



Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences Dhar El Mahraz- Fès
Centre d'Etudes Doctorales
"Sciences et Technologies"



Formation Doctorale : SMPI

**Spécialité : Sciences des matériaux pour l'énergie et
l'environnement**

Laboratoire : Physique du Solide

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

M e r y e m G O U M R I

**Nanocomposites à base de polymères chargés par des nanocarbones :
Etudes physico-chimiques et application aux dispositifs électroniques.**

Soutenue le 11/11/2017 devant le jury composé de :

Pr. Anouar JORIO	Faculté Des Sciences Dhar El Mahraz- Fès	Président
Pr. Abdelilah BENYOUSSEF	Académie Hassan II des Sciences et Techniques de Rabat-Rabat	Rapporteur
Pr. Abdelali RAHMANI	Faculté Des Sciences de Meknès- Meknès	Rapporteur
Pr. Abdellah REZZOUK	Faculté Des Sciences Dhar El Mahraz- Fès	Rapporteur
Pr. Mohammed BENZAKOUR	Faculté Des Sciences Dhar El Mahraz- Fès	Examineur
Pr. Omar MOUNKACHI	Chercheur au Centre MAScIR-Rabat	Invité
Pr. Mimouna BAITOUL	Faculté Des Sciences Dhar El Mahraz- Fès	Directeur de thèse

Année universitaire : 2016-2017

Remerciements

Remerciements

Le présent travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse de doctorat à la Faculté des Sciences Dhar El Mahrez de Fès, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Laboratoire de Physique du Solide (LPS). J'ai eu le privilège de réaliser mes expériences dans les laboratoires de recherche de la Cité d'Innovation de Fès et d'accéder à sa plate forme technique durant toute la période de ma thèse. Je tiens à remercier les Professeurs **Bessem BENDOUDOU** et **Christophe POILANE** de m'avoir accueilli au sein de laboratoire CIMAP à l'IUT d'Alençon en France. Je tiens à remercier également les Professeurs **Bernard RATIER** et **Bruno LUCAS**, d'avoir accepté de m'accueillir au sein de laboratoire XLIM à l'Université de Limoges en France, pour leurs disponibilités et pour leurs grands intérêts qu'ils ont accordé à mes travaux.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse, **Pr. Mimouna BAITOUL**, Professeure à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, de m'avoir encadré, d'avoir pris le soin de m'initier à la recherche et pour les échanges fructueux que nous avons entretenus durant mes années de thèse.

Je remercie chaleureusement les membres de jury de thèse pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, à sa lecture et au jugement de sa valeur scientifique. Pour cela, j'adresse toute ma gratitude au **Pr. Anouar JORIO**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury. Je suis très reconnaissante envers **Pr. Abdelilah BENYOUSSEF**, Membre résident de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques de Rabat et ancien Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, et envers le **Pr. Abdelali RAHMANI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Meknès, qui ont bien accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. J'adresse un grand merci également au **Pr. Abdellah REZZOUK**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, d'avoir accepté de juger ce travail. Je tiens à remercier **Dr. Omar MOUNKACHI**, Chercheur au centre MAScIR et **Pr. Mohammed BENZAKOUR**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès d'avoir accepté d'être examinateurs de cette thèse.

Au cours de ces années de thèse, j'ai eu le privilège de côtoyer l'ensemble du personnel de la Cité d'Innovation de Fès (CURI) et des laboratoires CIMAP et XLIM, qui m'ont marqué par leur générosité professionnelle et leur serviabilité. Je remercie tout particulièrement mes collègues et mes amis thésards : Mohammed, Anass, Omar, Ghizlane, Safae, Sanae et tous

Remerciements

ceux que j'oublie pour leurs partages des connaissances scientifiques, leurs collaborations et leurs esprits d'équipe. Je remercie également les différents étudiants ayant réalisé leur stage de Master en lien avec mon sujet de thèse.

Enfin rien de tout cela, n'aurait été possible sans le soutien de mes parents, de mon frère, de mes sœurs et de mon mari, auxquels j'adresse aujourd'hui une tendre pensée.

Liste des Abréviations

Liste des abréviations

μm : Micromètre
θ : Thêta (Angle)
λ : Lamda (Longueur d'onde)
ε : Epsilon (Déformation de traction)
ε₀ : Permittivité relative
ε_r : Permittivité du vide
σ : Contrainte de traction
ω : Fréquence angulaire
% : Pourcent
° : Degré
0D : Zéro dimensionnel
1D : Unidimensionnel
2D : Bidimensionnel
3D : Tridimensionnel
ΔH_{cris}: Enthalpie de cristallisation
ΔH_{fus}: Enthalpie de fusion
Å : Angstrom
AFM : Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy)
Ag : Argent
ATG : Analyse thermogravimétrique
C : Carbone
°C : Degré Celsius
°C/min : Degrée Celsius/min
CB : Bande de conduction
C=O : Groupe carbonyle
cm² /V. s: Centimètres carrés par volt-seconde
CO : Oxyde de carbone
CO₂: Dioxyde de carbone
-COOH : Groupe carboxylique
CRGO : Oxyde de graphène chimiquement réduit (Chemically Reduced Graphene Oxide)
CVD : Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapeur Deposition)
D : Diamètre
DDS : 4,4'-diaminodiphenyl sulphone
DMF : Diméthylformamide
DRX : Diffraction des rayons-X
DSC : Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry)
DTG : Analyse thermogravimétrique dérivée (Derived Thermogravimetric Analysis)
E : Module de Young
EG : Ethylène glycol
FHWM: Largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum)
g : Gramme
GNP: Nanoparticules de graphite (Graphite Nanoparticules)
GO : Oxyde de graphène (Graphene Oxide)
GPa : Giga Pascal
H₂O : Eau
H₂O₂: Peroxyde d'Hydrogène
H₂SO₄: Acide Sulfurique
HCl : Acide Chlorhydrique

Liste des Abréviations

HNO₃: Acide Nitrique
Hz : Hertz
I: Courant
IPCE : Efficacité quantique externe (Incident Photon-to-Electron Conversion Efficiency)
IR : Infrarouge
IRTF : Infrarouge à transformée de fourrier
ITO : Oxyde d'indium-étain (Indium-Tin Oxide)
J/g : Joule par gramme
KClO₃: Chlorate de potassium
KMnO₄: Permanganate de potassium
KOH : Hydroxyde de potassium
kV : Kilovolt
LIB : Batterie Li-Ion (Lithium-ion Battery)
m²/g : Mètre carré par gramme
MEB : Microscopie électronique à balayage
MET : Microscopie électronique à transmission
MET-HR : Microscopie électronique à transmission à haute résolution
ml : Millilitre
MPa : Méga pascal
MWCNT : Nanotubes de carbone à parois multiples (Multi Wall Carbon Nanotubes)
N : Newton
N₂H₄: Hydrazine
Na DDBS : Sodium Do-Decylbenzene Sulfonate
NaNO₃: Nitrate de sodium
NIR : Proche de l'infrarouge (Near Infrared)
nm : Nanomètre
NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone
NTC : Nanotubes de carbone
O : Oxygène
>O : Groupe époxyde
-OH : Groupe hydroxylique
OLED : Diodes électroluminescentes organiques (Organic Light-Emitting Diode)
P₃HT:Poly(3-hexylthiophène) :
PAN : Polyacrylonitrile
PANI : Polyaniline
PBS : Poly(butylène succinate)
PC : Polycarbonate
PCBM: [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle
PCL : Polycaprolactone
PE : Polyéthylène
PEDOT : PSS : Poly(3,4-éthylène dioxythiophène)-poly(styrène sulfonate)
PEEK: Polyétheréthercétone
PL: Photoluminescence
PMMA : Polyméthacrylate de méthyle (Polymethyl Methacrylate)
PP : Polypropylène
PS : Polystyrène
PU : Polyuréthane
PVA : Poly(Vinyl Alcool)
PVDF : Polyfluorure de vinylidène (Polyvinylidene Fluoride)
PVK : Poly (N-Vinyl Carbazole)

Liste des Abréviations

R : Résistance
RMN : Résonance magnétique nucléaire
S/cm : Siemens par centimètre
S: Coefficient Seebeck
SAED: Diffraction électronique de la surface sélectionnée (Selected Area Electron Diffraction)
SDS : Sodium Dodecyl Sulfate
SiC : Carbure de silicium
SWCNT : Nanotubes de carbone à simple paroi (Single Wall Carbon Nanotube)
T_c : Température de cristallisation
T_d : Température de dégradation
T_f: Température de fusion
T_g: Température de transition vitreuse
THF : Tétrahydrofurane
TiO₂: Oxyde de titane
TPa : Téra pascal
TRGO : Oxyde de graphène thermiquement réduit (Thermally Reduced Graphene Oxide)
U : Tension
UV-Vis: Ultra-violet visible
V : Voltage
VB : Bande de valence
V_{ref} : Vitesse de refroidissement
W/m.K : Watt par mètre-kelvin
X_c : Pourcentage de cristallinité
ZnO : Oxyde de zinc

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1 : Schéma représentatif des différentes formes allotropiques de carbone.....	25
Figure I. 2 : Distance de la liaison carbone-carbone de graphène [Reddy 2006].....	26
Figure I. 3 : Modèle de Lerf-Klinowski montrant une ambiguïté au niveau de a) l'absence des groupes carboxyles aux bords de l'oxyde de graphène [He 1998]b) la présence de ces groupes [Lerf 1998]. ..	27
Figure I. 4 : Suspensions de l'oxyde de graphène dispersées dans l'eau et dans 13 solvants organiques en utilisant les ultrasons pendant une heure. En haut : les dispersions prises juste après le traitement aux ultrasons. En bas : les dispersions après 3 semaines de la sonication [Parades 2008].	28
Figure I. 5 : a) Représentation de la décompression progressive d'une paroi d'un nanotube de carbone pour former un graphène nanoruban et b) le mécanisme chimique proposé pour la décompression des nanotubes de carbone [Kosynkin 2009].	30
Figure I. 6: Méthodes « Top-Down » pour la production de graphène et de graphène modifié à partir de graphite ou de l'oxyde de graphite [Kim 2010 (a)].	31
Figure I. 7 : Représentation schématique de la modification de graphène par des liquides ioniques (à gauche) et par l'exfoliation de l'anode de graphite (à droite) [Liu 2010].	32
Figure I. 9 : Production des couches de graphène fonctionnalisées à partir du fluorure de graphite avec des réactifs d'alkyl lithium [Worsley 2007].	33
Figure I. 8 : Schéma représentatif montrant la modification de GO par l'isocyanate [Stankovich 2006].	33
Figure I. 10: Réduction chimique de GO par l'hydrazine dans une solution basique [Park 2008].	34
Figure I. 11: a) Oxyde de graphène thermiquement réduit (TRGO) à 1000 °C b) MET de TRGO suggère une structure bien froissée et pliée [McAllister 2007].	35
Figure I. 12: Images obtenues par AFM et b) par MET de GO [Liang 2009].	36
Figure I. 13 : Spectres IRTF d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène chimiquement réduit [Thema 2013].	37
Figure I. 14: Spectres de diffusion Raman a) de graphène et de graphite b) des différentes couches de graphène sous une excitation de 514 nm et c) de 633 nm [Ferrari 2006].	37
Figure I. 15 :a) Spectres d'absorption d'UV-vis de graphène réduit et d'oxyde de graphène [Cuong 2010] b) Diffraction des rayons-X du graphite (1), d'oxyde de graphène (2) et de graphène chimiquement réduit (3) [Zhao 2010].	38
Figure I. 16: a) Différents types des nanotubes de carbone [Journet 2000] b) Hélicité des nanotubes de carbone [Bernard 2007].	39
Figure I. 17: Différentes techniques de synthèse à hautes températures.	40
Figure I. 18 : Différentes méthodes de synthèse à basses températures.	40
Figure I. 19 : Schéma présentant les propriétés électroniques des nanotubes de carbone [Marcoux 2002].	42
Figure I. 20 : Méthode de la polymérisation in-situ [Blake 2001].	45
Figure I. 21: Conductivité thermique en fonction du taux volumique des nanocharges [Yu 2007].	46
Figure I. 22 : a) Courbes d'ATG et b) de DTG des composites GO/PVA avec 0 et 0.7wt% de GO [Liang 2009].	48
Figure I. 23 : a) Surface de rupture de TRGO / PMMA observée par le MEB b) Module d'élasticité et résistance à la traction de PMMA et des composites de PMMA [Ramanathan 2008].	49
Figure I. 24: Courbes contrainte-déformation de a) GO/PVA et b) CRGO/PVA [Wang J. 2011].	50
Figure I. 25: Conductivité électrique des composites PVA/GO à 150°C pendant 15 min de traitement thermique [Zhou 2013].	51

Chapitre II

Figure II. 1 : Réaction de la dissolution de l'acétate de polyvinyle en poly (vinyl alcool).....	65
Figure II. 2 : Schéma de la matrice PEDOT : PSS [Yin 2010].	66
Figure II. 3 : Schéma de la matrice PVK [Aleshin 2015].....	67
Figure II. 4 : Etapes principales suivies dans la préparation de l'oxyde de graphène exfolié.	69
Figure II. 5: Solutions colloïdales jaune-brune d'oxyde de graphène exfolié dans l'eau distillée.	69
Figure II. 6 : a) Etapes de préparation des nanofeuillets de graphène chimiquement réduit, b) Solutions colloïdales de l'oxyde de graphène réduit dans l'eau distillée.	70
Figure II. 7 : Solutions colloïdales de nanotubes de carbone dans l'eau distillée.	71
Figure II. 8 : Solutions des nanocomposites de GO/PVA préparées pour la réduction chimique et thermique in-situ.....	72
Figure II. 9 : Représentation schématique des processus de diffusions Rayleigh et Raman Stokes et anti-Stokes [Laruinaz 2014]	76
Figure II. 10 : Principe de la Photoluminescence.....	81
Figure II. 11 : Machine de l'essai de traction utilisée dans notre étude.	82
Figure II. 12 : Eprouvette de traction.	83
Figure II. 13 : Schéma représentatif de la méthode de quatre pointes.....	83

Chapitre III

Figure III. 1 : a) Image MET de GO à fond clair sur un support de carbone, b) Image HRTEM d'une feuille de GO, illustrant leur caractère amorphe et un spectre de SAED en bas de l'image, c) Images MET à 1wt% de GO / PVA et d) de CRGO / PVA.....	91
Figure III. 2 : Diagrammes de DRX des nanocomposites a) GO/PVA et b) CRGO/PVA.....	93
Figure III. 3: Spectres Raman des nanocomposites PVA/GO, GO et PVA non chargé.....	94
Figure III. 4: Spectres IRTF de GO et de CRGO montrant la disparition des certains groupes fonctionnels après la réduction chimique par l'hydrazine.....	96
Figure III. 5: Spectres IRTF des nanocomposites a) GO/PVA et b) CRGO/PVA avec différents pourcentages de GO et de CRGO.....	97
Figure III. 6: Diagrammes d'ATG des nanocomposites GO/PVA et CRGO/PVA.....	99
Figure III. 7 : Thermogrammes de DSC des nanocomposites GO/PVA et CRGO/PVA.....	99
Figure III. 8 : Courbes de l'essai de traction pour les films nanocomposites à matrice PVA à différentes concentrations de a) GO et de b) CRGO.	101
Figure III. 9 : Courbes a) du Module de Young, b)de la contrainte de traction, c)de la déformation, en fonction de la concentration des nanocharges GO/CRGO et d) image d'une microfissure d'une éprouvette de 2wt% GO/PVA	102
Figure III. 10 : Modules de Young des nanocomposites GO/PVA obtenus expérimentalement et par le modèle de Cox.....	103
Figure III. 11 : Spectres UV-Visible des films composites GO/PVA et CRGO/PVA	105
Figure III. 12 : Spectre PL de la matrice polymère PVA.	106
Figure III. 13 : Spectres PL des films composites à pH=7 a) GO/PVA, b) CRGO/PVA et à pH=4 c)GO/PVA, d) CRGO/PVA	108
Figure III. 14 : Thermogrammes d'ATG de GO et de PVA.....	109
Figure III. 15 : Images MEB de la surface des composites TRGO / PVA (a, b) et MWNCT / PVA (c, d), (b) et (d) sont des images agrandies de ces composites	110
Figure III. 16: Absorption optique des composites (a) GO / PVA (b) CRGO / PVA (c) TRGO / PVA et (d) MWNCT / PVA.	112

Liste des Figures

Figure III. 17 : Spectres PL des composites à base de a) GO, b) CRGO, c) TRGO et d) MWCNT avec la matrice PVA, excités à 325 nm.	114
Figure III. 18: Comparaison des propriétés électriques des films MWCNT et GO en fonction de la transmission avant et après les différents traitements de réduction. (a) Résistance, (b) Conductivité des films en fonction de la transmission.	115
Figure III. 19 : Spectres de transmission optique des films de GO.	116
Figure III. 20: Conductivité électrique en fonction de la concentration des nanocharges pour les composites (a) CRGO / PVA et TRGO / PVA, (b) MWCNT / PVA.	117
Figure III. 21: Double logarithmique de la conductivité électrique en fonction de $(\varphi-\varphi_c)$ pour les composites (a) CRGO / PVA et TRGO / PVA (b) MWCNT / PVA.	118
Figure III. 22 : Conductivité et Coefficient Seebeck des films GO avant et après différents traitements de la réduction.	120

Chapitre IV

Figure IV. 1: Images du MEB pour (a) les films PEDOT : PSS et pour (b) les films composites 3wt% GO/PEDOT : PSS.	129
Figure IV. 2 : Digrammes de DRX de la matrice PEDOT : PSS, du GO et du nanocomposite 3wt% GO/PEDOT : PSS.	130
Figure IV. 3 : Spectres Raman de la matrice PEDOT : PSS et du nanocomposite 3wt% GO/PEDOT : PSS.	131
Figure IV. 4 : Conductivité électrique des films composites à matrice PEDOT : PSS en fonction de différentes concentrations.	133
Figure IV. 5 : Absorption optique (UV-Vis-NIR) des films de (a) GO/PEDOT : PSS avec DMSO pour les différentes concentrations de GO (b) 3wt% GO/PEDOT : PSS avec et sans DMSO.	135
Figure IV. 6 : Transmission optique des films GO/PEDOT : PSS.	136
Figure IV. 7 : (a) Structure Inversée d'une cellule solaire organique (ITO/ZnO/P ₃ HT: PBCM/GO : PEDOT : PSS/ITO/Ag), (b) Diagramme des énergies de chaque constituant de la structure, Structure chimique (c) de PEDOT : PSS et (d) de GO.	137
Figure IV. 8 : Courbes I -V de dispositifs photovoltaïques à base de GO/PEDOT : PSS (a) en obscurité et (b) sous éclairage.	138
Figure IV. 9 : Efficacité quantique externe (IPCE) des films composites à matrice PEDOT : PSS ...	140
Figure IV. 10 : Images MEB de (a) PVK, (b) 0.5wt% graphène/PVK, (c) Image de MET de 0.5 wt% graphène/PVK [Bindumadhavan 2015].	142
Figure IV. 11 : Diagrammes de la diffraction de rayon X de (a) graphite, (b) oxyde de graphite, (c) graphène, (d) PVK, (e) 0.5 wt% graphène/PVK, (f) 1 wt% graphène/PVK, (g) 1.5 wt% graphène/PVK et (h) 2 wt% graphène/PVK [Bindumadhavan 2015].	143
Figure IV. 12 : (a) Constante diélectrique en fonction de la fréquence. (b) Graphe de Nyquist des films composites de GO/PVK.	144
Figure IV. 13 : Conductivité électrique en fonction de la fréquence des films nanocomposites GO/PVK.	145
Figure IV. 14 : Spectres (a) Absorption optique (b) Photoluminescence des composites GO/PVK avec différentes concentrations de GO.	146
Figure IV. 15 : Structure d'une cellule organique ITO/GO:PVK/Ag.	148
Figure IV. 16 : (a) courbes de J-V des composites GO/PVK et (b) Diagramme des énergies de chaque constituant de la cellule ITO/GO : PVK/Ag.	149

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1 : Propriétés générales du graphène.....	26
Tableau I. 2 : Propriétés thermiques des composites graphène-polymères.....	47

Chapitre II

Tableau II. 1: Propriétés chimiques, physiques et optiques de la matrice PVA.....	65
Tableau II. 2 : Caractéristiques physiques de la matrice PEDOT : PSS.....	66
Tableau II. 3 : Propriétés physiques de la matrice PVK.....	67

Chapitre III

Tableau III. 1 : Largeurs à mi-hauteur du pic principal des nanocomposites graphène/PVA à 19.36° et la taille des cristallites calculée par la formule de Scherrer.	93
Tableau III. 2 : Rapport (I_D/I_G) pour les nanocomposites à base de GO et de CRGO.....	95
Tableau III. 3 : Valeurs déduites des analyses ATG et DSC du PVA et des nanocomposites à matrice PVA.....	100
Tableau III. 4 : Propriétés mécaniques obtenues par l'essai de traction pour les composites à matrice PVA.....	104
Tableau III. 5 : Energie de Gap des composites à différentes concentrations de GO et de CRGO.....	106
Tableau III. 6 : Paramètres de percolation pour les composites à matrice PVA.	119

Chapitre IV

Tableau IV. 1 : Conductivité électrique et Coefficient Seebeck pour les films 3% GO/PEDOT : PSS	133
Tableau IV. 2 : Conductivité électrique et Coefficient Seebeck pour les composites à matrice PEDOT : PSS en fonction de la concentration de GO avec DMSO.....	134
Tableau IV. 3 : Valeurs paramétriques (V_{oc} , J_{SC} , FF et η) des dispositifs photovoltaïques à base des couches de GO/PEDOT: PSS.....	139

