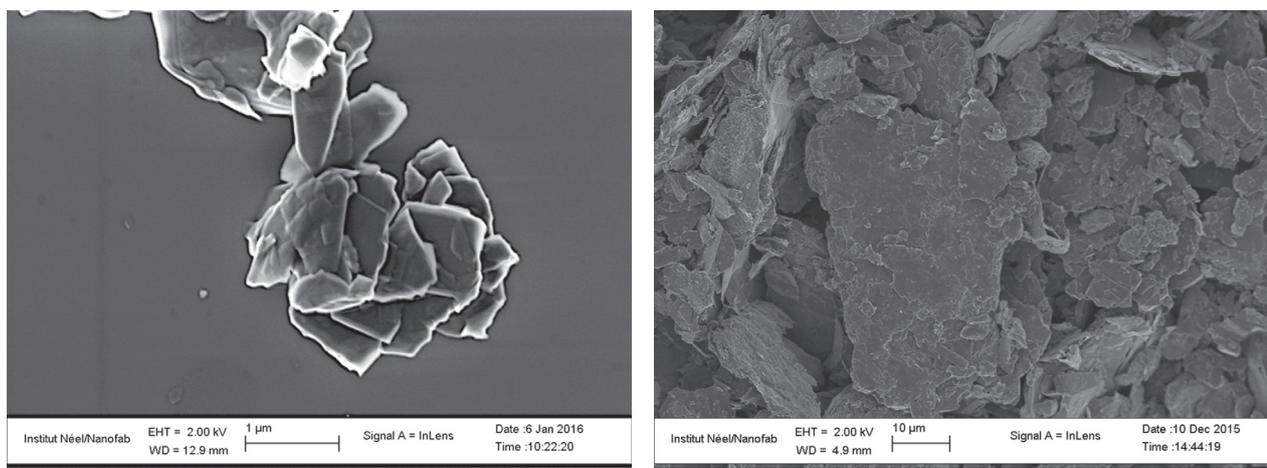


Figure 9

SEM observation of the two sorts of graphite microparticles (average size 1 μm and 20 μm) used as primary material for graphene exfoliation through cavitating microchannels.

diffraction analysis and to validate that they are graphene layers. As a matter of fact, the conjunction of initial small microparticles, low cavitation number and high centrifugation rate was not a conducive environment for the production of bigger flakes; shear rates and centrifugation rates control the flake size [25]: the highest, the lowest average size. Finest pictures have been recorded from the supernatant piped from the batch B (Fig. 11b and 11c). Thin layers,

whose lateral size is greater than 1 μm , are here clearly observable. Transmission electron diffraction patterns have confirmed the crystalline structure of the thin sheets. The number of passes does not seem to infer on the lateral size of the products issue from the batch B. Complementary experiments are needed, to draw final conclusions about the role of cavitation against the role of shear rate in LPE, and about the yield of the process.

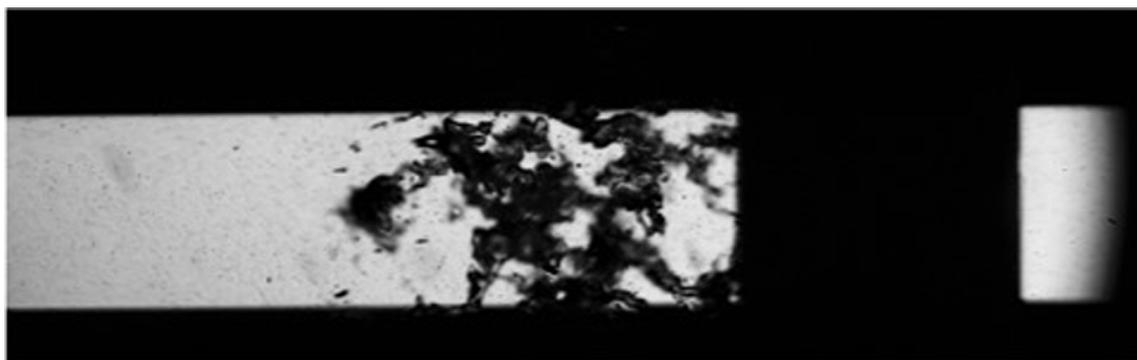


Figure 10

Optical snapshot of a cavitating microflow (top view) of a graphite suspension downstream a microstep. The fluid is flowing from the right to the left. The average velocity above the microstep is $u_0 = 33$ m/s.