Sommaire

Introduction Générale	15
Chapitre I : Présentation Générale et Données Bibliographiques	
I.1. Introduction du chapitre.....	22
I.2. Matériaux nanocomposites à base de polymère	22
I.2.1. Définition	22
I.2.2. Histoire et Intérêt du développement des polymères chargés	23
I.2.3. Influence des charges sur la structure	24
I.3. Graphène	24
I.3.1. Historique et Présentation du graphène.....	24
I.3.2. Propriétés du graphène.....	25
I.3.3. Oxyde de graphite et Oxyde de graphène.	26
I.3.4. Techniques de préparation du graphène.....	28
I.3.5. Modification de la surface du graphène	32
I.3.6. Production du graphène par la réduction chimique d'oxyde de graphène.	34
I.3.7. Production du graphène par la réduction thermique d'oxyde de graphite	35
I.3.8. Caractérisation du graphène et de ses dérivés	36
I.4. Nanotubes de carbone	38
I.4.1. Définition	38
I.4.2. Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone.....	39
I.4.3. Propriétés générales des nanotubes de carbone.....	40
I.4.4. Nanotubes de carbone : Méthodes de dispersion	42
I.5. Nanocomposites nanocarbones-polymères.....	44
I.5.1. Techniques de préparation des nanocomposites	44
I.5.2. Propriétés des nanocomposites nanocarbones-polymères.....	45
I.6. Applications.....	52
I.7. Conclusion du chapitre.....	53
Références-Chapitre I	54
Chapitre II : Matériaux de Base, Préparation des échantillons et Techniques de caractérisation	
II.1. Introduction du chapitre.	64
II.2. Matériaux de base.	64
II.2.1. Choix des matrices utilisées.....	64

II.2.2. Poly (vinyl alcool) (PVA).....	64
II.2.3. Poly (3,4-éthylène dioxythiophène)-poly (styrène sulfonate) (PEDOT: PSS)	65
II.2.4. Poly (N-Vinyl Carbazole) (PVK).	66
II.2.5. Oxyde de graphène (GO).....	67
II.2.6. Nanotubes de Carbone Multifeuillets (MWCNT).	67
II.2.7. Produits chimiques utilisés	68
II.3. Synthèse des nanofeuillets d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène réduit.....	68
II.3.1 Oxydation chimique du graphite.....	68
II.3.2 Exfoliation de l'oxyde de graphite dans l'eau distillée.....	69
II.3.3 Préparation des nanofeuillets d'oxyde de graphène chimiquement réduit.	70
II.3.4. Préparation des nanotubes de carbone multifeuillets.....	70
II.4. Préparation des nanocomposites à matrice PVA.....	71
II.4.1. Par le mélange en solution.	71
II.4.2. Réduction chimique et thermique in-situ.....	72
II.5. Préparation des nanocomposites à matrice PEDOT : PSS.....	73
II.6. Préparation des nanocomposites à matrice PVK.....	74
II.7. Techniques expérimentales de caractérisation.....	74
II.7.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).	74
II.7.2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	74
II.7.3. Diffusion Raman.....	75
II.7.4. Diffraction des rayons-X (DRX).	76
II.7.5. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	77
II.7.6. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	78
II.7.7. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).	79
II.7.8. Spectroscopie UV/VIS/NIR.....	80
II.7.9. Photoluminescence (PL).	81
II.7.10. Essai de Traction.....	82
II.7.11. Résistance & Conductivité électrique.....	83
II.7.12. Courant-Voltage (I-V), Efficacité quantique externe et Coefficient Seebeck	84
II.8. Conclusion du Chapitre.....	85
Références-Chapitre II.....	86

Chapitre III: Etude des nanocomposites à matrice Poly (Vinyl alcool) chargés par les dérivés du graphène et par les nanotubes de carbone.

III.1. Introduction du chapitre..... 89

III.2. Etude des films composites à matrice PVA..... 90

III.2.1. Caractérisation des nanocomposites à matrice PVA préparés par le mélange en solution.... 90

III.2.1.1. Observations par microscopie électronique à transmission..... 90

III.2.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX). 92

III.2.1.3. Diffusion Raman 94

III.2.1.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). 96

III.2.1.5. Propriétés thermiques des nanocomposites à matrice PVA 97

III.2.1.6. Propriétés mécaniques 101

III.2.1.7. Propriétés optiques 104

III.2.2. Caractérisation des nanocomposites à matrice PVA par la réduction in-situ..... 109

III.2.2.1. Propriétés morphologiques 110

III.2.2.2. Absorption optique 111

III.2.2.3. Photoluminescence 113

III.2.2.4. Conductivité électrique..... 115

III.3. Conclusion du Chapitre 121

Références-Chapitre III..... 122

Chapitre IV : Etude des nanocomposites à matrices Poly (3,4-éthylène dioxythiophène)- Poly (styrène sulfonate) (PEDOT: PSS) et Poly (N-Vinyl Carbazole) (PVK) et leurs applications aux cellules solaires

IV.1. Introduction du Chapitre..... 127

IV.2. Etude des films composites à matrice PEDOT : PSS 128

IV.2.1. Microscopie électronique à balayage 128

IV.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)..... 130

IV.2.3. Diffusion Raman 131

IV.2.3. Conductivité électrique et Coefficient Seebeck 132

IV.2.4. Absorption et transmission optique..... 134

IV.2.5. Caractérisation des cellules solaires organiques à base de GO/PEDOT : PSS 136

IV.3. Etude des cellules à base de GO/PVK..... 141

IV.3.1. Introduction..... 141

IV.3.2. Etat de dispersion de GO dans la matrice PVK..... 141

Sommaire

IV.3.3. Conductivité électrique	144
IV.3.4. Propriétés optiques	146
IV.3.5. Caractérisation de la cellule organique à base de GO/PVK	147
IV.3.5.1. Méthode de préparation de la cellule	147
IV.3.5.2. Caractéristiques Courant-Voltage (J-V)	148
IV.4. Conclusion du chapitre.....	150
Référence-Chapitre IV.....	151
Conclusion générale & Perspectives.....	155
Publications & Conférences.....	158

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Un monde nanométrique est en train de croître, un monde nouveau qui se base sur des matériaux à des dimensions inférieures à 100 nm, un monde qui nous propose des nanomachines plus performantes, des ordinateurs quantiques rêvés par des scientifiques et des transistors nanométriques plus efficaces. Ce monde fascinant, c'est la nanotechnologie. Ce monde vise à élaborer des matériaux permettant de réaliser de nouvelles fonctions et d'exploiter de nouveaux phénomènes, pour fournir de nouvelles applications. Cette émergence des nanosciences implique le développement de nouvelles techniques d'étude et d'observation adaptées à cette miniaturisation des objets, pour étudier les propriétés physico-chimiques et biologiques à l'échelle nanométrique.

Découverts en 1987, et depuis, les nanocomposites à base de polymères sont considérés comme un pilier dans le domaine de la science des nanomatériaux. L'utilisation des nanocharges notamment le graphène, les nanotubes de carbone, les fullerènes, les nanofibres de carbone, le graphite et l'argile ; permet de fabriquer des nanocomposites à hautes performances, à cause de leurs excellentes propriétés mécaniques, thermiques, électriques et optiques. Cela permet d'avoir de nombreuses applications dans les secteurs industriels et médicaux.

Le graphène a été découvert en 2004 par Geim, présenté sous forme des feuillets de carbone à deux dimensions (2D) en une structure en nid d'abeilles. Les études théoriques et expérimentales montrent que le graphène possède des propriétés thermomécaniques, électriques et optiques intéressantes. A l'heure actuelle, les nanocomposites polymères basés sur les dérivés du graphène comme nanocharges, ont suscité un énorme intérêt pour des applications industrielles. Cependant, la dispersion et la distribution du graphène au sein des matrices polymères doivent être homogènes pour exploiter les propriétés du graphène. L'utilisation du solvant organique à l'aide d'un traitement de sonication, peut faciliter la dispersion des nanocharges dans les matrices polymères.

L'oxyde de graphite a été utilisé comme un matériau de départ pour produire des nanofeuillets du graphène ou de l'oxyde de graphène après sonication. En effet, l'oxyde de graphène est isolant en raison de la présence des groupes fonctionnels oxygénés sur la surface et sur les bords des feuillets du graphène, formés par le procédé d'oxydation du graphite.

Les réductions chimiques et thermiques présentent des méthodes efficaces pour avoir des nanofeuillets de graphène, et l'incorporation de ces derniers dans une matrice polymère, peut largement améliorer les propriétés structurales, thermiques, mécaniques et électroniques des nanocomposites.

L'utilisation du graphène comme nanocharge avec des matrices polymères conductrices et semi-conductrices, a attiré beaucoup d'attention pour diverses applications, telles que les électrodes transparentes, les cellules solaires, les diodes électroluminescentes et les dispositifs thermoélectriques. Les composites polymères à base de graphène peuvent former des films minces uniformes, conducteurs, transparents et stables, qui permettent de favoriser la collecte de trous et de les transférer à l'électrode dans une cellule photovoltaïque organique.

En outre, les nanotubes de carbone sont aussi des matériaux carboniques à taille nanométrique et connus par leurs excellentes propriétés intrinsèques. Un nanotube de carbone mono-paroi est une feuille de graphène enroulée sur elle-même pour former un tube, dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre. Cependant, le coût élevé des nanotubes de carbone et la difficulté de leur dispersion dans les matrices polymères et dans les solvants organiques ; présentent les principaux freins de la réalisation des matériaux nanocomposites à base de nanotubes de carbone.

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés morphologiques, structurales, mécaniques, électriques et optiques des nanocomposites à base de nanocarbone (oxyde de graphène, oxyde de graphène réduit et nanotubes de carbone) avec différentes matrices polymères isolantes (Poly (vinyl alcool), PVA), conductrices (Poly3,4-éthylène dioxythiophène : Poly styrène sulfonate, PEDOT : PSS) et semi-conductrices (Poly N-Vinyl Carbazole, PVK).

Le premier chapitre est consacré à une présentation bibliographique des différents volets de l'étude : quelques généralités sur les nanocharges utilisées et leurs caractéristiques physiques. Une présentation des différentes méthodes de synthèse de ces nanocharges, ainsi que les propriétés des nanocomposites à matrice polymère et des différentes applications possibles.

Le deuxième chapitre est dédié à la description des matériaux de base et des échantillons fabriqués, ainsi que la présentation des différents protocoles expérimentaux et les méthodes de caractérisation utilisés.

Le troisième chapitre décrit la caractérisation des différents échantillons à base de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit in-situ chimiquement et thermiquement dans la matrice PVA. La première partie rapporte l'étude de ces nanocomposites élaborés par la méthode de mélange en solution. Dans la deuxième partie, nous montrons les différentes propriétés de ces nanocomposites fabriqués par la réduction in-situ. Une étude électrique et optique comparative avec les nanocomposites à base des nanotubes de carbone a été effectuée.

Enfin, la première partie du quatrième chapitre est consacrée à l'étude des propriétés électriques et optiques des échantillons à base de l'oxyde de graphène avec la matrice conductrice notamment le PEDOT : PSS. Les cellules photovoltaïques à base de GO/PEDOT : PSS ont été fabriquées et caractérisées. La deuxième partie rapporte l'étude des propriétés électriques des nanocomposites à base de l'oxyde de graphène et de la matrice polymère semi-conductrice (PVK). Un dispositif organique à base de GO/PVK a été réalisé, et ces expériences nous ont permis d'évaluer l'efficacité de ces dispositifs organiques avec l'ajout du graphène.

Une conclusion générale de ces travaux ainsi que des perspectives sont présentées à la fin de ce manuscrit.

Chapitre I

Présentation Générale et Données Bibliographiques

Sommaire du Chapitre I

I.1. Introduction du chapitre	22
I.2. Matériaux nanocomposites à base de polymère	22
I.2.1. Définition	22
I.2.2. Histoire et Intérêt du développement des polymères chargés	23
I.2.3. Influence des charges sur la structure	24
I.3. Graphène	24
I.3.1. Historique et Présentation du graphène.....	24
I.3.2. Propriétés du graphène.....	25
I.3.3. Oxyde de graphite et Oxyde de graphène.	26
I.3.4. Techniques de préparation du graphène.....	28
I.3.4.1. Techniques « Botton-up »	28
I.3.4.2. Techniques « Top-Down ».....	30
I.3.5. Modification de la surface du graphène	32
I.3.6. Production du graphène par la réduction chimique d'oxyde de graphène.	34
I.3.7. Production du graphène par la réduction thermique d'oxyde de graphite	35
I.3.8. Caractérisation du graphène et de ses dérivés	36
I.4. Nanotubes de carbone	38
I.4.1. Définition	38
I.4.2. Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone.....	39
I.4.3. Propriétés générales des nanotubes de carbone.....	40
I.4.3.1. Propriétés mécaniques.....	40
I.4.3.2. Propriétés thermiques.....	41
I.4.3.3. Propriétés électroniques	41
I.4.4. Nanotubes de carbone : Méthodes de dispersion	42
I.4.4.1. Dispersion mécanique	42
I.4.4.2. Surfactants organiques	43
I.4.4.3. Fonctionnalisation des nanotubes	43
I.4.4.4. Découpage des nanotubes de carbone.....	44
I.5. Nanocomposites nanocarbones-polymères	44
I.5.1. Techniques de préparation des nanocomposites	44
I.5.1.1. Extrusion bi-vis	44
I.5.1.2. Polymérisation in-situ	44
I.5.1.3. Voie solvant	45

I.5.2. Propriétés des nanocomposites nanocarbones-polymères.....	45
I.5.2.1. Introduction.....	45
I.5.2.2. Propriétés des nanocomposites graphène-polymères.....	46
I.5.2.3. Propriétés des nanocomposites NTC-polymères.....	51
I.6. Applications.....	52
I.7. Conclusion du chapitre.....	53
Références-Chapitre I.....	54

I.1. Introduction du chapitre

L'émergence des nanotechnologies vise à élaborer de nouveaux matériaux composites et des composants miniaturisés. Les nanocomposites à base de graphène et des nanotubes de carbone ont généré un intérêt intense chez les scientifiques en raison de leurs propriétés uniques. La dispersion et les interactions interfaciales entre les nanocharges et la matrice polymère sont essentielles pour obtenir des propriétés améliorées de ces nanocomposites. La compréhension des propriétés physico-chimiques des nanocomposites à base de polymères isolants ou semi-conducteurs et des dérivés de graphène ou de nanotubes de carbone, apporte des informations très utiles à leurs applications dans divers domaines notamment l'optoélectronique et la fabrication des cellules photovoltaïques.

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter, en premier lieu, le graphène et les nanotubes de carbone et leurs utilisations comme renfort pour la matrice polymère ; ainsi qu'une présentation bibliographique sur les techniques de leurs synthèse et caractérisation. En deuxième lieu, nous présentons une courte revue sur les nanocomposites à base de polymère et de graphène et/ou des nanotubes de carbone ainsi que leurs propriétés thermiques, mécaniques, optiques et électroniques et leurs champs d'applications.

I.2. Matériaux nanocomposites à base de polymère

I.2.1. Définition

La notion de nanocomposite qui a été proposée en a donné la définition suivante [Reyne 1995]:

« Toute combinaison de deux phases ou plus dont l'une au moins est nanométrique dans une dimension ». Cette définition, très générale, regroupe toutes les associations entre métaux, céramiques et polymères.

Dans cette étude bibliographique, nous allons nous intéresser aux nanocomposites à base de polymères chargés par des nanoparticules.

Nous parlons de nanoparticules pour des charges dont l'une au moins des dimensions est de l'ordre du nanomètre ou de quelques dizaines de nanomètres et qui vont, une fois introduites dans une matrice, apporter des propriétés particulières au matériau. Parmi ces charges, nous nous intéressons au graphène et aux nanotubes de carbone.

I.2.2. Histoire et Intérêt du développement des polymères chargés

Historiquement, les charges ont été introduites dans les matières plastiques afin de les rendre plus résistantes, atteindre une meilleure tenue aux efforts mécaniques et concurrencer les métaux. Par contre, les matières plastiques, dans de nombreux domaines, ont remplacé les matériaux traditionnels grâce à leur aptitude à la mise en œuvre, à leur faible densité, à de bonnes propriétés voire mécaniques, électroniques et optiques.

Les premiers composites organiques à fibres ont été élaborés vers la fin de la guerre 1939-1945, mais leur véritable essor ne date que des années 70 [Reyne 1995]. Les premiers nanocomposites, à base d'argile, semblent avoir été réalisés par Toyota en 1987 et les premières études ont été publiées sous l'influence de la taille des renforts sur les propriétés de polymères chargés. A l'issue des travaux antérieurs, il a été démontré que lorsque la taille de la charge est faible et la tension de la surface de la matrice est importante, l'effet de renforcement est aussi important [Sumita 1983, 1984].

Aujourd'hui, ce type de matériau a intéressé les chercheurs. Les producteurs de matériaux composites sont convaincus par l'importance de la dimension nanométrique du renfort. Les liens intimes entre la matrice et la charge peuvent apparaître grâce aux traitements de surface appliqués aux charges, mais aussi pour des raisons structurales. En outre, ces charges nanométriques s'approchent de l'échelle des macromolécules de la matrice polymère. Les interactions entre les particules de charge et la macromolécule polymère sont à l'origine de régions contraintes à l'interface charge-matrice, et qui vont diminuer la mobilité des molécules de polymère. Plus récemment, l'introduction de charges inorganiques est apparue comme un moyen économique de modifier les matrices polymères afin de donner naissance, à des matériaux montrant des propriétés améliorées thermiques, électriques, optiques et mécaniques.

Les recherches relatives sur l'influence des nanocharges se sont ensuite orientées vers d'autres charges comme les nanoparticules d'argiles synthétiques, les micro-fibrilles de cellulose, les nanotubes et nano-fibres de carbone. Actuellement, le travail des chercheurs porte beaucoup sur deux obstacles au développement de ce type de matériau :

- la maîtrise de la dispersion des charges en utilisant les agents de traitement de surface des particules,
- le développement de méthodes et de techniques d'élaboration performantes permettant la production de ces matériaux avec des prix acceptables.

I.2.3. Influence des charges sur la structure

Les matériaux composites ont été définis comme un système qui associe un renfort et une matrice. Ils doivent être compatibles entre eux, ce qui impose souvent l'introduction d'un agent de liaison, considéré comme un élément aussi important que les deux constituants principaux.

L'introduction des charges implique des modifications morphologiques et structurales. Le choix du couple polymère-particule va être capital dans l'influence de la charge sur la cristallinité de la matrice et sur les transitions thermiques comme la transition vitreuse [Vaia 2001]. Et pour assurer une bonne cohésion du matériau, la création d'une interphase (interactions interfaciales) entre la matrice et la charge est donc nécessaire, garantie par l'ajout de l'agent de liaison et par la dispersion uniforme de nanoparticules dans la matrice. En conséquence, cette interphase influe sur sa cohésion et sur les propriétés générales du matériau composite. De plus, il faut souligner que la haute énergie de surface liée à la petite dimension du renfort, présente une difficulté rencontrée aujourd'hui dans la fabrication des nanocomposites, à cause de la forte interaction entre les nanocharges elles-mêmes.

Les propriétés finales de ces matériaux dépendront des propriétés propres aux composants et de l'interphase créée entre ces mêmes constituants. Les nanocomposites offrent ainsi la possibilité de développer une nouvelle classe de matériaux ayant leurs propres relations structure-propriétés.

I.3. Graphène

I.3.1. Historique et Présentation du graphène

Le graphène, forme allotropique de carbone, est un cristal bidimensionnel (monoplan) de carbone dont l'empilement constitue le graphite. En 1940, les chercheurs ont constaté théoriquement que le graphène est un bloc de l'empilement de graphite [Wallace 1947]. En 2004, Geim a réussi à identifier une seule couche du graphène [Novoselov 2004] qui était

auparavant considérée instable thermodynamiquement et qu'il ne pourrait pas exister sous conditions ambiantes [Landau 1980].

Il a été considéré comme le bloc de construction de toutes les autres allotropies de carbone graphitique à différentes dimensionnalités [Geim 2007]. Par exemple, le graphite (allotropie de carbone de 3D) est constitué de feuilles de graphène empilées les unes sur les autres et séparées par une distance de 3.4 Å. Découverts en 1985 par Smalley, Kroto et Curl, les fullerènes, qui constituent la troisième forme allotropique du carbone, se présentent comme des molécules fermées, de forme sphérique. La plus célèbre est C₆₀ dont l'aspect est illustré par un ballon de football, mais il en existe bien d'autres, toutes constituées d'un nombre pair d'atomes de carbone [Journet 2000]. Lorsque ce nombre devient très grand, la forme quasi sphérique n'est plus mécaniquement stable et la structure évolue vers celle de nanotubes de carbone, découverts en 1991 par Ijima [Ijima 1991]. Les nanotubes de carbone mono-feuillet, formés par un plan de graphène enroulé sur lui-même, sont fermés à leurs extrémités par deux demi-fullerènes. Il existe également des nanotubes multifeuillets où plusieurs plans de graphène sont enroulés concentriquement, les extrémités des tubes ayant une structure plus complexe [Bunch 2008].

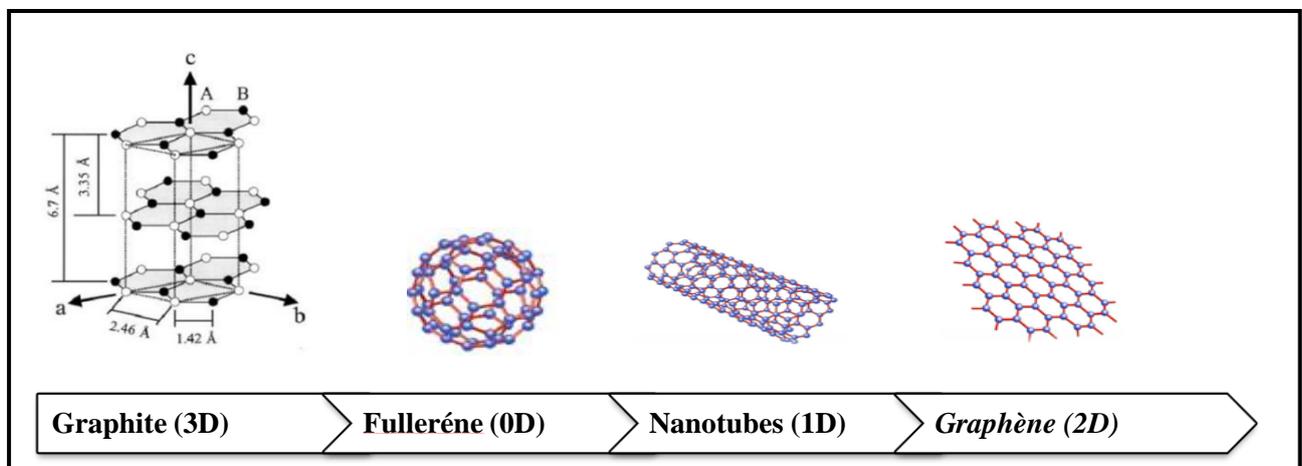


Figure I. 1 : Schéma représentatif des différentes formes allotropiques de carbone.

I.3.2. Propriétés du graphène

Le graphène est une couche unique d'atomes de carbone emballés dans un réseau cristallin dense en nid d'abeilles. La liaison carbone-carbone dans le graphène (sp^2) est de longueur d'environ 0.142 nm [Reddy 2006]. L'épaisseur du graphène est de 0.35 à 1 nm.

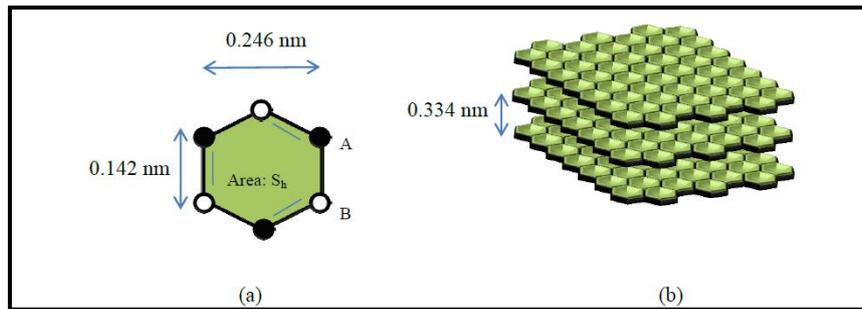


Figure I. 2 : Distance de la liaison carbone-carbone de graphène [Reddy 2006].

En raison de leurs propriétés électroniques, thermiques et mécaniques exceptionnelles telles que la mobilité des électrons de $200,000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, la conductivité thermique de 5000 W/m.K , le module de Young de 1.0 TPa , la résistance à la rupture de 130 GPa , et leur surface spécifique élevée de $2630 \text{ m}^2/\text{g}$; les matériaux nanométriques à base de graphène ont récemment attiré une attention considérable.

En outre, le graphène présente une très haute conductivité électrique, jusqu'à 6000 S/cm , et contrairement aux nanotubes de carbone (NTC), la chiralité n'est pas un facteur dans sa conductivité électrique. Les propriétés les plus importantes d'un nano-feuillet de graphène sont résumées dans le Tableau I.1.

Résistance à la traction (GPa)	130 ± 10	[Lee 2008]
Module de Young (TPa)	1	[Lee 2008]
Conductivité thermique (W/m.K)	5000	[Balandin 2008]
Conductivité électrique (S/cm)	6000	[Du 2008]
Mobilité des porteurs de charge ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	200000	[Bolotin 2008]
Surface spécifique (m^2/g)	2630	[Stoller 2008]

Tableau I. 1: Propriétés générales du graphène.

I.3.3. Oxyde de graphite et Oxyde de graphène.

Depuis la première préparation au XIX^e siècle, l'oxyde de graphite a été réalisé principalement par les méthodes de Brodie [Brodie 1859], Staudenmaier [Staudenmaier 1898] et Hummers [Hummers 1958]. Les trois procédés impliquent l'oxydation de graphite en utilisant des oxydants puissants tels que le permanganate de potassium (KMnO_4), le chlorate de potassium (KClO_3), et le nitrate de sodium (NaNO_3) et en présence d'acide nitrique (HNO_3) ou de son mélange avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4). Le niveau d'oxydation peut être modifié en fonction de la méthode utilisée, les conditions de la réaction et le précurseur de graphite

utilisé. Gao et al ont étudié la structure de l'oxyde de graphite à l'état solide en utilisant la spectroscopie ^{13}C RMN [Gao 2009]. Le modèle Lerf-Klinowski est considéré comme la description la plus probable de la structure de l'oxyde de graphène (GO : Graphene Oxide) [Lerf 1998 ; He 1998]. Le réseau de carbone de graphite sp^2 est fortement perturbé et une importante fraction de ce réseau de carbone est liée à des groupes hydroxyyles ou/et époxydes. Les groupes carboxyliques ou carbonyles sont censés remplir les bords des couches de GO.

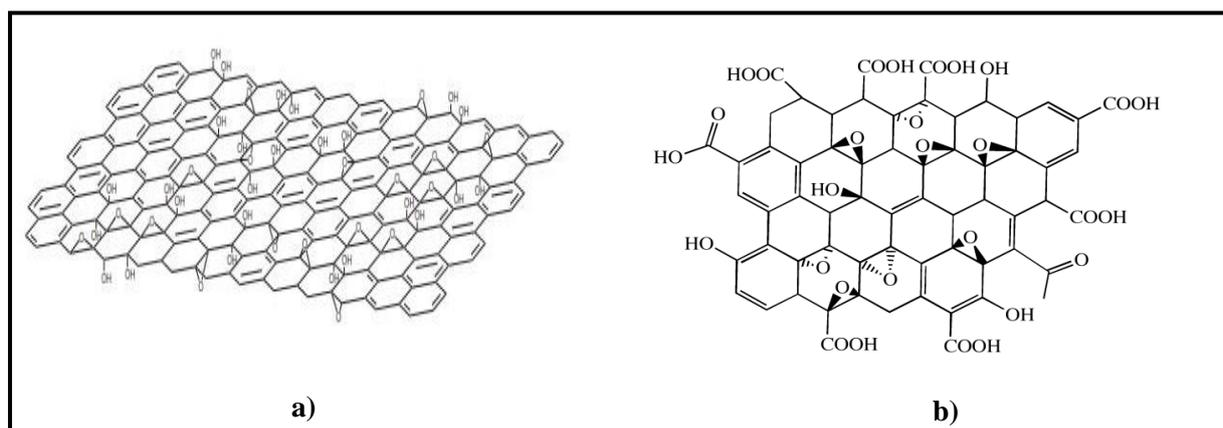


Figure I. 3 : Modèle de Lerf-Klinowski montrant une ambiguïté au niveau de a) l'absence des groupes carboxyles aux bords de l'oxyde de graphène [He 1998] b) la présence de ces groupes [Lerf 1998].

L'oxyde de graphite est sous forme de couches de feuilles d'oxyde de graphène qui sont fortement hydrophiles. L'intercalation de molécules d'eau entre les couches se produit facilement en conséquence. La distance intermédiaire entre les feuilles d'oxyde de graphène augmente du 6 à 12 Å avec l'augmentation de l'humidité relative [Buchsteiner 2006]. En outre, l'oxyde de graphite peut être complètement exfolié à produire des suspensions aqueuses colloïdales de feuilles d'oxyde de graphène par un simple traitement aux ultrasons. L'exfoliation de GO fournit différentes voies pour produire à grande échelle des feuilles de graphène fonctionnalisés. La surface des feuilles d'oxyde de graphène est chargée négativement lorsqu'elles sont dispersées dans l'eau. Ceci suggère que la répulsion électrostatique entre les feuilles d'oxyde de graphène négativement chargées pourrait produire une suspension aqueuse stable [Li 2008]. Les feuilles d'oxyde de graphène présentent un matériau précurseur intéressant dans la production des films minces, qui peuvent présenter un intérêt pour certaines applications.

L'oxyde de graphène hydrophile peut être facilement dispersé dans l'eau ce qui donne des suspensions jaune/brun foncées. L'oxyde de graphite peut être dispersé directement dans plusieurs solvants polaires tels que l'éthylène glycol (EG), le N,N-diméthylformamide (DMF), la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et le tétrahydrofurane (THF) à 0.5 mg/ml sans aucune

fonctionnalisation additionnelle, cependant, d'autres solvants ne peuvent pas être utilisés pour disperser l'oxyde de graphite comme le méthanol, l'acétone, l'éthanol, le propanol, l'o-xylène et le n- hexane (Figure I.4).

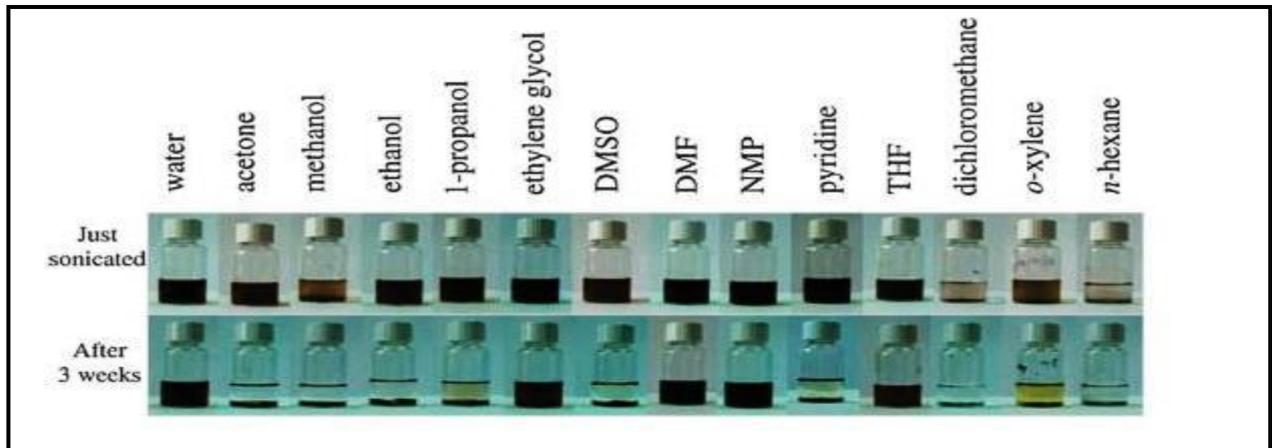


Figure I. 4 : Suspensions de l'oxyde de graphène dispersées dans l'eau et dans 13 solvants organiques en utilisant les ultrasons pendant une heure. En haut : les dispersions prises juste après le traitement aux ultrasons. En bas : les dispersions après 3 semaines de la sonication [Parades 2008].

Dû à l'absence des groupements oxygénés contenus dans sa structure chimique, le graphène a tendance à s'agglomérer dans l'eau. La préparation des suspensions stables des nanofeuillets de graphène en grande quantité dans les solvants organiques est fortement désirable pour faciliter l'utilisation de graphène dans la fabrication des nanocomposites polymères.

I.3.4. Techniques de préparation du graphène

Le graphène se trouve à l'état naturel dans les cristaux de graphite, où il se présente sous la forme d'un empilement de feuilles. Plusieurs techniques ayant pour but de le rendre exploitable ont vu le jour ces dernières années.

I.3.4.1. Techniques « Botton-up »

Dans les processus « Botton-up », le graphène est synthétisé par plusieurs procédés tels que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [Wang X. 2009], la décharge d'arc [Li 2009], la croissance épitaxiale sur un substrat de carbure de silicium (SiC) [Rollings 2006], la réduction de l'oxyde de carbone (CO) [Kim 2009], la décompression des nanotubes de carbone [Kosynkin 2009] et l'auto-assemblage des surfactants [Zhang W. 2009].

- La décomposition catalytique en phase vapeur (CVD) : Le graphène est produit par la décomposition catalytique à haute température d'un gaz carboné (méthane, éthylène...)

sur un métal, en général, du cuivre, du nickel ou encore de l'iridium. La température optimale de réaction dépend du type de gaz et de métal. On distingue deux grandes familles de réaction :

- ✓ Sur des métaux comme le cuivre, la décomposition du gaz carboné produit des atomes de carbone qui restent en surface du fait de leur très faible solubilité dans le métal, et interagissent pour former une couche de graphène en surface.
- ✓ Sur des métaux comme le nickel, c'est la forte variation de solubilité du carbone dans le métal en fonction de la température qui permet, une fois que le carbone produit est diffusé dans le métal à haute température, de se retrouver expulsé en surface de celui-ci lorsque la température diminue. Cette technique produit en général quelques couches de graphène.
- L'épitaxie : Il s'agit de produire du graphène à partir de carbure de silicium. Un échantillon de ce dernier est chauffé sous vide à 1 300 °C afin que les atomes de silicium des couches externes s'en évaporent. Après un temps bien déterminé, les atomes de carbone restants se réorganisent en fines couches de graphène.

Le CVD et la croissance épitaxiale produisent souvent de petites quantités des feuilles de graphène de grande taille et sans défaut. Ils peuvent être plus attrayants que le procédé de clivage mécanique pour la production de feuilles de graphène pour des études fondamentales et des applications électroniques, mais ne sont pas une source appropriée pour les nanocomposites à base de polymères qui nécessitent une grande quantité de feuilles de graphène de préférence avec une structure de surface modifiée.

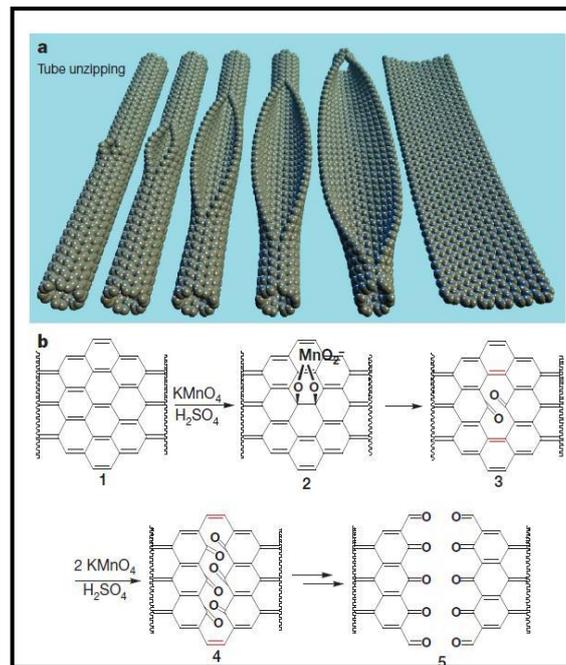


Figure I. 5 : a) Représentation de la décompression progressive d'une paroi d'un nanotube de carbone pour former un graphène nanoruban et b) le mécanisme chimique proposé pour la décompression des nanotubes de carbone [Kosynkin 2009].

I.3.4.2. Techniques « Top-Down »

Dans les techniques « Top-Down », le graphène ou les feuilles de graphène modifiées sont produits par la séparation ou l'exfoliation du graphite ou de dérivés de graphite (tels que l'oxyde de graphite et de fluorure de graphite). L'exfoliation consiste à arracher une très fine couche de graphite à l'aide d'un ruban adhésif, puis de renouveler l'opération une dizaine de fois sur les échantillons afin que ces derniers soient les plus fins possibles. Ils sont ensuite déposés sur une plaque de dioxyde de silicium où une identification optique permettra de sélectionner les échantillons constitués d'une unique couche.

La première méthode expérimentale utilisée pour la production du graphène, est le clivage micromécanique [Novoselov 2004]. Cette méthode mène à produire des feuillets de graphène de grande taille latérale et de haute qualité structurale, mais en quantité très limitée.

Cependant, le graphite a été directement exfolié en des nanofeuillets de graphène par un traitement de sonication en présence des surfactants, néanmoins, cette technique ne mène pas à une exfoliation totale du graphite.

Une dissolution du graphite dans des acides présente également une méthode d'exfoliation directe qui permet d'obtenir des nanofeuillets de graphène ; par contre la nature de l'acide utilisé et le coût de son élimination peuvent limiter l'efficacité de cette technique [Behabu 2010].

D'autant plus, une exfoliation électrochimique du graphite a été utilisée en présence des liquides ioniques comme une bonne méthode pour produire des nanofeuillets de graphène fonctionnalisés en grande quantité [Liu 2008].

La réduction chimique de l'oxyde de graphène fait partie des méthodes « Top Down ». Le principe consiste à oxyder du graphite dans un milieu acide puis utiliser de l'hydrazine ou un autre solvant réducteur pour purifier le graphène. Cette méthode peut produire de grandes quantités de graphène, mais de qualité inférieure. La réduction thermique de l'oxyde de graphite sous une température de 1000 °C peut produire du graphène bien réduit et exfolié.

La figure I.6 présente un schéma résumant les différentes voies signalées pour la production de graphène ou de graphène modifié [Kim 2010 (a)].

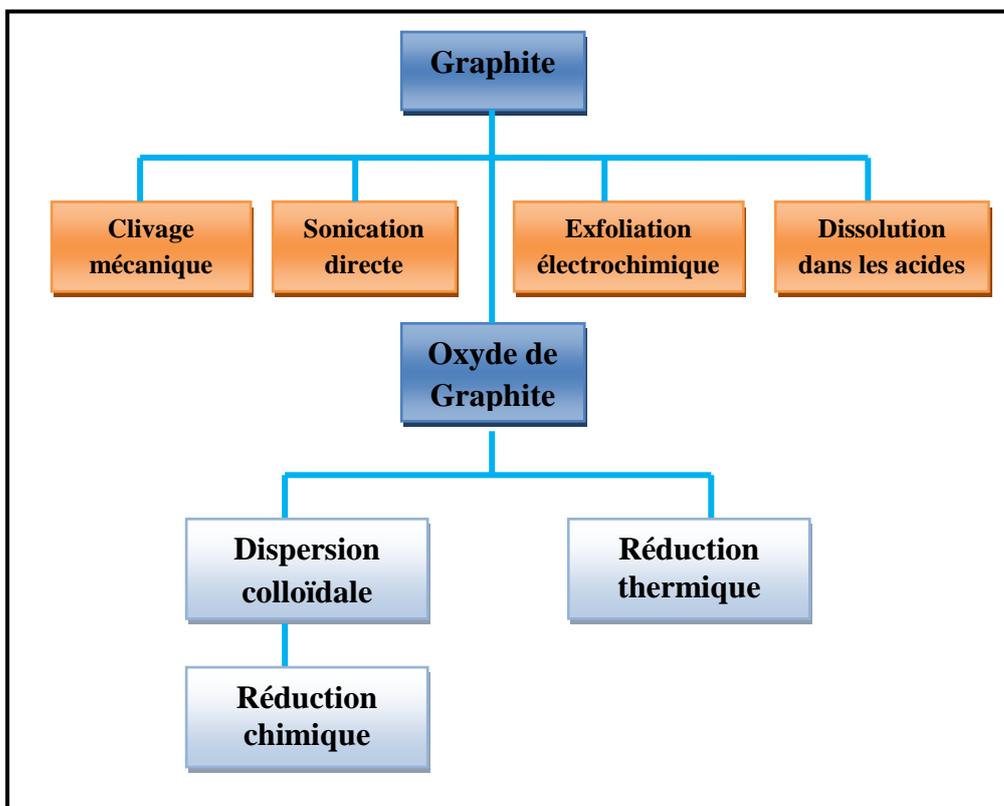


Figure I. 6: Méthodes « Top-Down » pour la production de graphène et de graphène modifié à partir de graphite ou de l'oxyde de graphite [Kim 2010 (a)].

En général, ces procédés sont appropriés pour une production à grande échelle visant les applications de composites à base de polymère. Les techniques « Top-Down » présentent des avantages économiques importants par rapport aux méthodes « Botton-up ».

I.3.5. Modification de la surface du graphène

Le graphène a une tendance prononcée à s'agglomérer dans une matrice polymère. Il est probable que l'oxydation suivie d'une fonctionnalisation chimique facilitera la dispersion et la stabilisation du graphène pour éviter l'agglomération. Les groupes fonctionnels attachés au graphène peuvent être de petites molécules ou chaînes de polymères. La fonctionnalisation chimique du graphène est une cible particulièrement intéressante, car elle peut améliorer la solubilité ainsi que les interactions avec les polymères organiques.

Il existe des voies de fonctionnalisation chimique basées sur la méthode Hummers [Hummers 1958]. Au départ, les oxydes de graphite sont généralement préparés à partir de graphite naturel. Après l'oxydation, plusieurs procédés chimiques ont été examinés pour obtenir le graphène soluble, y compris la réduction de l'oxyde de graphite [Park 2008], la fonctionnalisation covalente et non covalente de l'oxyde de graphène [Bai 2009], la substitution nucléophile de groupes époxy [Bourlinos 2003], et l'accouplement de sel de Diazonium [Lomeda 2008]. Il existe d'autres voies de modification telle que la modification électrochimique du graphène basée sur l'utilisation des liquides ioniques (Figure I.7) [Liu 2008], sur des traitements thermiques et sur des interactions de types π - π [Liu 2010].

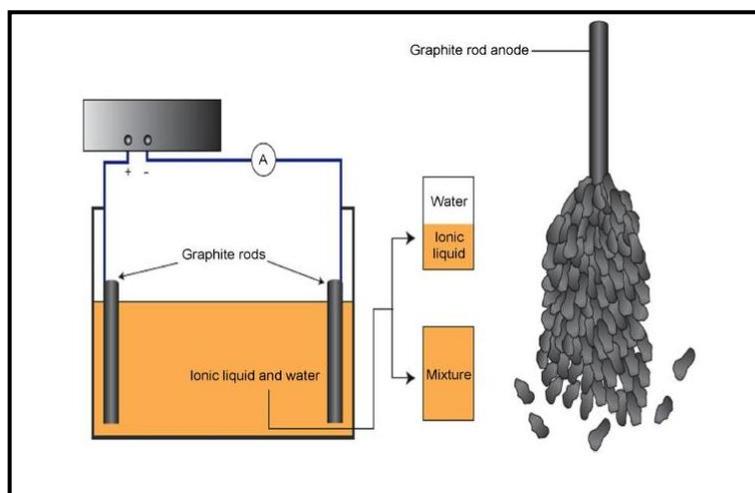


Figure I. 7 : Représentation schématique de la modification de graphène par des liquides ioniques (à gauche) et par l'exfoliation de l'anode de graphite (à droite) [Liu 2010].