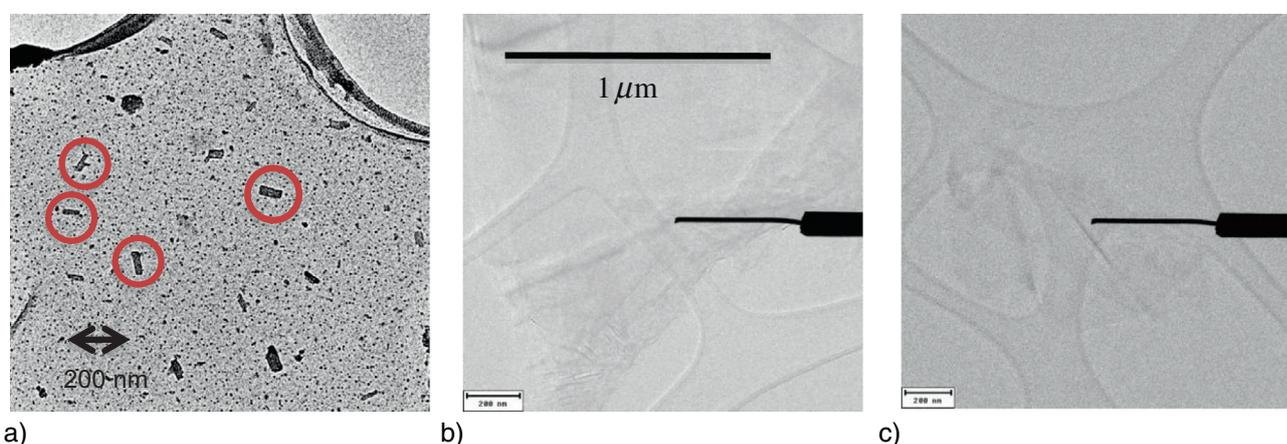


Figure 11

Flakes observed by Transmission Electron Microscopy (TEM) after processing. a) Batch A after 25 passes, the flakes are circled in red for a better understanding; b) and c) batch B after 380 and 800 passes respectively.

CONCLUSION

Hydrodynamic cavitation “on a chip” is a recent and powerful trend, that open new perspectives for the two-phase cavitating flows. A three dimensional thermal mapping of the liquid phase in cavitating flows has been performed for the first time. Thermal effects due to latent heat exchanges at the interfaces are likely to have an effect. Cavitation of viscous liquids or blends can also be monitored from a single liquid laminar flow regime; in that case, the two-phase flow exhibits quieter profiles than in a turbulent regime. Current projects are devoted to the application of the hydrodynamic cavitation “on a chip” for liquid phase exfoliation. These fluidic microsystems appear to provide a precious facility for interdisciplinary projects at the interfaces of physics, chemistry and engineering science.

ACKNOWLEDGMENTS

Part of this work was made possible through the French *ANR LUNAPROBE* Contract No. ANR 09-NANO-P057-36. This work has also been partially supported by the *LabEx Tec 21* (Investissements d’Avenir – Grant Agreement No. ANR-11-LABX-0030). The authors acknowledge helpful assistance of the technical staff of the Nanofab facilities from the *Neel Institute (CNRS)* of Grenoble.

REFERENCES

- 1 Suslick K.S., Flannigan D.J. (2007) Inside a collapsing bubble: Sonoluminescence and the conditions during cavitation, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **59**, 659-683.