Il a également été démontré que la modification chimique des feuilles d'oxyde de graphène par des molécules organiques donne des suspensions homogènes dans des solvants organiques. La plupart des études ont suivi une technique de modification covalente. Les amines organiques, les réactifs alkyls de lithium, les isocyanates, et les composés di-isocyanates, ont été utilisés à cet effet [Stankovich2006 (a) ; Worsley 2007 ; Zhang DD. 2009].

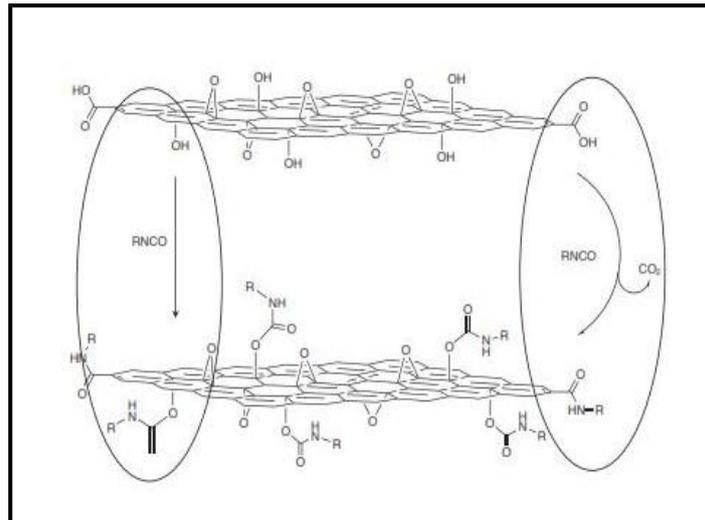


Figure I. 8 : Schéma représentatif montrant la modification de GO par l'isocyanate [Stankovich 2006].

La modification chimique peut être produite par un autre matériau, notamment le fluorure de graphite, avec des réactifs d'alkyl-lithium. Cette modification produit des feuilles de graphène modifiées pouvant être dispersées dans les solvants organiques, après la sonication (voir la Figure I.8).

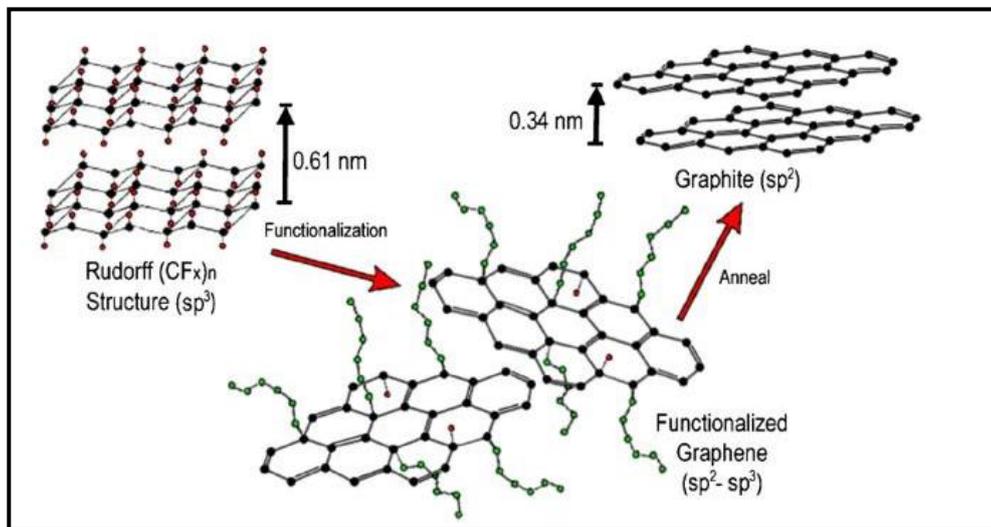
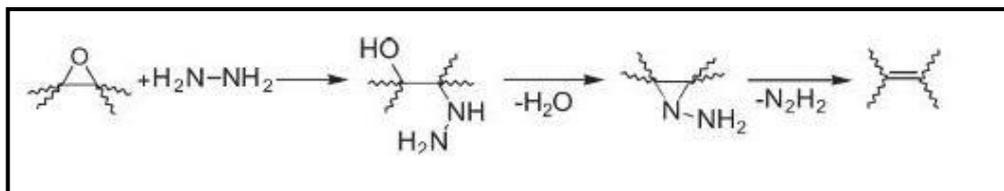


Figure I. 9 : Production des couches de graphène fonctionnalisées à partir du fluorure de graphite avec des réactifs d'alkyl lithium [Worsley 2007].

La réduction d'une dispersion aqueuse de l'oxyde de graphène peut être produite par l'hydrate d'hydrazine avec un traitement à l'ultrason prolongé dans l'eau en présence des agents tensio-actifs, tels que le Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) et le Triton X-100.

I.3.6. Production du graphène par la réduction chimique d'oxyde de graphène.

La réduction chimique consiste à éliminer des groupes oxygénés fonctionnels présents sur la surface et sur les bords de la feuille de GO. L'oxyde de graphène peut être chimiquement réduit en des nanofeuillets de graphène en utilisant l'hydrazine [Wang H. 2009], le borohydrure de sodium, suivi par l'hydrazine [Si 2008], l'hydroquinone [Wang 2008], le diméthyl-hydrazine [Stankovich 2006 (b)] et le traitement par TiO₂ irradiées par UV [Williams 2008]. Stankovich et al. ont proposé le mécanisme suivant pour la réduction de l'oxyde de graphène en utilisant l'hydrazine [Stankovich 2007]:



La réduction chimique de l'oxyde de graphène offre une voie efficace pour la production du graphène sans défauts structuraux. Cependant, le coût et la nature dangereuse des produits chimiques utilisés dans la réduction peuvent limiter l'application.

Une voie simple pour la préparation d'une suspension aqueuse homogène de GO chimiquement réduit a été rapportée [Park 2008]. L'addition de l'hydrazine à l'oxyde de graphène traité par l'hydroxyde de potassium (KOH), produit une suspension de graphène chimiquement réduit, qui peut rester stable pendant 4 mois.

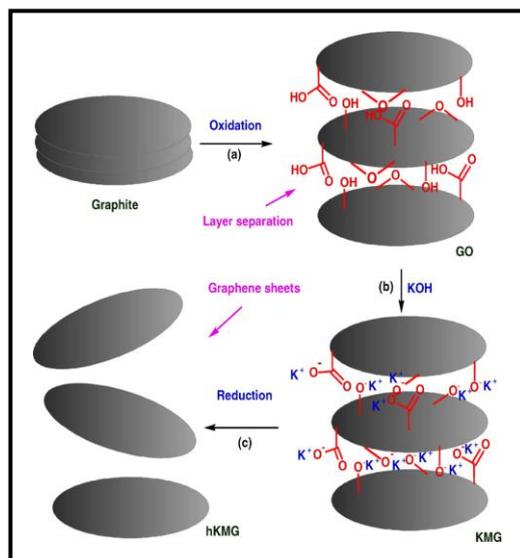


Figure I. 10: Réduction chimique de GO par l'hydrazine dans une solution basique [Park 2008].

I.3.7. Production du graphène par la réduction thermique d'oxyde de graphite

Le traitement thermique de l'oxyde de graphite a été utilisé pour obtenir les plaquettes réduites. Le chauffage rapide jusqu'à 1050 °C produit un oxyde de graphite réduit exfolié sous forme d'une poudre noire. Ces plaquettes ont une teneur d'oxygène de rapport C/O de 10/3 [Schniepp 2006]. Les feuilles de graphène thermiquement réduites peuvent être dispersées dans plusieurs solvants organiques (0.1 mg/ml) et leurs suspensions colloïdales ont été utilisées pour fabriquer une série de composites à base de polymères [Ramanathan 2008].

L'oxyde de graphène thermiquement réduit (TRGO) peut être produit par un chauffage rapide de GO sous gaz inerte et à température élevée. Le chauffage dans un environnement inerte à une température de 1000 °C pendant 30s conduit à la réduction et l'exfoliation de GO, produisant des nanofeuilles de graphène thermiquement réduits (Figure I.11).

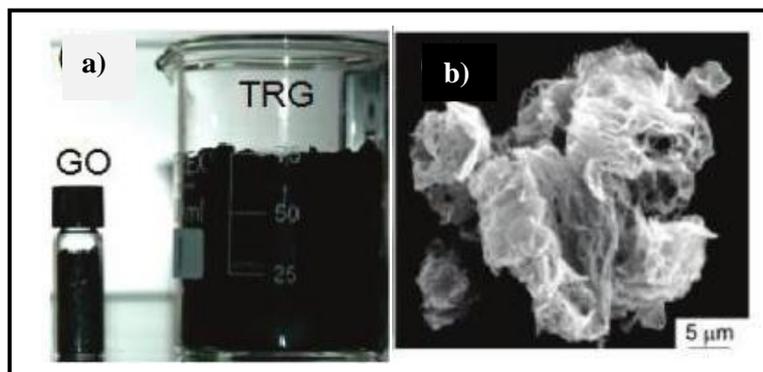


Figure I. 11: a) Oxyde de graphène thermiquement réduit (TRGO) à 1000 °C b) MET de TRGO suggère une structure bien froissée et pliée [McAllister 2007].

L'exfoliation se produit lorsque la pression est générée par le gaz (CO_2). Elle est produite à cause de la décomposition des groupes hydroxyliques et époxydes de GO et qui peut dépasser les forces de Van Der Waals entre les feuilles d'oxyde de graphène. Cependant, une quantité de 30% de perte de poids est associée à la décomposition des groupes oxygénés et à l'évaporation de l'eau [Schniepp 2006 ; McAllister 2007].

Les défauts de structures provoqués par la perte de CO_2 ont été remarqués. Ces feuilles sont très froissées et pliées comme représenté sur la Figure I.11.b. L'avantage de cette méthode est la capacité de produire des feuilles de graphène modifiées sans la nécessité d'une dispersion dans un solvant.

Les feuilles de graphène thermiquement réduites ont une grande surface de $1700 \text{ m}^2/\text{g}$, et peuvent être bien dispersées dans des solvants organiques tels que le N,N-diméthylformamide (DMF) et le Tétrahydrofuranne (THF) [Schniepp 2006].

I.3.8. Caractérisation du graphène et de ses dérivés

Ruoff et al [Suk 2010] ont indiqué que le module d'élasticité de GO est $207.6 \pm 23.4 \text{ GPa}$, suffisamment élevé, peut être utilisé comme un renfort, et, pour améliorer les propriétés mécaniques. Les groupes fonctionnels d'oxygène limitent la conductivité électrique de GO. Pour faire du GO un bon conducteur, un processus efficace de réduction doit être effectué. Une conductivité électrique de CRGO varie de 5 à 200 S/m [Gomez-Navarro 2007] tandis que TRGO a une conductivité plus élevée de 8×10^3 à $2 \times 10^5 \text{ S/m}$ [Wu 2009].

La microscopie de transmission électronique (MET) a été utilisée pour déterminer la taille des nanofeuillets [Liang 2009]. La microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscope) a été également utilisée pour la mesure des dimensions latérales et l'épaisseur, la topographie, les défauts structuraux et les propriétés de flexion des nanofeuillets de graphène exfoliés. Des exemples sont donnés dans la Figures I.12.

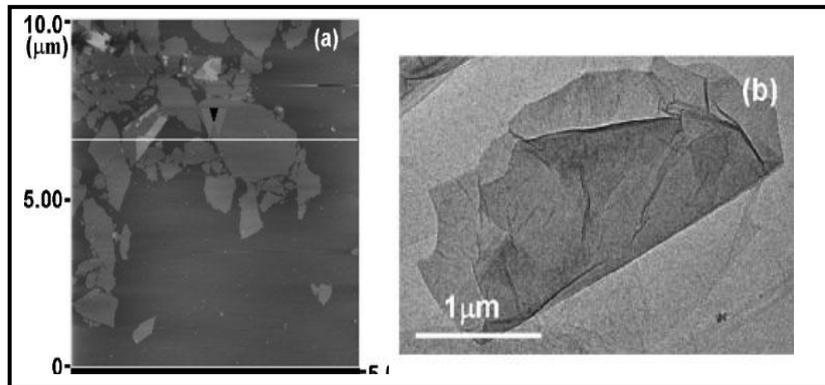


Figure I. 12: Images obtenues par AFM et b) par MET de GO [Liang 2009].

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour déterminer la nature de différentes liaisons d'oxygène avant et après la réduction (Figure I.13) [Thema 2013].

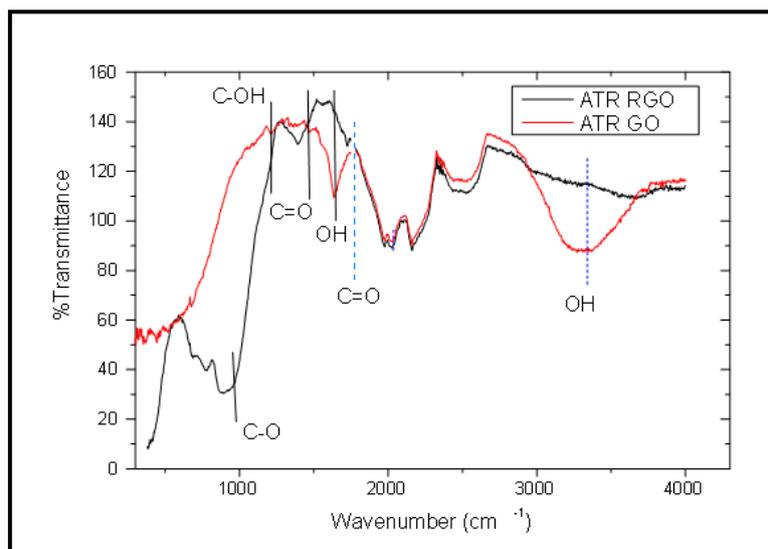


Figure I. 13 : Spectres IRTF d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène chimiquement réduit [Thema 2013].

La spectroscopie Raman peut être utilisée pour quantifier la transformation d'hybridation sp^3 à celle sp^2 dans le cas de la réduction de l'oxyde de graphène en graphène [Ferrari 2006].

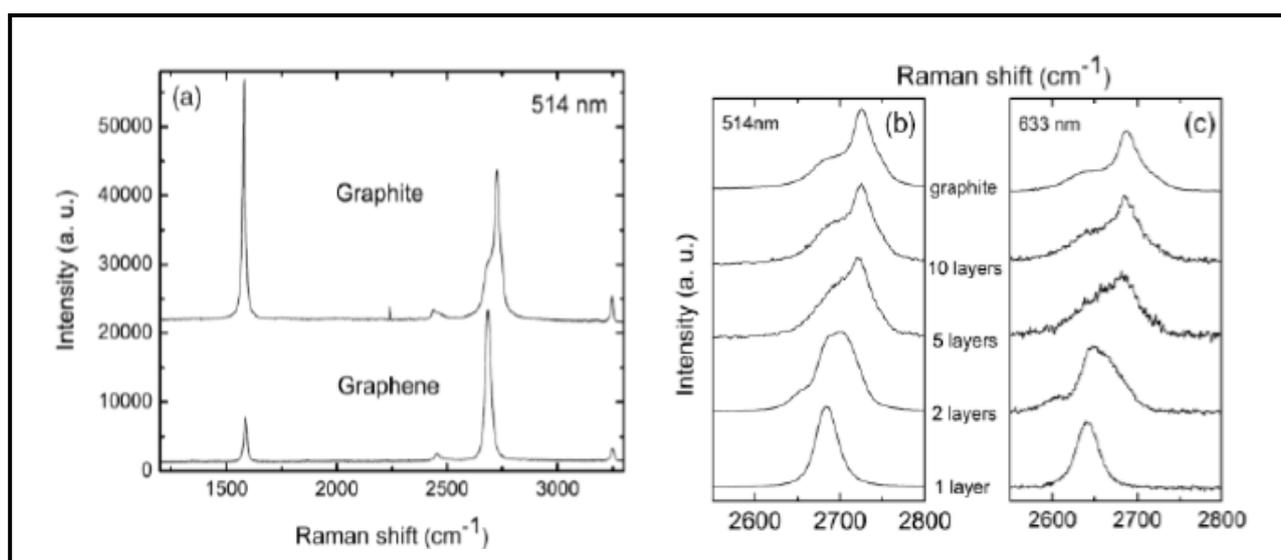


Figure I. 14: Spectres de diffusion Raman a) de graphène et de graphite b) des différentes couches de graphène sous une excitation de 514 nm et c) de 633 nm [Ferrari 2006].

La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour confirmer la réduction chimique d'oxyde de graphène en des nanofeuillets de graphène (Figure I.15.a) [Cuong 2010]. Un déplacement vers le rouge, après la réduction de l'oxyde de graphène, a été signalé. La diffraction des rayons-X est utilisée pour la confirmation de l'intercalation du graphite et de l'oxyde de graphène et aussi pour la confirmation de l'exfoliation totale des nanofeuillets de graphène (Figure I.15.b) [Zhao 2010].

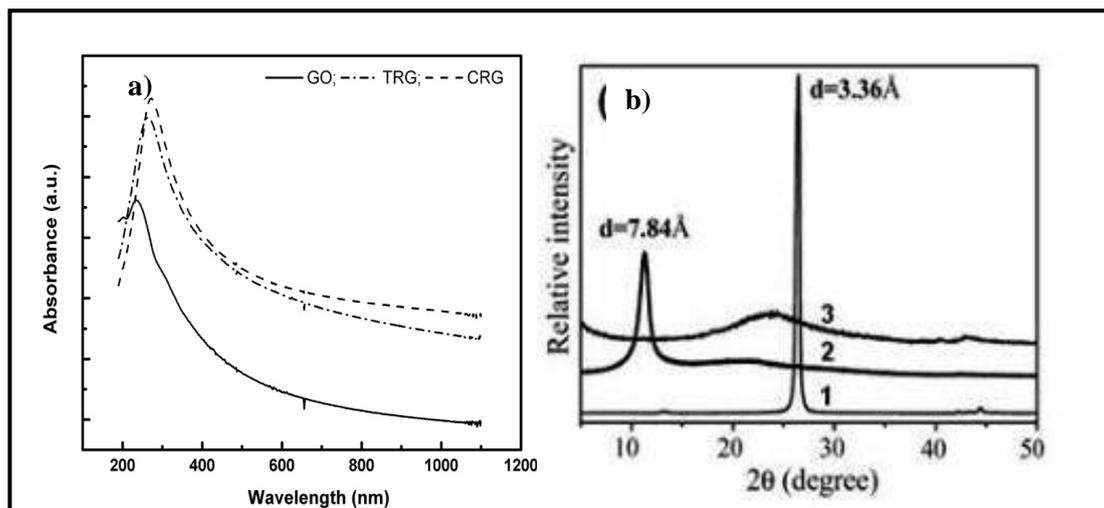


Figure I. 15 :a) Spectres d'absorption d'UV-vis de graphène réduit et d'oxyde de graphène [Cuong 2010] b) Diffraction des rayons-X du graphite (1), d'oxyde de graphène (2) et de graphène chimiquement réduit (3) [Zhao 2010].

Le graphène est un semi-conducteur à gap nul en raison de sa structure hybride sp^2 , ce qui crée un ensemble de défis pour sa mise en œuvre dans l'électronique [Novoselov 2004]. L'ouverture d'une large bande interdite est possible grâce aux groupes fonctionnels oxygénés de GO. Dans l'oxyde de graphène, la formation des sp^2 dans les domaines sp^3 doit produire des confinements quantiques, qui se traduisent par l'ouverture de la bande interdite, au niveau de Fermi. Dans le graphène, les bandes $\pi-\pi^*$ coïncident avec le niveau de Fermi, ce qui en fait un gap nul [Jeong 2010]. Cependant, dans l'oxyde de graphène, les états π ont disparus du niveau de Fermi à cause des liaisons produites entre les états π et ceux liés à l'oxygène provoquant le transfert d'électrons. Les bandes $\pi-\pi^*$ forment les bords du gap et sa largeur dépend de la taille des sp^2 [Robertson 1987].

I.4. Nanotubes de carbone

I.4.1. Définition

Les nanotubes de carbone ont été découverts par Sumo Iijima en 1991 ; ils sont constitués de feuilles de carbone hexagonales enroulées dans un cylindre. Les nanotubes de carbones monofeuillets, formés par un plan de graphène enroulé sur lui-même, sont fermés à leurs extrémités par deux demi-fullerènes. Il existe également des nanotubes multifeuillets où plusieurs plans de graphène sont enroulés concentriquement et les extrémités des tubes ayant une structure complexe [Journet 2000].

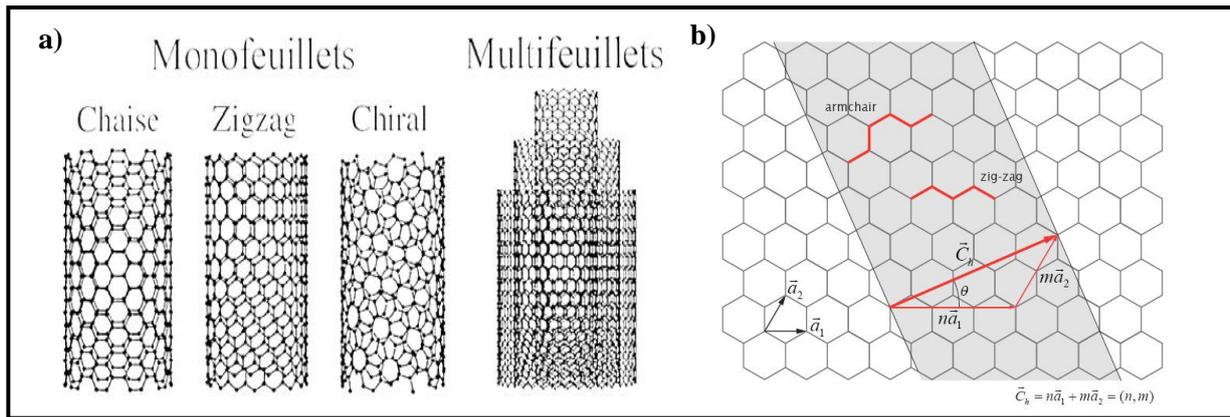


Figure I. 16: a) Différents types des nanotubes de carbone [Journet 2000] b) Hélicité des nanotubes de carbone [Bernard 2007].

Les nanotubes peuvent être classés selon leur hélicité. Il existe trois différentes hélicités:

- $\theta = 0^\circ$ ($n=0$ ou $m=0$) : le nanotube est non chiral, de type zigzag ;
- $\theta = 30^\circ$ ($n=m$) : le nanotube est non chiral, de type chaise ;
- $\theta \neq 0^\circ$ et $\theta \neq 30^\circ$: le nanotube est chiral.

La découverte des nanotubes laisse présager de nombreux développements pour la nanophysique. Mais leur élaboration et leur mise en forme à l'échelle industrielle est actuellement impossible et leur prix est encore beaucoup trop élevé pour envisager des utilisations à court terme.

I.4.2. Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone

Globalement, les méthodes de synthèse des nanotubes ont été classées en deux catégories :

- La première catégorie dite les techniques à hautes températures dont le principe consiste à sublimer une cible de graphite placée sous atmosphère inerte. Le graphite sublimé peut mener à la formation de nanotubes, dans certaines conditions. Parmi ces méthodes, on peut citer l'arc électrique [Kroto 1985], l'ablation laser [Guo 1995], le four solaire [Laplaze 1994]. Les méthodes à hautes températures permettent généralement de produire des nanotubes de structure assez parfaite mais leur mise en œuvre à grande échelle demeure difficile.

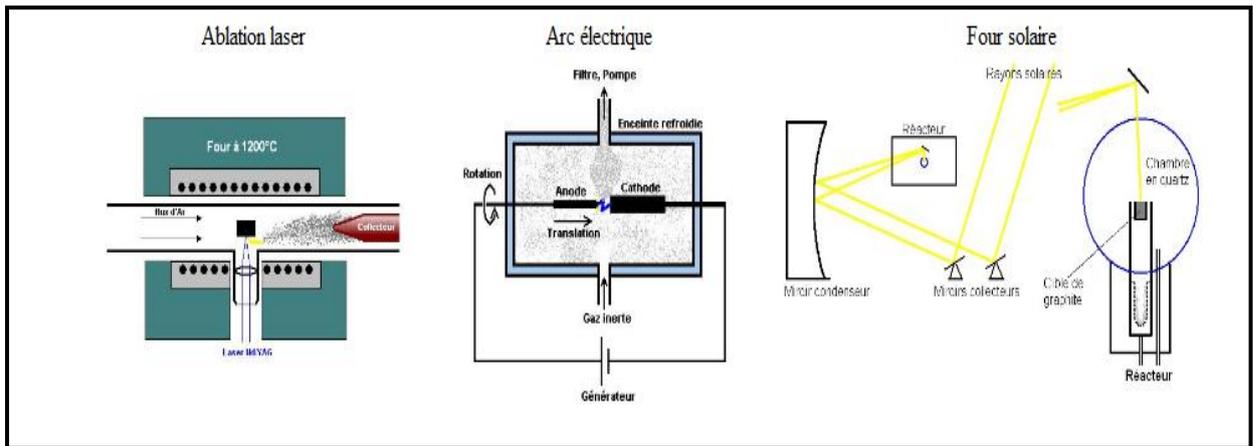


Figure I. 17: Différentes techniques de synthèse à hautes températures.

- La deuxième catégorie dite les techniques à basses températures qui consistent généralement à décomposer un hydrocarbure sur un catalyseur afin de reformer des liaisons carbone-carbone conduisant à la formation de nanotubes. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer la décomposition catalytique d'hydrocarbure en phase vapeur (CVD) soit : sur lit fixe [Liu 1999], sur lit fluidisé [Mauron 2003], ou par un catalyseur spécifique pour augmenter ce rendement [Satishkumar 1999]. Les méthodes à basses températures permettent généralement d'obtenir des nanotubes de structure comportant des défauts, mais la mise en œuvre à grande échelle est envisageable.

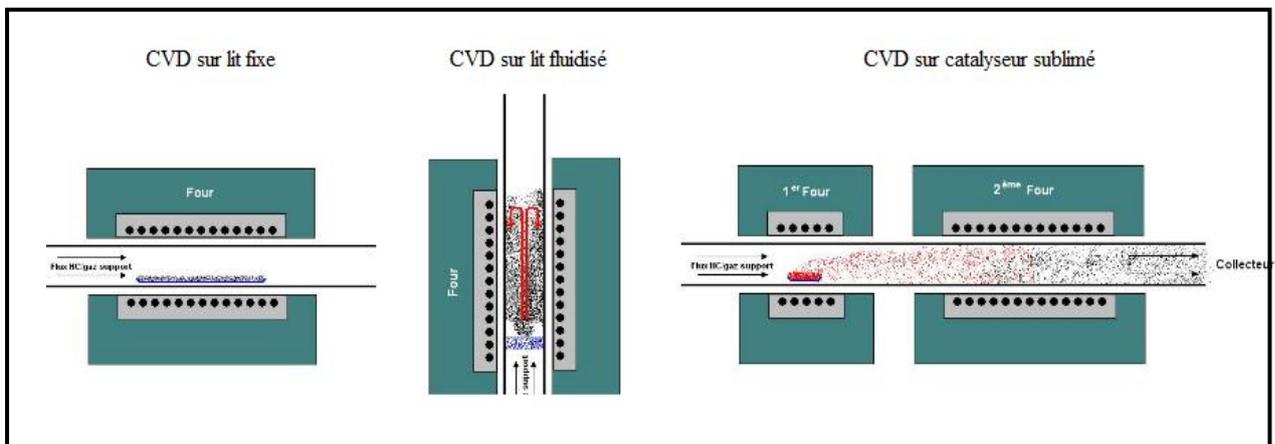


Figure I. 18 : Différentes méthodes de synthèse à basses températures.

I.4.3. Propriétés générales des nanotubes de carbone

I.4.3.1. Propriétés mécaniques

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés mécaniques uniques, à cause de la forte liaison chimique carbone-carbone du graphite, dont l'énergie de dissociation est de l'ordre de 348 kJ/mol.

Les travaux théoriques ont prévu un module de Young très élevé de 0.97 et 1.1 TPa pour les nanotubes monoparois et multiparois, respectivement [Lu 1997]. Ces propriétés varient aussi selon la nature du nanotube. Les nanotubes multifeuillets sont beaucoup plus résistants que les nanotubes monofeuillets. Il a montré aussi que les propriétés mécaniques sont indépendantes des caractéristiques géométriques des tubes (chiralité, diamètre...). Les nanotubes de carbone peuvent être soumis à d'importantes contraintes sans montrer de signe de fracture fragile ou de déformation plastique [Yakobson 1996]. Par AFM, il faut exercer une contrainte de 0.40 TPa pour briser la corde d'un nanotube de carbone à simple paroi (SWCNT : Single Wall Carbon Nanotube). La déformation maximale de SWCNT à la rupture tend vers 5.3 % [Yu MR. 2000]. Des mesures semblables sur les nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT : Multi Wall Carbon Nanotubes) montrent que la déformation de rupture est d'environ de 12 % [Yu MF. 2000].

I.4.3.2. Propriétés thermiques

Pour des intérêts thermiques, les industriels utilisent des matières carbonées et des fibres de graphite afin d'améliorer la conductivité thermique de leurs matériaux. Berber et al [Berber 2000] ont calculé une conductivité thermique théorique de 6600W/m.K pour un NTC monoparoi à température ambiante. Leur calcul suppose une structure sans défauts, ni lacunes et sans impuretés. D'autres chercheurs ont montré que la conductivité thermique théorique peut chuter jusqu'à 2980W/m.K lorsque le modèle de calcul prend en considération les défauts [Che 2000]. Des valeurs expérimentales équivalentes ont été enregistrées par [Small 2003 ; Fuji 2005]. Pour les MWCNT de diamètre 14 et 9.8 nm, ils ont obtenu des conductivités de 3000 et 2069W/m.K. Cependant lorsque les NTC se présentent en fagots, la conductivité thermique diminue à 950W/m.K longitudinalement et à 5.6W/m.K transversalement [Che 2000].

I.4.3.3. Propriétés électroniques

Le lien existant entre leur structure spatiale et leurs propriétés électroniques représente une des caractéristiques importantes des NTC. Ainsi, en fonction de leur chiralité, les nanotubes de carbone peuvent être métalliques ou semi-conducteurs.

Un nanotube est métallique si $2n + m$ ou $n - m$ est un multiple de 3 [Israelachvili 1992]. Les nanotubes de type chaise, définis par $(n=m)$ sont donc métalliques. Les autres tubes sont semi-

conducteurs en raison des effets de courbure. Les nanotubes de carbone présentent des propriétés électroniques très intéressantes. Les densités de courant des nanotubes de carbone métalliques sont de 10^9 A/cm² [Derjaguin 1975], une valeur très élevée par rapport à celles d'un métal usuel de 10^6 A/cm². Cependant, les nanotubes semi-conducteurs présentent des portes logiques laissant, ou non, passer le courant dans des dispositifs tels que les transistors à effet de champ [Landau 1967].

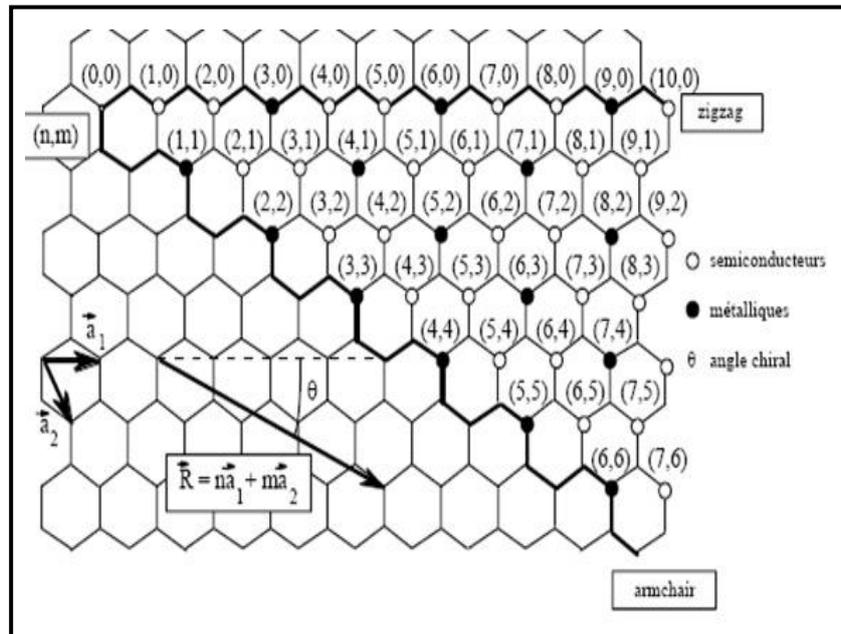


Figure I. 19 : Schéma présentant les propriétés électroniques des nanotubes de carbone [Marcoux 2002].

I.4.4. Nanotubes de carbone : Méthodes de dispersion

I.4.4.1. Méthode mécanique

Pour une dispersion par la méthode mécanique, le traitement aux ultrasons est couramment utilisé. Cette méthode de dispersion est généralement efficace pour une durée d'une dizaine de minutes dans un milieu adéquat. Une bonne homogénéité permet d'obtenir un seuil de percolation pour une faible concentration en NTC. Le traitement par ultrason peut également être utilisé en complément à une dispersion par fonctionnalisation des nanotubes de carbone ou à l'utilisation d'un dispersant organique spécifique.

I.4.4.2. Surfactants organiques

Un des surfactants les plus utilisés est très probablement le Sodium Dodecyl Sulfate (SDS). L'action du SDS se traduit par une dispersion électrostatique. Le SDS se présente en effet avec une chaîne carbonée hydrophobe et une terminaison sulfate hydrophile, la surface d'un nanotube de carbone dans l'eau est chargée négativement. La chaîne carbonée hydrophobe s'enroule autour du NTC et crée une répulsion entre nanotubes de carbone par le biais des terminaisons sulfate. La stabilisation des nanotubes dans un milieu liquide dépend de la liaison moléculaire du surfactant avec le nanotube de carbone. Il existe plusieurs surfactants comme le SDS et le Sodium Do-Decylbenzene Sulfonate (NaDDBS).

L'intérêt principal des surfactants est de conserver une dispersion des NTC dans le temps pour diminuer les agrégats de NTC. De plus ils favorisent l'homogénéité des NTC lors de leur ajout à une matrice polymère. Cependant, nous ne pouvons pas toujours utiliser des surfactants car il peut y avoir des incompatibilités avec les matrices choisies. Pour cela, il existe d'autres méthodes telles que la fonctionnalisation des nanotubes de carbone [Maguer 2007].

I.4.4.3. Fonctionnalisation des nanotubes

La fonctionnalisation chimique des nanotubes de carbone a suscité depuis le début de leur utilisation un grand intérêt, notamment afin de pouvoir les solubiliser et/ou les coupler à des molécules d'intérêt biologique. De nombreuses méthodes de fonctionnalisation ont été utilisées et développées aujourd'hui [Maguer 2007].

- La fonctionnalisation covalente : il s'agit de la création d'une liaison chimique covalente entre le réseau du nanotube et la molécule que l'on veut greffer à sa surface.
- L'utilisation des défauts présents à la surface des NTC pour la fonctionnalisation
- La fonctionnalisation non covalente : elle concerne l'interaction des NTC avec les polymères conjugués qui s'organisent spontanément en une hélice dont le pas est compatible avec le diamètre des nanotubes, pour obtenir des NTC entourés d'une hélice de polymère [Bakour 2016].
- La fonctionnalisation endohédrale : il s'agit de l'encapsulation des molécules ou des cristaux à l'intérieur des nanotubes de carbone.

I.4.4.4. Découpage des nanotubes de carbone

Le découpage des nanotubes de carbone est considéré comme une solution, pour remédier au problème d'agrégats des NTC. En diminuant la longueur des nanotubes de carbone, on diminue la surface d'attraction entre NTC. Cette méthodologie permettrait d'améliorer la future suspension de nanotube et le mélange composite. Les NTC peuvent être raccourcis chimiquement par une procédure d'oxydation suivie d'une attaque chimique avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique. Par fluorisation (C_2F), on vient briser les liaisons C-C du nanotube de carbone afin de le fragiliser pendant l'attaque chimique. Les NTC sont ensuite coupés par un bain piranha (H_2SO_4 , H_2O_2). Cette méthode permet d'acquérir une très bonne dispersion des NTC dans le milieu sans utiliser de surfactant ou de fonctionnalisation des nanotubes de carbone.

I.5. Nanocomposites nanocarbones-polymères

I.5.1. Techniques de préparation des nanocomposites

I.5.1.1. Extrusion bi-vis

Cette technique permet d'élaborer des nanocomposites à structure plus ou moins exfoliée selon le traitement de la charge et les conditions de cisaillement.

La dispersion des charges a été influencée par les paramètres d'extrusion. L'emploi de bi-vis ou d'une simple vis et l'utilisation des vis corotatives ou contrarotatives, semblent être les paramètres à adopter pour obtenir une dispersion optimale et un taux de cisaillement moyen. En effet, il existe un seuil de cisaillement au-delà duquel la dispersion a tendance à se détériorer.

En conclusion, pour obtenir les propriétés recherchées ou selon l'application demandée, il faut choisir le type de dispersion et donc les paramètres d'extrusion pour atteindre l'état d'exfoliation et de la dispersion souhaité.

I.5.1.2. Polymérisation in-situ

RTP et Nanocor sont les premières sociétés qui ont réussi à mettre en œuvre du polyamide chargé de montmorillonite ou des composites à base d'époxy lors d'une polymérisation in-

situ. La polymérisation est réalisée entre les feuillets de deux constituants en utilisant l'agitation sous haute vitesse ou les ultrasons.

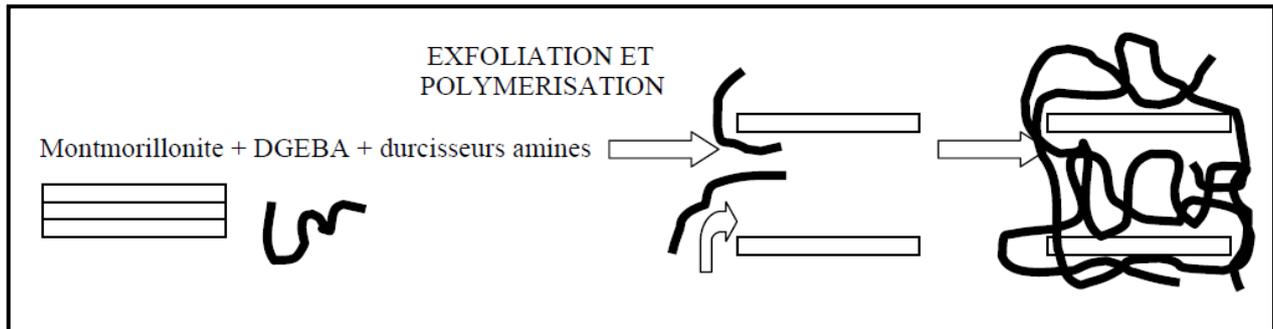


Figure I. 20 : Méthode de la polymérisation in-situ [Blake 2001].

I.5.1.3. Voie solvant

Dans le domaine des nanocomposites, la première étape de ce processus consiste en une dissolution du polymère, ensuite la charge est introduite dans le mélange sous agitation mécanique. Cette technique permet de mélanger un taux de charges élevé, pouvant atteindre 30wt%. Cependant, cette méthode présente l'inconvénient d'utiliser de grandes quantités de solvant et l'emploi de ces substances avec telles proportions laissera des traces dans le matériau, malgré les traitements utilisés pour éliminer ces traces.

I.5.2. Propriétés des nanocomposites nanocarbone-polymères

I.5.2.1. Introduction

Le développement de la dispersion des nanoparticules du graphène ou des nanotubes de carbone dans une matrice de polymère a ouvert un nouveau et intéressant domaine de la science des matériaux, ces dernières années. Ces matériaux montrent une amélioration considérable dans les propriétés qui ne peuvent normalement pas être obtenues à l'aide des composites conventionnels ou des polymères vierges. L'amélioration est liée directement au degré de dispersion des nanocharges dans la matrice polymère. Ces nanocomposites à base de nanocarbone sont obtenus à une charge très faible dans la matrice polymère.

I.5.2.2. Propriétés des nanocomposites graphène-polymères

➤ Propriétés thermiques

Il est prévu qu'une petite quantité de graphène peut améliorer de façon significative les propriétés thermiques de la matrice polymère. De nombreux travaux ont été réalisés pour étudier la conductivité thermique et la stabilité thermique des composites polymère-graphène montrés sur le tableau I.2.

Un exemple est illustré dans la Figure I.21 pour des nanocomposites d'époxyde avec le graphène thermiquement réduit comparés aux autres à base de nanoparticules de graphite (GNP) et de nanotubes de carbone monofeuillets (SWCNT). Avec un chargement de 25 vol% de TRGO, le composite donne une augmentation de la conductivité thermique de plus de 3000% égale à 6.44 W/m.K.

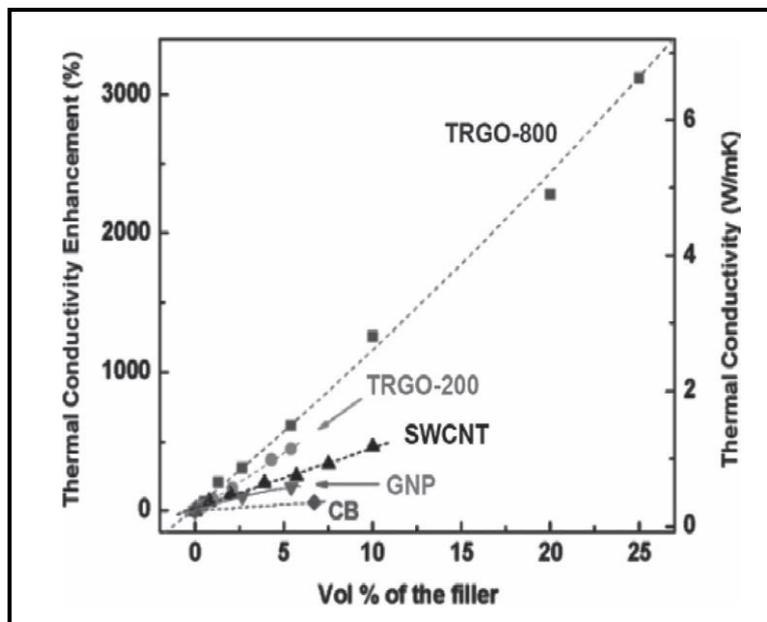


Figure I. 21: Conductivité thermique en fonction du taux volumique des nanocharges [Yu 2007].

Type de charge	Matrice	% d'augmentation de la conductivité thermique	% d'augmentation de la T de dégradation (°C)	Références
25 vol% TRGO	Epoxy	3000		[Yu 2007]
0.3 wt% CRGO	Epoxy		5	[Guo 2011]
0.5 vol% DDS-GO	Epoxy	800	16	[Hu 2010]
2 wt% PS-g - CRGO	PS	260		[Fang 2010]
0.19 vol% RGO	PS		60	[Hug 2011]
2 wt% CRGO	PBS		16	[Wang X. 2011]
0.5 wt% PP-g-TRGO	PP		90	[Hsiao 2011]
0.7 wt% GO	PVA		3	[Liang 2009]
3 wt% GO	PC	21		[Potts 2011]
3 wt% TRGO	Polylactide		14	[Kim 2010 (b)]

Tableau I. 2 : Propriétés thermiques des composites graphène-polymères.