- 2 Mishra C., Peles Y. (2005) Flow visualization of cavitating flows through a rectangular slot micro-orifice ingrained in a microchannel, *Phys. Fluids* **17**, 113602.
- 3 Mishra C., Peles Y. (2005) Cavitation in flow through a micro-orifice inside a silicon microchannel, *Phys. Fluids* **17**, 013601.
- 4 Fernandez Rivas D., Prosperetti A., Zijlstra A.G., Lohse D., Gardeniers H.J.G.E. (2010) Efficient sonochemistry through microbubbles generated with micromachined surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 9699-9701.
- 5 Tandiono, Ohl S.-W., Ow D.S.W., Klaseboer E., Wong V.V., Dumke R., Ohl C.-D. (2011) Sonochemistry and sonoluminescence in microfluidics, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **108**, 5996-5998.
- 6 Rooze J., André M., van der Gulik G.-J.S., Fernandez-Rivas D., Gardeniers J.G.E., Rebrov E.V., Schouten J.C., Keurentjes J.T.F. (2012) Hydrodynamic cavitation in micro channels with channel sizes of 100 and 750 micrometers, *Microfluid Nanofluid* **12**, 499-508.
- 7 Medrano M., Zermatten P.J., Pellone C., Franc J.P., Ayela F. (2011) Hydrodynamic cavitation in microsystems. I. Experiments with deionized water and nanofluids, *Phys. Fluids* **23**, 127103.
- 8 Nguyen N.T., Wereley S.T. (2002) *Fundamentals and applications of microfluidics*, Artech House Inc., Norwood, Massachusetts, USA.
- 9 Medrano M., Pellone C., Zermatten P.-J., Ayela F. (2012) Hydrodynamic cavitation in microsystems part II: Simulation and optical observations, *Phys. Fluids* **24**, 047101.
- 10 Zhu J., Zhao D., Xu L., Zhang X. (2016) Interactions of vortices, thermal effects and cavitation in liquid hydrogen cavitating flows, *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 614-631.
- 11 He Z., Zhong W., Wang Q., Jiang Z., Shao Z. (2013) Effect of nozzle geometrical and dynamic factors on cavitating and turbulent flow in a diesel multi-hole injector nozzle, *Int. J. Therm. Sci.* **70**, 132-143.
- 12 Serras-Pereira J., van Romunde Z., Aleiferis P.G., Richardson D., Wallace S., Cracknell R.F. (2010) Cavitation, primary break-up and flash boiling of gasoline, iso-octane and n-pentane with a real-size optical direct-injection nozzle, *Fuel* **89**, 2592-2607.
- 13 Ayela F., Medrano-Muñoz M., Amans D., Dujardin C., Brichart T., Martini M., Tillement O., Ledoux G. (2013) Experimental evidence of temperature gradients in cavitating microflows seeded with thermosensitive nanoprobe, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids* **88**, 043016.
- 14 Ayela F., Colombet D., Ledoux G., Tillement O. (2015) Thermal investigation of cavitating flows through microchannels, with the help of fluorescent nanoprobe, *Houille Blanche – Revue internationale de l'eau* **1**, 102-108.
- 15 Vijayakumar T., Thundil Karuppa Raj R., Nanthagopal K. (2011) Effect of the injection pressure on the internal flow characteristics for diethyl and dimethyl ether and diesel fuel injectors, *Therm. Sci.* **15**, 4, 1123-1130.
- 16 Polat S. (2016) An experimental study on combustion, engine performance and exhaust emissions in a HCCI engine fuelled with diethyl ether-ethanol fuel blends, *Fuel Process. Technol.* **143**, 140-150.
- 17 Mossaz S., Colombet D., Ayela F. (2017) Hydrodynamic cavitation of binary liquid mixtures in laminar and turbulent flow regimes, *Exp. Therm. Fluid Sci.* **80**, 337-347.
- 18 Singh R., Peles Y. (2009) The effects of fluid properties on cavitation in a micro domain, *J. Micromech. Microeng.* **19**, 25009.
- 19 Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. (2004) Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* **306**, 5696, 666-669.
- 20 Butler S.Z., Hollen S.M., Cao L., Cui Y., Gupta J.A., Gutiérrez H.R., Heinz T.F., Hong S.S., Huang J., Ismach A.F., Johnston-Halperin E., Kuno M., Plashnitsa V.V., Robinson R.D., Ruoff R.S., Salahuddin S., Shan J., Shi L., Spencer M.G., Terrones M., Windl W., Goldberger J.E. (2013) Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene, *ACS Nano* **7**, 4, 2898-2926.
- 21 Geim A.K., Grigorieva I.V. (2013) Van der Waals heterostructures, *Nature* **499**, 419-425.
- 22 Yi M., Shen Z. (2015) A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene, *J. Mater. Chem. A* **3**, 11700-11715.
- 23 Arao Y., Mizuno Y., Araki K., Kubouchi M. (2016) Mass production of high-aspect ratio few-layer-graphene by high-speed laminar flow, *Carbon* **102**, 330-338.
- 24 Ciesielski A., Samori P. (2014) Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 381-398.
- 25 Paton K.R., Varrla E., Backes C., Smith R.J., Khan U., O'Neill A., Boland C., Lotya M., Istrate O.M., King P., Higgins T., Barwich S., May P., Puczkarski P., Ahmed I., Moebius M., Petterson H., Long E., Coelho J., O'Brien S.E., McGuire E.K., Mendoza Sanchez B., Duesberg G.S., McEvoy N., Pennycook T.J., Downing C., Crossley A., Nicolosi V., Coleman J.N. (2014) Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids, *Nat. Mater.* **13**, 624-630.
- 26 Shen Z., Li J., Yi M., Zhang X., Ma S. (2011) Preparation of graphene by jet cavitation, *Nanotechnology* **22**, 365306.
- 27 Nacken T.J., Damm C., Walter J., Rüger A., Peukert W. (2015) Delamination of graphite in a high pressure homogenizer, *RSC Adv.* **5**, 57328.
- 28 Chevalier J., Ayela F. (2008) Microfluidic on chip viscometers, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 7, 076102.

Manuscript submitted in September 2016

Manuscript accepted in April 2017

Published online in July 2017