La résistance interfaciale thermique de GO limite la conductivité thermique du composite. Pour diminuer l'effet de la résistance interfaciale thermique, l'utilisation de 4,4'-Diaminodiphenyl Sulphone (DDS) améliore la liaison entre le graphène et la matrice utilisée [Wang S. 2009]. L'amélioration de la conductivité thermique des composites DDS-GO/époxy (0.493 W/m.K) est d'environ 30% plus élevée que celle de DDS-MWCNT/époxy (0.387 W/m.K) avec un taux de 0.5vol%. Les composites à base de graphène sont des conducteurs thermiques plus efficaces que les nanotubes de carbone, non seulement parce que la résistance interfaciale thermique est faible mais aussi à cause de la géométrie et la rigidité du graphène. Cependant, les défauts et les résiduels des groupes fonctionnels dans la structure du graphène peuvent également être un problème qui limite la conductivité thermique.

La grande rigidité du graphène peut réduire de façon significative le coefficient de dilatation thermique des composites polymères. Les résultats reportés indiquent que l'ajout de graphène dans les polymères abaisse les coefficients de dilatation du composite, et cet effet augmente en ajoutant le graphène [Wang S. 2009].

L'ajout d'une petite quantité de graphène peut augmenter la stabilité thermique des composites par rapport à la matrice polymère seule. La température de dégradation peut être augmentée de 5 à 90 °C pour les différents composites notamment PS [Liu 2008], PVA [Liang 2009 ; Salavagione 2009], PMMA [Villar-Rodil 2009] et silicone [Verdejo 2008].

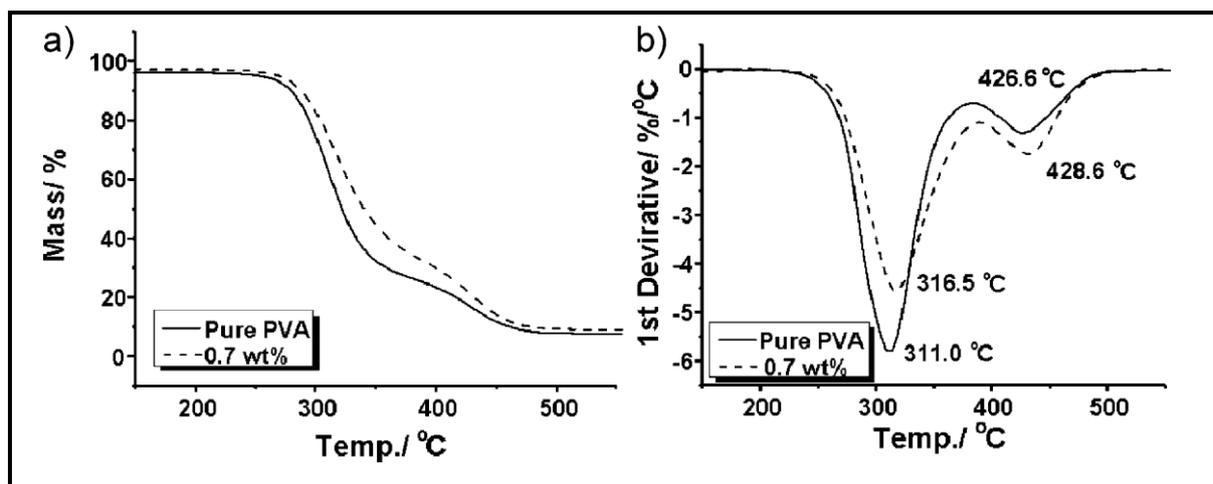


Figure I. 22 : a) Courbes d'ATG et b) de DTG des composites GO/PVA avec 0 et 0.7wt% de GO [Liang 2009].

La température de la transition vitreuse (T_g) des polymères augmente avec l'ajout de GO réduit thermiquement tels que le PMMA (par 30°C à 0.05wt% de TRGO) et le PAN (par 46°C à 1wt% de TRGO) [Ramanathan 2008]. L'augmentation de la T_g peut être attribuée à la mobilité réduite de la chaîne par des interliaisons covalentes.

La température de la cristallisation et le degré de cristallinité deviennent élevés en présence du GO [Liang 2009 ; Cai 2009] ou du TRGO [Prasad 2009]. Cela suggère l'interaction interfaciale solide entre les chaînes de polymère et la surface de graphène fonctionnalisé. Ces nanocharges produisent également de nouvelles phases cristallines dans les composites polymères [Ansari 2009].

➤ Propriétés mécaniques

Le graphène est considéré comme étant un des matériaux les plus solides. Il peut produire des améliorations dans les propriétés mécaniques des matrices polymères à très faible chargement. Toutefois, les degrés d'amélioration sont très différents, et ceci est dû à la surface modifiée du graphène, à la matrice du polymère et au processus de préparation des composites utilisés.

Les oxydes de graphène réduits sont plus préférables comme nanocharges, car ils ont des propriétés mécaniques élevées par rapport aux oxydes de graphène non réduits. Gómez-Navarro et al. [Gomez-Navarro 2008] ont rapporté que le module d'élasticité de CRGO est de 0.25 TPa alors que celui de GO est de 207.6 GPa. L'introduction de 0.8wt% de GO et de CRGO dans la matrice PVA se traduit par une augmentation du module d'élasticité du composite de 54% et de 70% respectivement et une augmentation de la résistance à la traction de 52% et 66% respectivement. Ceci est dû à la résistance mécanique élevée de CRGO qui

permet de mieux limiter et commander la chaîne de la matrice et par conséquent améliorer la cristallinité de la matrice [Bao 2011]. Le traitement thermique de réduction permet d'améliorer les propriétés mécaniques des composites à base d'oxyde de graphène. Ce traitement de réduction entraîne une rugosité de surface qui mènera à une augmentation de verrouillage mécanique des chaînes de polymère et renforce par conséquent l'interaction et le transfert de charges entre le graphène et la matrice polymère [Ramanathan 2008]. Un exemple est donné dans la Figure I.23.

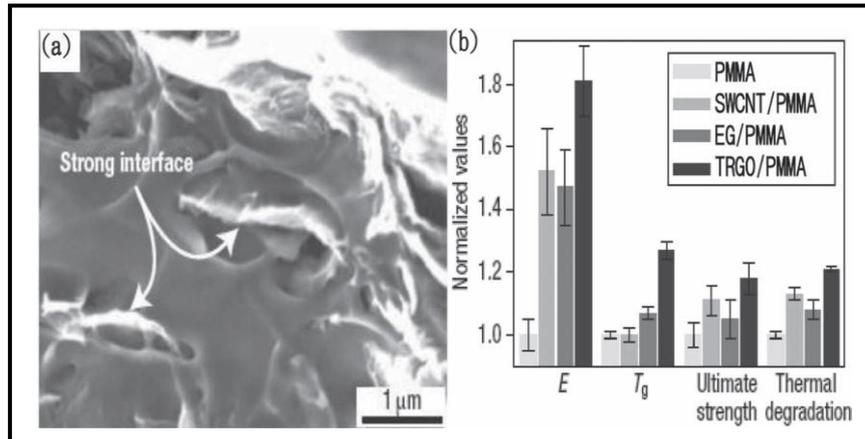


Figure I. 23 : a) Surface de rupture de TRGO / PMMA observée par le MEB b) Module d'élasticité et résistance à la traction de PMMA et des composites de PMMA [Ramanathan 2008].

L'augmentation du module avec l'ajout de graphène est évidente pour tous les polymères, mais il est plus prononcé pour les matrices élastomères. Pour les polyuréthanes thermoplastiques, le module de Young a augmenté de 680% pour 1.6wt% de GO réduit thermiquement (TRGO) [Kim 2010 (c)]. Pour les polymères vitreux, les résultats les plus surprenants sont avec le PMMA avec une amélioration de 80% pour 1wt% de TRGO [Ramanathan 2008].

Les composites renforcés par le graphène et traités par le solvant, ont une rigidité supérieure à ceux préparés par la fusion. Ceci, peut être dû aux réagréations des particules sous l'écoulement durant la fusion [Kim 2010 (c)].

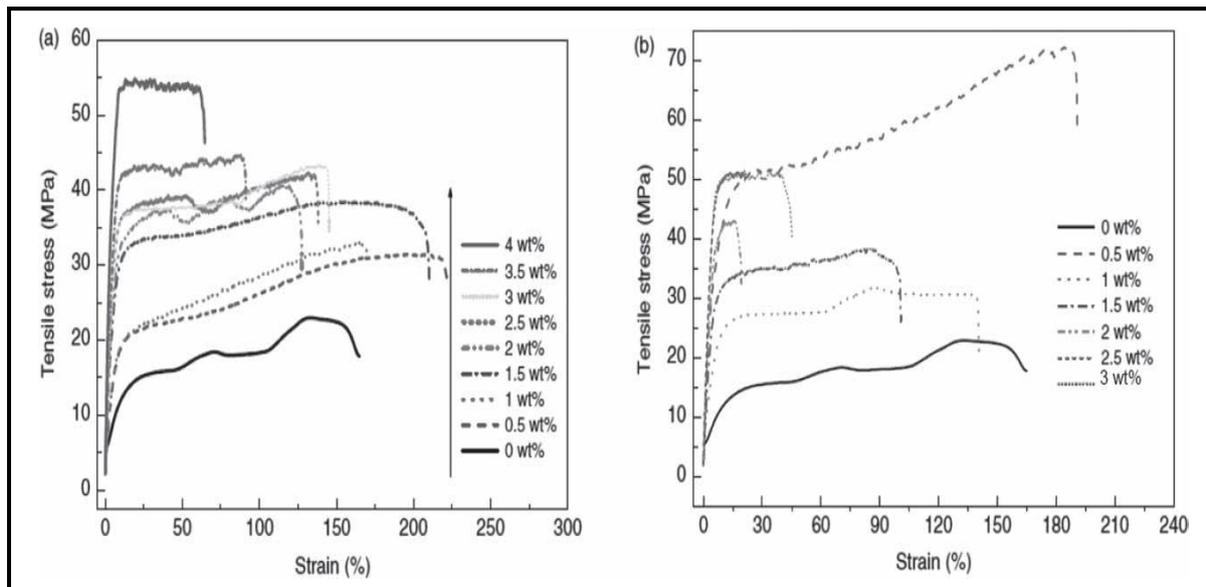


Figure I. 24: Courbes contrainte-déformation de a) GO/PVA et b) CRGO/PVA [Wang J. 2011].

Au-dessous d'un taux de charge critique, l'effet de renforcement s'élève avec l'augmentation de graphène. Ceci peut être attribué à la dispersion homogène de GO ou GO réduit dans les matrices polymères et l'interaction interfaciale entre les deux composants. En revanche, au-dessus de ce taux critique, la résistance des matériaux composites diminue et dans certains cas, elle devient encore plus basse que celle de la matrice polymère. Un exemple est donné dans la Figure I.24 [Wang J. 2011].

➤ Propriétés optiques

Récemment, le graphène est considéré comme l'un des matériaux les plus prometteurs dans le domaine électronique à l'échelle nanométrique. Cependant, le graphène est un semi-conducteur à gap nul, en raison de la structure hybride continue sp^2 , et est utilisé comme un élément passif dans la plupart des applications optoélectroniques [Novoselov 2004 ; Bonaccorso 2010]. La fonctionnalisation chimique peut modifier la structure de la bande de graphène tel que l'oxyde de graphène (GO). L'oxyde de graphène présente une absorption optique importante et une fluorescence à large bande détectée sur des longueurs d'ondes de 600 -1100 nm [Luo 2009].

L'incorporation de certains polymères dans le GO peut remarquablement améliorer ses propriétés optiques. Ceci est dû aux groupes hydroxyles formés entre les nanofeuillets et la matrice [Kundu 2012].

➤ Propriétés électroniques

Les particules métalliques, les nanotubes de carbone, le noir de carbone, le graphite et le graphène sont généralement utilisés pour améliorer la conductivité électrique. L'augmentation de la conductivité électrique des nanocomposites à base de graphène peut être attribuée à la présence du graphène réduit chimiquement qui forme un réseau conducteur dans la matrice, contrairement au GO où les groupes fonctionnels oxygénés empêchent de former ce réseau dans la matrice [Bao 2011].

Un traitement thermique in-situ a été utilisé sous une température élevée pour former de bons conducteurs électriques. Un exemple de GO/PVA est illustré dans la Figure I.25. Une amélioration de la conductivité électrique et un seuil de percolation de 0.19 wt% ont été montrés. Cependant, la percolation a été produite à 0.1 vol% pour les composites polystyrène/graphène [Stankovich 2006 (b)]. Une augmentation de la concentration de graphène au-dessus de 0.5 vol% mène à une augmentation progressive de la conductivité électrique avec une valeur de 1 S/m à 2.5 vol.%.

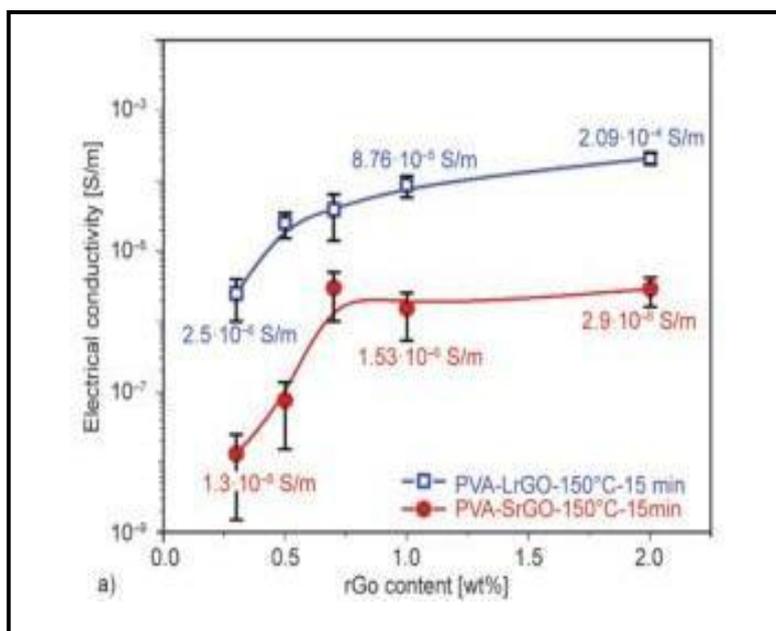


Figure I. 25: Conductivité électrique des composites PVA/GO à 150°C pendant 15 min de traitement thermique [Zhou 2013].

I.5.2.3. Propriétés des nanocomposites NTC-polymères.

Grâce à leurs excellentes propriétés électriques, thermiques et mécaniques, les NTC peuvent être utilisés comme agents de renforcement pour les nanocomposites de hautes performances. Les propriétés des composites peuvent être améliorées grâce à l'introduction des nanotubes de

carbone, comprenant le taux de cristallinité et la température de transition vitreuse pour les NTC/PEEK [Boyer 2011], la conductivité thermique pour les NTC/PU [Cai 2008], le module de Young et la résistance à la traction pour les composites à base de PEEK, PVA, PVK, PE et époxyde chargés de NTC [Boyer 2011 ; Cadek 2002 ; Srivastava 2003 ; Schadler 1998], la conductivité électrique pour les NTC/PEEK et NTC/PVA [Boyer 2011 ; Hernandez 2008] et les propriétés optiques pour les composites P₃HT/NTC et PVA/NTC [Bakour 2014 ; Diouri 2013].

I.6. Applications

Voici un récapitulatif des applications technologiques potentielles des composites à base de graphène :

- Les dispositifs électroniques :

Avec la conductivité électrique élevée, la grande mobilité des porteurs et la transmission optique modérément élevée dans le visible, les nanocomposites du graphène-polymère peuvent être utilisés comme des électrodes pour des cellules solaires sensibilisées par un colorant [Hong 2008] ou pour des cellules solaires organiques [Wang 2012], ou comme des diodes électroluminescentes organiques (OLED) [Eda 2008]. Ces films composites ont été testés pour des dispositifs de mémoire [Qiang 2012], des écrans tactiles [Bae 2010] et des transistors à effet du champ [Lee 2010]. Les polymères conducteurs dopés par le graphène tels que PEDOT: PSS et P₃HT ont montré une meilleure efficacité de la consommation d'énergie que les cellules de polymères non dopés utilisées comme électrode pour des cellules solaires organiques [Hong 2008 ; Wang 2012].

- Stockage d'énergie :

La batterie Lithium-Ion (LIB) est considérée comme l'un des plus prometteurs systèmes de stockage en raison de sa haute densité d'énergie pour un poids faible. Les composites à base de graphène avec polysulfure de anthraquinone et polyimide ont également été préparés et appliqués dans les batteries lithium-ion afin d'améliorer leur performance en rechargeable piles au lithium (RLB) [Song 2012].

Les super et ultra-condensateurs sont des autres types de dispositifs de stockage d'énergie électrochimiques qui fournissent une haute densité de puissance à court temps de décharge et une longue durée de vie par rapport aux appareils à piles. Les dérivés de graphène et

polymères conducteurs comme polyaniline (PANI) sont combinés et utilisés comme super-condensateur de type hybride [Wu 2010].

- Capteurs :

En raison de sa grande surface spécifique, le graphène s'est avéré être un candidat prometteur pour détecter une variété de molécules tels que les gaz de biomolécules. En outre, ses applications s'étendent aux capteurs du pH, de la pression et de la température. Les nanocomposites polymères conducteurs présentent habituellement un coefficient de température positif mais avec l'introduction de graphène thermiquement réduit dans le Polyfluorure de vinylidène (PVDF) [Ansari 2009], le comportement s'inverse et donne un coefficient de température négatif. Il est donc approprié d'être utilisé en tant que capteur de température.

- Applications biomédicales :

Les propriétés exceptionnelles du graphène fournissent essentiellement des possibilités infinies pour diverses applications. Le premier rapport sur les applications biomédicales de graphène est apparu en 2008 et par la suite les nanomatériaux à base de graphène ont été utilisés dans des bio-applications par exemple la nanomédecine [Min 2011], la bio-imagerie [Sun 2008] et le potentiel thérapeutique du cancer [Yang 2010].

I.7. Conclusion du chapitre

Ce premier chapitre nous a permis de rappeler l'histoire, les propriétés et les techniques de préparation et de caractérisation du graphène et des nanotubes de carbone. En sus, l'utilisation des nanocharges de renforcement pour les différents polymères a été présentée, en incluant les techniques de préparation et de caractérisation. Des problématiques liées à la dispersion des nanoparticules dans les matrices polymères ont été aussi discutées.

Les différentes propriétés des nanocomposites à base de nanocarbone avec les différents polymères, ont été décrites. Les multiples applications qui en sont liées, ont été également présentées.

Références-Chapitre I

- Ansari S, Giannelis EP. (2009), *J.Polym.Sci.B*, Vol. 47, pp. 888-897.
- Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park JS et al. (2010), *Nat.Nanotechnol.*, Vol. 5, pp. 574-578.
- Bai C, Xu Y, Zhao L, Li C, Shi G. (2009), *Chem. Commun.*, pp. 1667–1669.
- Bakour A, Geschier F, Baitoul M, Mbarek M et al. (2014), *Mater.Chem.Phys.*, Vol. 143, pp. 1102-1110.
- Bakour A, Baitoul M, Faulques E, Wéry J. (2016), *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, Vol. 74, pp.1-4.
- Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau CN. (2008), *Nano Lett.*, Vol. 8, pp. 902-907.
- Bao C, Guo Y, Song L, Hu Y. (2011), *J.Mater.Chem.*, Vol. 21, pp. 13942-13950.
- Behabtu N, Lomeda JR, Green MJ et al. (2010), *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 5, pp. 406-410.
- Berber S, Know Y, Tomanek D. (2000), *Phys.Rev.Lett*, Vol. 84, pp. 4613-4616.
- Bernard C. Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules. Université de Bordeaux 1. Bordeaux, (2007). Thèse de doctorat.
- Blake F. Les nanocomposites à matrice polymère. Rapport, Agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux, Lyon, (2001).
- Bolotin KI et al. (2008), *Solid State Commun.*, Vol. 146, pp. 351–355.
- Bonaccorso F, Sun Z, Hassan T, Ferrari AC. (2010), *Nature Photonics*, Vol. 4, pp. 611-622.
- Bourlinos AB, Gournis D, Petridis D, Szabo T, SzeriA, Dekany I. (2003), *Chem. Mater.*, Vol. 19, pp. 6050–6055.
- Boyer F, Olivier PA, Guchenec M et al. Comportement mécanique et électrique d'un composite PEEK / fibres de carbone / nanotubes de carbone. Poitiers, (2011). Journées Nationales sur les Composites 17.
- Brodie BC. (1859), *Soc. London*, Vol. 149, pp. 249-259.
- Buchsteiner A, Lerf A, Pieper JJ. (2006), *Phys. Chem. B*, Vol. 110, pp. 22328–22338.
- Bunch JS, Verbridge SS, Alden JS et al. (2008), *Nano Lett.*, Vol. 8, pp. 2458-2462.
- Cadek M, Coleman JN, Barron V. (2002), *Appl.Phys.Lett.*, Vol. 81, pp. 5123-5125.

- Cai D, Song M. (2008), Carbon, Vol. 46, pp. 2107-2115.
- Cai D, Song M. (2009), Nanotechnol., Vol. 20, pp. 1-6.
- Che J, Agin T, Goddard WA. (2000), Nanotechnol., Vol. 11, pp. 65-69.
- Cuong TV, Pham VH, Tran QT, Hahn SH, Shin EW, Kim EJ, Chung JS. (2010), Mater. Lett., Vol. 64, pp. 399–401.
- Derjaguin BV, Muller VM, Toporov YP. (1975), J.Colloid Interface, Vol. 53, pp. 314-326.
- Diouri N, Baitoul M, Maza M. (2013), J.Nanomat., Vol. 2013, pp. 1-6.
- Du X, Skachko I, Barker A et al. (2008), Nat. Nanotechnol., Vol. 3, pp. 491-494.
- Eda G, Unalan HE, Rupesinghe NL et al. (2008), Appl.Phys.Lett., Vol. 93, pp. 233502-233503.
- Fang M, Wang K, Lu H, Yang Y, Nutt S. (2010), J.Mater.Chem, Vol. 20, pp. 1982-1987.
- Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, Casiraghi C, Novoselov KS, Roth S, et al. (2006), Phys. Rev. Lett., Vol. 97, pp. 187401-187404.
- Fuji M, Zhang X, Xie H, Ago H, Takahashi K, Abe H, Shimizu T. (2005), Phys.Rev.Lett., Vol. 95, pp. 065502-065505.
- Gao W, L.B. Alemany LB, L. Ci L, P. M. Ajayan PM. (2009), Nature Chem., Vol. 1, pp. 403-408.
- Geim AK, Novoselov KS. (2007), Nature Mater., Vol. 6, pp. 183-191.
- Gomez-Navarro C, Burghard M, Kern K. (2008), Nano Lett., Vol. 8, pp. 2045-2051.
- Gomez-Navarro C, Weitz RT, Bittner AM, Scolari M, Mews A, Burghard M, Kern K. (2007), Nano Lett., Vol. 7, p. 3499.
- Guo T, Nikolaev P, Thess A, Colbert DT, Smalley RE. (1995), Chem.Phys.Lett., Vol. 243, pp. 49-54.
- Guo Y, Bao C, Song L, Yuan B, Hu Y.(2011), Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 50, pp. 7772-7777.
- He H, Klinowski J, Forster M, Lerf A. (1998), Chem. Phys. Lett., Vol. 287, pp. 53-56.
- Hernandez YR, Gryson A, Blau WJ, Blighe FM et al. (2008), ScriptaMater, Vol. 58, pp. 69-72.
- Hong W, Xu Y, Lu G, Li C, Shi G. (2008), Electrochem.Comm., Vol. 10, pp. 1555-1558.
- Hsiao MC, Liao SH, Lin YF, Wang CA, Pu NW, Tsai HM, Ma CM. (2011), Nanoscale, Vol. 3, pp. 1516-1520.

- Hu Y, Shen J, Li N, Ma H, Shi M, Yan B, Huang W, Wang W, Ye M. (2010), *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 70, pp. 2176-2181.
- Hug VP, Viet CT, Truong DT, Hur SH, Kong BS, Kim EJ, Shin EW, Chung JS. 11312-11318, (2011), *J.Mater.Chem.*, Vol. 21, pp. 11312-11318.
- Hummers WS, Offeman RE. (1958), *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 80, pp. 1339-1339.
- Iijima S. (1991), *Nature*, Vol. 354, pp. 56-58.
- Israelachvili JN. *Intermolecular and surface forces*. Revue, Academic Press, London,(1992).
- Jeong HK, Yang C, Kim B, Kim KJ. (2010), *EPL*, Vol. 92, p. 37005-37010.
- Journet C. *Nanotubes de carbone :des propriétés aux applications*. (2000). Conférence ARATEM-ARAMM, Nouveaux matériaux et capteurs.
- Kim CD, Min BK, Jung WS. (2009), *Carbon*, Vol. 47, pp. 1610–1612.
- Kim H, Abdala AA, Macosko CW. (2010), *Macromol.*, Vol. 43, pp. 6515–6530 (a).
- Kim H, Jeong YG. (2010), *J.Polym.Sci. Polym.Phys.*, Vol. 48, pp. 850-855 (b).
- Kim H, Miura Y, Macosko CW. (2010), *Chem.Mater.*, Vol. 22, pp. 3441-3450 (c).
- Kosynkin DV, Higginbotham AL, Sinitskii A, Lomeda JR, Dimiev A, Price BK, Tour JM. (2009), *Nature*, Vol. 458, pp. 872–876.
- Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. (1985), *Nature*, Vol. 318, pp. 162-163.
- Kundu A, Layk RK, Kuila A, Nandi AK. (2012), *ACS Appl.Mater.Interfaces*, Vol. 4, pp. 5576-5682.
- Landau LD, Lifchitz EM. *Theory of Elasticity*. Ouvrage, Editions MIR, Moscou, Vol.7, (1967).
- Landau LD, Lifshitz EM. *Statistical Mechanics*. Ouvrage, Pergamon Press, Oxford, Vol.5, (1980).
- Laplaze D, Bernier P, Barbette L, Lambert JM, Flamant G, Lebrun M, Brunelle A. (1994), *C.R.Acad.Sci.Paris*, Vol. 318, pp. 733-737.
- Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. (2008), *Science*, Vol. 321, pp. 385-388.
- Lee Y, Bae S, Jang H, Jang S et al. (2010), *Nano.Lett.*, Vol. 10, pp. 490-493.
- Lerf A, He H, Forster M, Klinowski JJ. (1998), *Phys. Chem. B*, Vol. 102, pp. 4477-4482.
- Li D, Muller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG. (2008), *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 3, pp. 101-105.

- Li N, Wang Z, Zhao K, Shi Z, Gu Z, Xu S. (2009), *Carbon*, Vol. 48, pp. 255–259.
- Liang J, Huang Y, Zhang L, Wang Y, Ma Y, Guo T et al. (2009), *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 19, pp. 2297–2302.
- Liu J, Casavant MJ, Cox M, Walters DA, Boul P, Lu W, Rimberg AJ, Smith KA, Colbert DT, Smalley RE. (1999), *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 303, pp. 125-127.
- Liu J, Yang W, Tao L, Li D, Boyer C, Davis TP. (2010), *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, Vol. 48, pp. 425–433.
- Liu N, Luo F, H.Wu H, Y.Liu Y, Zhang C, Chen J. (2008), *Adv.Funct.Mater.*, Vol. 18, pp. 1518-1525.
- Lomeda JR, Doyle CD, Kosynkin DV, HwangWF, Tour JM. (2008), *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 130, pp. 16201–16206.
- Lu JP. (1997), *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 79, pp. 1297-1300.
- Luo Z, Vora P, Mele EJ, Johnson ATC, Kikkawa JM. (2009), *Appl. Phys.Lett.*, Vol. 94, pp. 1-3.
- Maguer A. Manipulation et fonctionnalisation des nanotubes, applications aux nanotubes de nitrure de bore. Université de Paris-Sud. Paris, (2007). Thèse de doctorat.
- Marcoux P. Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone mono-couches:Fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en oeuvre comme agent structurant. Ecole doctorale d'Angers. Angers, (2002). Thèse de doctorat.
- Mauron P, Emmenegger C, Sudan P, Wenger P, Rentsch S, Zuttel A. (2003), *Diam. Rel. Mat.*, Vol. 12, pp. 780-782.
- McAllister MJ, Li JL, Adamson DH, Schniepp HC, Abdala AA, Liu J, Herrera-Alonso M, et al. (2007), *Chem. Mater.*, Vol. 19, pp. 4396–4404.
- Min K, Jung JY, Han TH, Park Y, Jung C et al. (2011), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 539, pp. 260-265.
- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. (2004), *Science*, Vol. 306, pp. 666–669.
- Parades JI, Villar-Rodil S, Alonso AM. (2008), *Langmuir*, Vol. 24, pp. 10560-10564.
- Park S, An J, Jung I, Piner RD, An SJ, Li X, Velamakanni A. (2008), *Chem Mater*, Vol. 20, pp. 6592–6594.
- Potts JR, Murali S, Zhu Y, Zhao X, Ruoff RS. (2011), *Macromol.*, Vol. 44, pp. 6488-6493.
- Prasad KE, Das B, Maitra U. (2009), *Proc.Nat.Acad.Sci.*, Vol. 106, pp. 13186-13189.

- Qiang Z, Jie P, Xiang Y, Ling L, Songmin S. (2012), *Org.Electron.*, Vol. 13, pp. 1289-1295.
- Ramanathan T, Abdala AA, Stankovich S, Dikin DA, Herrera-Alonso M, Piner RD, Adamson DH, et al. (2008), *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 3, pp. 327–331.
- Reddy CD, Rajendran S, Liew KM. (2006), *Nanotechnol.*, Vol. 17, pp. 864–870.
- Reyne M. *Les composites, Que sais-je ?* Presse Universitaire de France, (1995).
- Robertson J, O'Reilly EP. (1987), *Phys. Rev. B:Condens. Matter Mater. Phys*, Vol. 35, pp. 2946–2957.
- Rollings E, Gweon GH, Zhou SY, Mun BS, McChesney JL, Hussain BS, Fedorov AV, First PN, Heer WA, Lanzar AJ. (2006), *Phys. Chem. Solids*, Vol. 67, pp. 2172–2177.
- Salavagione HJ, Gomez MA, Martinez G. (2009), *Macromol.*, Vol. 42, pp. 6331-6334.
- Satishkumar BC, Govindaraj A, Rao CNR. (1999), *Chem.Phys.Lett.*, Vol. 307, pp. 158-161.
- Schadler LS, Gianaris SC, Ajayan PMA. (1998), *Appl. phys. lett.*, Vol. 73, pp. 3842-3844.
- Schniepp HC, Li JL, McAllister MJ, Sai H, et al. (2006), *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, pp. 8535–8539.
- Si Y, Samulski EY. (2008), *Nano Lett.*, Vol. 8, pp. 1679–1682.
- Small JP, Shi L, Kim P. (2003), *Solid State Commun.*, Vol. 127, pp. 181-186.
- Song Z, Xu T, Gordin ML, Jiang YB et al. (2012), *Nano.Lett.*, Vol. 12, pp. 22205-22211.
- Srivastava D, Wei C, Cho K. (2003), *Phys. Rev. B*, Vol. 67, pp. 115407-115410.
- Stankovich S, Piner RD, Nguyen ST, Ruoff RS. (2006), *Carbon*, Vol. 44, pp. 3342–3347 (a).
- Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach, Piner RD, Nguyen ST, Ruoff RS. (2006), *Nature*, Vol. 442, pp. 282–286 (b).
- Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen ST, Ruoff RS. (2007), *Carbon*, Vol. 45, pp. 1558–1565.
- Staudenmaier L. (1898), *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, Vol. 31, pp. 1481-1487.
- Stoller MD, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff RS. (2008), *Nano Lett.*, Vol. 8, pp. 3498–3502.
- Suk JW, Piner RD, An J, Ruoff RS. (2010), *ACS Nano*, Vol. 4, p. 6557.
- Sumita M, Shizuma T, Miyasaka K, Ishikawa K. (1983), *Macromol. SCI. Phys. Ed.*, Vol. B22, pp. 601-618.
- Sumita M, Shizuma T, Miyasaka K, Ishikawa K. (1984), *Rheol. Acta*, Vol. 23, pp. 396-400.
- Sun X, Liu Z, Welsher K, Robinson JT et al. (2008), *Nano. Res.*, Vol. 1, pp. 203-212.

Thema FT, Moloto MJ, Dikio ED, Nyangiwe NN, Kotsedi L, Maaza M, Khenfouch M. (2013), *J. Chem.*, Vol. 2013, pp. 1-6.

Vaia RA, Giannelis EP. (2001), *Hybrid Org. - Inorg.Mater.*, Vol. 26, pp. 394-401.

Verdejo R, Barroso-Bujans FB, Rodriguez-Perez MA, SajaJA. (2008), *J. Mater.Chem.*, Vol. 18, pp. 2221-2226.

Villar-Rodil S, Paredes JI, Martinez A, Tascon JMD. (2009), *J.Mater.Chem*, Vol. 19, pp. 3591-3593.

Wallace PR. (1947), *Phys. Rev.*, Vol. 71, pp. 622–634.

Wang G, Yang J, Park J, Gou X, Wang B, Liu H, Yao J. (2008), *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, pp. 8192–8195.

Wang H, Robinson JT, Li X, Dai H. (2009), *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 131, pp. 9910–9911.

Wang J, Wang X, Xu C, Zhang M, Shang X. (2011), *Polym.Int.*, Vol. 60, pp. 816-821.

Wang J, Wang Y, He D, Wu H, Wang H, Zhou P, M.Fu M. (2012), *Integr.Ferroelect.*, Vol. 137, pp. 1-9.

Wang S, Tambraparni M, Qiu J, Tipton J, Dean D. (2009), *Macromol.*, Vol. 42, pp. 5251-5256 .

Wang X, You H, Liu F, Li M, Wan L, Li S, Li Q, Xu Y, Tian R, Yu Z, Xiang D, Cheng J. (2009), *Chem. Vap. Deposition*, Vol. 15, pp. 53–56.

Wang X, Song L, Yang H, Lu H, Hu Y. (2011), *Ind.Eng.Chem.Res.*, Vol. 50, pp. 5376-5382.

Williams G, Seger B, Kamat PV. (2008), *ACS Nano*, Vol. 2, pp. 1487–1491.

Worsley KA, Ramesh P, Mandal SK, Niyogi S, Itkis ME, Haddon RC. (2007), *Chem. Phys. Lett*, Vol. 445, pp. 51–56.

Wu Q, Xu YX, Yao ZY, Liu AR et al. (2010), *ACS Nano.*, Vol. 4, pp. 1963-1970.

Wu ZS, Ren WC, Gao LB, Zhao JP, Chen ZP, Liu BL, Tang DM, Yu B, Jiang CB, Cheng HM. (2009), *ACS Nano*, Vol. 3, pp. 411-417.

Yakobson BI, Brabec CJ, Bernholc J. (1996), *Phys.Rev.Lett.*, Vol. 76, pp. 2511-2514.

Yang K, Zhang S, Zhang G, Sun X, Lee ST, Liu Z. (2010), *Nano.Lett.*, Vol. 10, pp. 3318-3323.

Yu A, Ramesh P, Itkis ME, Bekyarova E, Haddon RC. (2007), *J.Phys.Chem.C*, Vol. 111, pp. 7565-7570.

Yu MF, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS. (2000), *Science*, Vol. 287, pp. 637-640.

Yu MR, Files BS, Arepalli S, Ruoff RS. (2000), Phys. Rev.Lett., Vol. 84, pp. 5552-5555.

Zhang DD, Zua SZ, Hana BH. (2009), Carbon, Vol. 47, pp. 2993–3000.

Zhang W, Cui J, Tao CA, Wu Y, Li Z, Ma L, Wen Y, Li G. (2009), Chem., Int. Ed., Vol. 48, pp. 5864–5868.

Zhao X, Zhang Q, Chen D. (2010), Macromol., Vol. 3, pp. 2357-2362.

Zhou TN, Qi XD, Fu Q. (2013), Express Polym.Lett., Vol. 7, pp. 747-755.

Chapitre II

Matériaux de base, préparation des échantillons et techniques de caractérisation.

Sommaire du Chapitre II

II.1. Introduction du chapitre.	64
II.2. Matériaux de base.	64
II.2.1. Choix des matrices utilisées.....	64
II.2.2. Poly (vinyl alcool) (PVA).....	64
II.2.3. Poly (3,4-éthylène dioxythiophène)-poly (styrène sulfonate) (PEDOT: PSS)	65
II.2.4. Poly (N-Vinyl Carbazole) (PVK).	66
II.2.5. Oxyde de graphène (GO).	67
II.2.6. Nanotubes de Carbone Multifeuillets (MWCNT).	67
II.2.7. Produits chimiques utilisés	68
II.3. Synthèse des nanofeuillets d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène réduit.	68
II.3.1 Oxydation chimique du graphite.....	68
II.3.2 Exfoliation de l'oxyde de graphite dans l'eau distillée.....	69
II.3.3 Préparation des nanofeuillets d'oxyde de graphène chimiquement réduit.	70
II.3.4. Préparation des nanotubes de carbone multifeuillets.	70
II.4. Préparation des nanocomposites à matrice PVA.	71
II.4.1. Par le mélange en solution.	71
II.4.2. Réduction chimique et thermique in-situ.	72
II.5. Préparation des nanocomposites à matrice PEDOT : PSS.	73
II.6. Préparation des nanocomposites à matrice PVK.	74
II.7. Techniques expérimentales de caractérisation.	74
II.7.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).	74
II.7.2. Microscopie électronique à transmission (MET).	74
II.7.3. Diffusion Raman.....	75
II.7.4. Diffraction des rayons-X (DRX).	76
II.7.5. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	77
II.7.6. Analyse thermogravimétrique (ATG).	78
II.7.7. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).	79
II.7.8. Spectroscopie UV/VIS/NIR.	80
II.7.9. Photoluminescence (PL).	81
II.7.10. Essai de Traction.....	82
II.7.11. Résistance & Conductivité électrique.	83
II.7.12. Courant-Voltage (I-V), Efficacité quantique externe et Coefficient Seebeck	84

II.8. Conclusion du Chapitre..... 85
Références-Chapitre II..... 86

II.1. Introduction du chapitre.

Ce chapitre a pour objectif de présenter :

- Les matériaux de base qui ont été initialement utilisés pour la préparation des échantillons et les critères du choix.
- Les techniques de préparation des nanocharges tels que les nanofeuillets de GO, de CRGO et de TRGO, et la modification de la surface des nanotubes de carbone.
- Les techniques de mise en œuvre des nanocomposites et la nomenclature des différentes formulations.
- Les techniques de caractérisation morphologiques, structurales, mécaniques, optiques et électriques des matériaux de base et des nanocomposites, ainsi que les conditions expérimentales pour chaque technique.

II.2. Matériaux de base.

II.2.1. Choix des matrices utilisées.

Les polymères utilisés dans la préparation des nanocomposites sont :

- La matrice polymère isolante : Poly (vinyl alcool) (PVA)
- La matrice polymère conductrice : Poly (3,4-éthylène dioxythiophène) : poly (styrène sulfonate) (PEDOT : PSS)
- La matrice polymère semi-conductrice : Poly (N-Vinyl Carbazole) (PVK).

II.2.2. Poly (Vinyl Alcool) (PVA)

Le PVA est un polymère thermoplastique semi-cristallin largement utilisé au niveau industriel dû à son faible coût, sa faible densité et sa facilité de transformation. Le PVA est largement utilisé comme un polymère biodégradable et présente une bonne solubilité dans l'eau, mais ses applications sont limitées à cause de ses propriétés électriques et thermiques relativement faibles. Il est très intéressant d'améliorer les propriétés de ce polymère par l'addition de faibles quantités de nanocharges, afin d'élargir son champ d'applications.

Le poly (Vinyl Alcool) (PVA) est une poudre incolore à blanc, soluble dans l'eau et résine synthétique utilisé notamment dans le traitement des textiles et du papier. Le PVA est préparé

par la dissolution d'un autre polymère, de l'acétate de polyvinyle (PVAc), dans un alcool tel que le méthanol et est traité par un catalyseur alcalin tel que l'hydroxyde de sodium. L'hydrolyse résultant est une réaction qui élimine les groupes acétates des molécules PVAc sans perturber leur structure de longue chaîne.

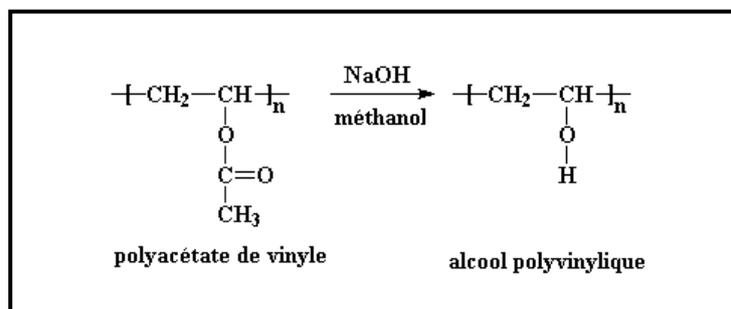


Figure II. 1 : Réaction de la dissolution de l'acétate de polyvinyle en poly (vinyl alcool).

Nous avons utilisé deux types de PVA de masse moléculaire de 95 000 g/mol et de 45 000 g/mol fournis respectivement par « Arkema » et « Sigma-Aldrich ». Les caractéristiques physiques de PVA sont résumées dans le Tableau II.1 suivant :

Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₂ H ₄ O
Masse molaire	44.0526 ± 0.0022 g·mol ⁻¹ C 54.53 % H 9.15 % O 36.32 %.
Propriétés physiques	
T° transition vitreuse	85 °C
T° fusion	Décomposition > 200 °C
Solubilité	Dans l'eau : bonne
Masse volumique	1.19–1.31 g·cm ⁻³
Propriétés optiques	
Indice de réfraction	1.49–1.53

Tableau II. 1: Propriétés chimiques, physiques et optiques de la matrice PVA [Guirguis 2012].

II.2.3. Poly (3,4-éthylène dioxythiophène)-poly (styrène sulfonate) (PEDOT: PSS)

Le PEDOT:PSS est un mélange de deux polymères ; le premier est un polymère conjugué dérivé du polythiophène dont une fraction des atomes de soufre est protonée avec une charge positive, tandis que le second est un polystyrène sulfoné chargé négativement dont une fraction des groupes sulfonate SO₃⁻ porte un ion sodium Na⁺. C'est un matériau polymère conducteur transparent très ductile. L'une de ses applications les plus prometteuses, est la réalisation des cellules photovoltaïques en polymère, où le PEDOT:PSS intervient comme

donneur d'électrons sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique. En outre, le PEDOT : PSS a été choisi comme matrice pour le charger par le graphène afin de produire des nanocomposites de haute qualité, et d'améliorer la production des cellules photovoltaïques organiques avec une efficacité de conversion élevée.

Le PEDOT:PSS est un complexe moléculaire fragile, qui se dégrade sous l'effet du rayonnement ultraviolet, de la température ou de l'humidité trop élevées. Par contre, la conductivité du PEDOT:PSS augmente de plusieurs ordres de grandeur, ce qui permet de l'utiliser à la place de l'oxyde d'indium-étain (ITO) pour réaliser des électrodes transparentes telles que des écrans tactiles ou des diodes électroluminescentes organiques. Le PEDOT : PSS (PH500) a été fourni par « Sigma-Aldrich ». Sa structure chimique et ses caractéristiques physiques sont présentées respectivement dans le schéma et le Tableau II.2 suivants :

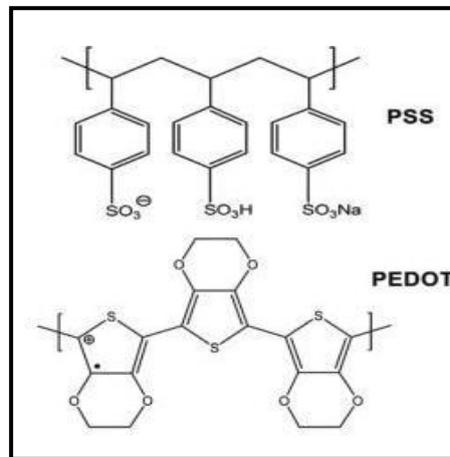


Figure II. 2 : Schéma de la matrice PEDOT : PSS [Yin 2010].

Forme	Liquide
Couleur	Bleu foncé
PEDOT:PSS Ratio	1:2.5 (par masse).
pH	1.5-2.5 (20 °C)
Conductivité	300 S/cm
Viscosité	8-25 mPas
Densité	1 g/cm ³ (20°C)

Tableau II. 2 : Caractéristiques physiques de la matrice PEDOT : PSS [Yin 2010].

II.2.4. Poly (N-Vinyl Carbazole) (PVK).

Le PVK est un polymère thermiquement et chimiquement stable et qui possède des propriétés photoconductrices ainsi qu'une faible perte diélectrique. Il est très intéressant d'ajouter les nanocharges pour améliorer sa conductivité et son champ d'applications tels que les

transistors et les dispositifs de mémoire. En général, le choix de la matrice a un grand impact sur les propriétés finales de nanocomposites.

La matrice poly (N-Vinyl Carbazole) (PVK) utilisée dans cette étude a été fournie par « Sigma-Aldrich ». Les caractéristiques physiques décrites par le fournisseur sont résumées dans le Tableau II.3.

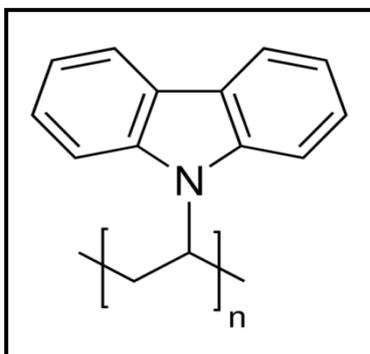


Figure II. 3 : Schéma de la matrice PVK [Aleshin 2015].

Masse moléculaire	M_n 25.000-50.000
Température de fusion	>300 °C
Densité	1.2 g/mL at 25 °C
Energie orbitale	HOMO 5.8 eV
	LUMO 2.2 eV

Tableau II. 3 : Propriétés physiques de la matrice PVK [Aleshin 2015].

II.2.5. Oxyde de graphène (GO).

Les nanofeuillets de GO, qui ont été utilisés comme nanocharges, ont été obtenus par l'oxydation du graphite en utilisant la méthode de Hummer modifiée, suivie de l'exfoliation de l'oxyde de graphite en des nanofeuillets de GO par ultrasonication dans l'eau distillée. Dans cette étude, nous avons aussi utilisé la poudre de GO achetée auprès de « Sigma Aldrich » de densité de 1.8 g/cm^3 , formée de 15 à 20 couches, avec un degré d'oxydation de 4 à 10.

II.2.6. Nanotubes de Carbone Multifeuillets (MWCNT).

Les nanotubes de carbone multifeuillets (MWCNT) ont été choisis pour leur composition chimique semblable à celle du graphène. Dans cette étude, ils ont été utilisés pour la comparaison avec le graphène en termes d'efficacité essentiellement pour les propriétés électriques et optiques. En effet, les MWCNT utilisés sont de type multifeuillets produits par

le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et fournis par « Nanocyl S.A. Belgium ». La moyenne de leur diamètre et de leur longueur est environ de 9.5 nm et 1.5 μm respectivement, avec une densité de 2.1 g/cm^3 et une pureté de 95%.

II.2.7. Produits chimiques utilisés

Nous avons utilisé dans cette étude l'hydrate hydrazine (N_2H_4) pour la réduction des nanofeuillets de l'oxyde de graphène. Ce produit a été fourni par « Sigma Aldrich ». Il contient 61 % d'hydrazine en masse et 39 % d'eau. Son point de fusion est en effet sensiblement plus bas que celui de l'hydrazine pure : $-51,7\text{ }^\circ\text{C}$, et sa densité légèrement plus élevée : 1 032 kg/m^3 . Le permanganate de potassium (KMnO_4), l'acide sulfurique (H_2SO_4), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'acide chlorhydrique (HCl) ont été fournis par « Sigma-Aldrich ». Pour assurer la dispersion des nanotubes de carbone, nous avons utilisé du Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) d'une pureté de 99% et acheté auprès de « Sigma-Aldrich ». Nous avons utilisé pour la fabrication des cellules photovoltaïques, les matrices Poly(3-hexylthiophène) (P_3HT) et [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (PCBM) de référence Sepiolid P200 et ADS 61BFA, respectivement, qui ont été fournies par « Sigma Aldrich ».

II.3. Synthèse des nanofeuillets d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène réduit.

II.3.1 Oxydation chimique du graphite.

Le graphite a été soumis à un traitement de l'oxydation par le permanganate de potassium (KMnO_4) dans de l'acide sulfurique concentré (H_2SO_4). Une poudre en paillettes de graphite (2.0 g) a été pesée et ajoutée à 46 ml d'acide sulfurique concentré, le mélange a été refroidi dans un bain de glace. Ensuite, on ajoute progressivement 6.0 g de permanganate de potassium (KMnO_4) pendant 30 min avec une agitation continue. Le mélange a été agité à $35\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures, puis 92 ml d'eau distillée a été ajoutée lentement au mélange et la température a été maintenue en dessous de $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 min. Enfin, 280 ml, présentant 30% de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), a été ajouté au mélange. Le produit a été filtré finalement avec 500 ml d'acide chlorhydrique dilué (HCl), présentant 10% de ce dernier, pour éliminer les ions métalliques. En dernier lieu, le produit final a été lavé par l'eau distillée. Une solution brune de GO a été obtenue (Figure II.5).

II.3.2 Exfoliation de l'oxyde de graphite dans l'eau distillée.

L'exfoliation de l'oxyde de graphite dans l'eau distillée, présente une étape intermédiaire importante dans la préparation des nanofeuillets de l'oxyde de graphène.

Cependant, nous avons utilisé la méthode d'ultrasonication dans l'eau distillée pendant une heure afin d'exfolier l'oxyde de graphite en des nanofeuillets d'oxyde de graphène. Les étapes principales de cette approche sont schématisées dans la Figure II.4.

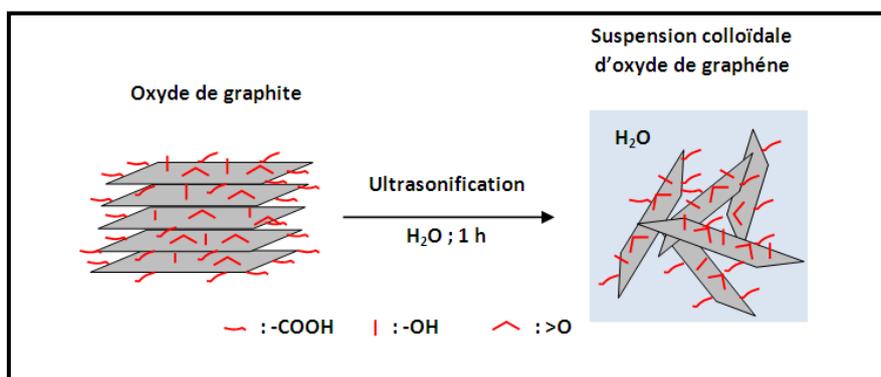


Figure II. 4 : Etapes principales suivies dans la préparation de l'oxyde de graphène exfolié.

Pour obtenir une suspension aqueuse colloïdale des feuillets d'oxyde de graphène exfoliés, des quantités d'oxyde de graphite (sous forme de poudre) de 5, 10 et 20 mg ont été dispersées dans l'eau distillée de 10 ml.

Au cours de l'opération d'ultrasonication, il a été noté que la dispersion d'oxyde de graphite a été graduellement transformée en une solution jaune-brune présentée dans la Figure II.5, ce qui indique que la poudre d'oxyde de graphite a été transformée en feuillets d'oxyde de graphène.

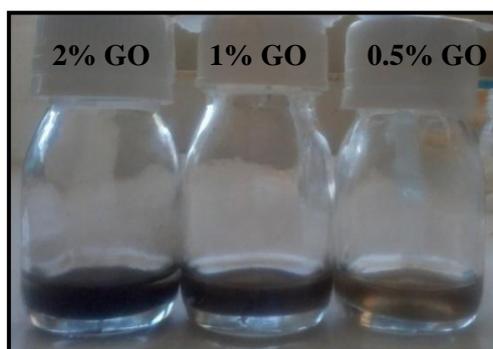


Figure II. 5: Solutions colloïdales jaune-brune d'oxyde de graphène exfolié dans l'eau distillée.

II.3.3 Préparation des nanofeuillets d'oxyde de graphène chimiquement réduit.

Il est bien connu que l'oxyde de graphène est un matériau thermiquement instable, dû à la présence des groupes fonctionnels oxygénés, dans chaque feuillet, et qui sont formés durant l'oxydation chimique du graphite. Cependant, les méthodes de réduction chimique, qui ont été développées récemment permettent la préparation des nanofeuillets de graphène avec une stabilité thermique relativement élevée.

Dans ce contexte, nous avons utilisé l'hydrate d'hydrazine comme réducteur chimique pour désoxygéner l'oxyde de graphène afin de préparer le graphène chimiquement réduit.

Dans un procédé typique, 5, 10 et 20 mg de l'oxyde de graphite ont été pesés et dispersés dans 10 ml de l'eau distillée. Ensuite, l'hydrazine a été ajoutée, présentant 10% de GO en masse, avec une agitation continue pendant 48 h à 40°C pour produire du graphène chimiquement réduit [Ren 2011]. Finalement, nous avons traité aux ultrasons les solutions pendant une heure à 40°C pour obtenir des solutions réduites avant de les utiliser dans la préparation des nanocomposites à base de PVA.

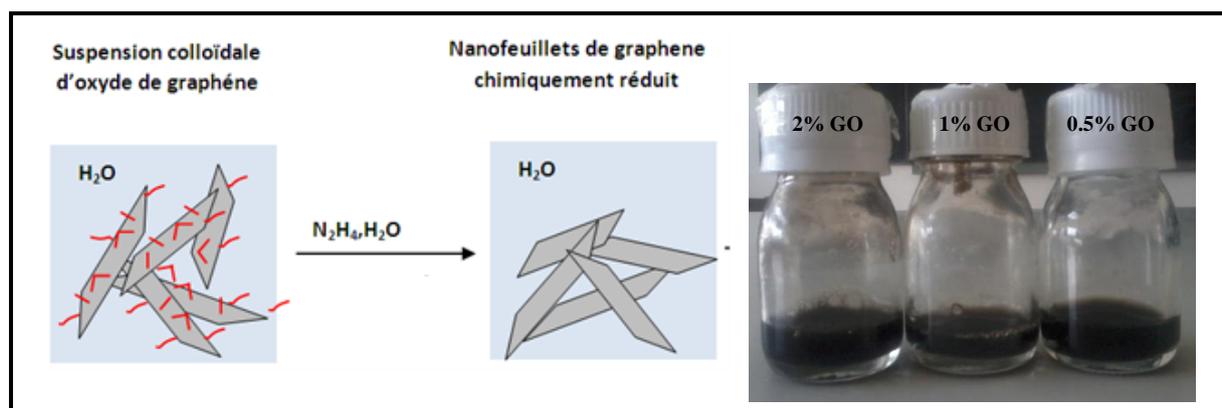


Figure II. 6 : a) Etapes de préparation des nanofeuillets de graphène chimiquement réduit, b) Solutions colloïdales de l'oxyde de graphène réduit dans l'eau distillée.

II.3.4. Préparation des nanotubes de carbone multifeuillets.

Dans une solution aqueuse, le Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) a été utilisé pour faciliter la dispersion des nanotubes de carbone avec un ratio de 1: 5 pour MWCNT : SDS. Cette étape a été réalisée pour assurer une meilleure dispersion. Nous avons pesé 5, 10, 20 et 30 mg de nanotubes de carbone mélangés aux 25, 50, 100 et 150 mg de SDS et dispersés dans 10 ml d'eau. Toutes les solutions ont été traitées aux ultrasons pendant 60 min afin d'obtenir des

solutions aqueuses dispersées pour les utiliser dans la préparation des nanocomposites à base de PVA.

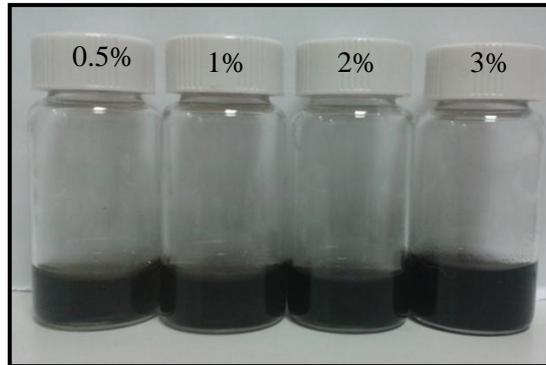


Figure II. 7 : Solutions colloïdales de nanotubes de carbone dans l'eau distillée.

II.4. Préparation des nanocomposites à matrice PVA.

II.4.1. Par le mélange en solution.

Dans cette partie, nous présentons la technique de mélange en solution en utilisant l'eau comme solvant. Ainsi, trois séries des nanocomposites ont été préparées :

- Poly (vinyl alcool) (PVA) avec les nanofeuillets d'oxyde de graphène (GO).
- Poly (vinyl alcool) (PVA) avec les nanofeuillets d'oxyde de graphène chimiquement réduits (CRGO).
- Poly (vinyl alcool) (PVA) avec les nanotubes de carbone à multiples parois (MWCNT).

Nous avons utilisé la technique de mélange en solution aqueuse pour fabriquer des films nanocomposites à base de la matrice PVA et des différentes nanocharges telles que les nanofeuillets d'oxyde de graphène (GO), les nanofeuillets d'oxyde de graphène chimiquement réduit (CRGO) et les nanotubes de carbone à multiples parois (MWCNT). Cependant, les trois séries de films nanocomposites ont été développées séparément en utilisant des différentes fractions massiques de 0.5; 1 et 2wt% pour les nanocomposites à base de GO et CRGO et de 0.5, 1, 2 et 3wt% pour les nanocomposites à base de MWCNT.

Les trois séries de nanocomposites ont été fabriquées dans les mêmes conditions de traitement. Les nanofeuillets d'oxyde de graphène (GO), du graphène chimiquement réduit (CRGO) et de nanotubes de carbone à multiples parois (MWCNT) utilisés comme agents de

chargement de la matrice PVA, sont ceux décrites, en termes de préparation, respectivement dans les paragraphes suivants.

- GO/PVA

Dans une procédure typique, 4g de PVA ont été dispersés dans 40 ml de l'eau distillée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 3 h à 80 °C. Ensuite, 10 ml de la solution de PVA ont été ajoutés dans les solutions de GO. Les mélanges ont été fortement agités à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une heure sous température ambiante pour obtenir des solutions bien dispersées.

- CRGO/PVA

4g de PVA ont été dispersés dans 40 ml de l'eau distillée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 3h à 80°C. Ensuite, 10 ml de la solution de PVA ont été ajoutés dans les solutions de CRGO. Les mélanges ont été fortement agités à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 1 h à 40°C pour le graphène réduit.

- MWCNT/PVA

Dans une procédure typique, 4g de PVA ont été dispersés dans 40 ml de l'eau distillée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 3h à 80°C. Ensuite, 10 ml de la solution de PVA ont été ajoutés dans les solutions de MWCNT : SDS. Les solutions sont mises sous agitation et traitement aux ultrasons pendant 48h sous température ambiante.

II.4.2. Réduction chimique et thermique in-situ.

Dans cette partie, nous décrivons la technique de la réduction chimique et thermique in-situ. Pour préparer les solutions de CRGO/PVA réduit chimiquement in-situ, nous avons ajouté de l'hydrazine hydrate dans les solutions de GO/PVA agitées pendant 3h à 95°C [Ren 2011]. Le rapport en masse de l'hydrazine hydrate : GO est 1 :10.

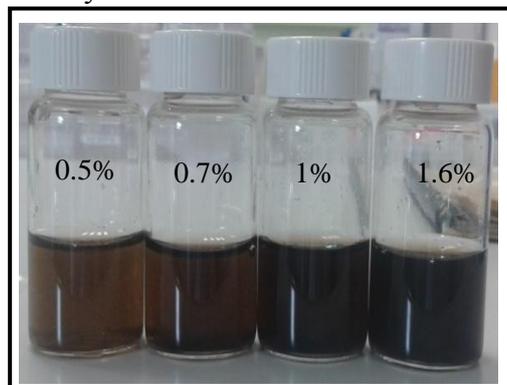


Figure II. 8 : Solutions des nanocomposites de GO/PVA préparées pour la réduction chimique et thermique in-situ.

Cependant, les films nanocomposites de TRGO/PVA ont été réduits thermiquement in-situ sous une température de 200°C pendant 30 min sous vide. Les quatre séries de films composites ont été préparées avec différentes concentrations (0.5, 0.7, 1 et 1.6 wt%) de GO.

Le dépôt de toutes les solutions des nanocomposites à matrice PVA a été effectué sur des plaquettes de verre que nous avons mises dans des boîtes de Pétri sous température de 60°C pendant 24 h pour le séchage afin d'obtenir des films. Des films de PVA non chargé, ceux de GO, de CRGO et de MWCNT ont été aussi préparés dans les mêmes conditions que les films nanocomposites et serviront comme référence pour l'étude et la comparaison des propriétés.

Pour obtenir des films de TRGO, les films secs de GO ont été placés dans un tube de quartz avec une extrémité fermée. Le tube a été introduit dans un four tubulaire (ADAMEL LHOMARGY) et l'extrémité ouverte est montée sur une conduite de turbopompe (Adixen Drytel). La température a été maintenue constante à 200 ° C pendant 30 min, 1h, 2h et 3h. Après le refroidissement, les films ont été récupérés.

II.5. Préparation des nanocomposites à matrice PEDOT : PSS.

Dans une procédure typique, d'abord, 3 mg de GO ont été dispersés dans 5 ml d'eau distillée. La solution obtenue a été traitée par ultrasons pendant 30 min et la matrice PEDOT: PSS a été traitée avec 5wt% de DMSO (Diméthylsulfoxyde), séparément. Ensuite, la solution aqueuse de GO a été ajoutée dans celle de PEDOT: PSS traitée par le DMSO, et a été maintenue sous agitation pendant 24 h sous température ambiante.

Pour préparer les solutions de CRGO/PEDOT : PSS chimiquement réduites in-situ, l'hydrazine hydrate a été ajouté dans le mélange GO/PEDOT: PSS, et le tout a été agité pendant 3 heures à 95 ° C. Le rapport massique de l'hydrate d'hydrazine: GO est de 1: 10.

Les solutions ont été déposées sur des lames de verres neutres ou d'ITO (Oxyde d'indium étain) traités par l'éthanol, l'acétone et l'isopropanol pendant 15 min à chaque étape de traitement par les ultrasons. Les films ont été séchés à 60 ° C pendant 24 h. En ajustant la quantité de GO ajoutée, les films avec 1.5, 3, 4, et 5wt% de GO ont été préparés.

Pour préparer les nanocomposites de TRGO/PEDOT : PSS thermiquement réduits in-situ, les films ont été placés dans un four tubulaire (ADAMEL LHOMARGY) sous vide à 200 ° C pour la réduction thermique in-situ pendant 30 min.

II.6. Préparation des nanocomposites à matrice PVK.

Pour préparer les solutions de GO/PVK, la matrice PVK et l'oxyde de graphène ont été dispersés dans le chloroforme, séparément, avec un traitement aux ultrasons pendant 30 min pour les solutions de 2, 4 et 6wt% de GO. Ensuite, les solutions ont été mélangées et agitées pendant 24h sous température ambiante. Les solutions ont été déposées sur des lames de verre d'ITO de $12 \times 12 \text{ mm}^2$ préalablement traités par l'éthanol, l'acétone et l'isopropanol pendant 15 min à chaque étape de traitement par les ultrasons. Les films ont été séchés sous azote à température ambiante pendant 24h.

II.7. Techniques expérimentales de caractérisation.

II.7.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images de surface pratiquement de tous les matériaux solides. Il est l'un des instruments les plus disponibles pour étudier et analyser les caractéristiques structurales des nanocomposites à l'échelle micrométrique. Dans le domaine des nanocomposites et composites, cette technique peut nous renseigner sur l'état de dispersion, la taille ou encore la surface des films obtenus.

Dans cette étude, les observations par le MEB ont été utilisées pour analyser la morphologie et les caractéristiques structurales des échantillons nanocomposites, afin de vérifier l'état de dispersion/distribution des charges dans les matrices polymères étudiées. Les nanocomposites à base de PVA et de PEDOT : PSS ont été caractérisés aux différents grossissements. Les observations par MEB ont été effectuées sur les surfaces latérales des échantillons en utilisant les microscopes JEOL 7400F-FEG sous voltage de 5 kV et JSM-5900 LV sous voltage de 15kV. Les images ont été prises à deux niveaux de grossissement. Cependant, avant l'observation, les échantillons ont été couverts par une couche très fine de carbone en utilisant une machine de métallisation sous vide, pour assurer la conductivité de la surface à observer.

II.7.2. Microscopie électronique à transmission (MET).

Le microscope électronique à transmission (MET) est l'un des instruments les plus appropriés pour étudier et analyser la morphologie et les caractéristiques structurales des nanocomposites à l'échelle nanométrique. Dans le domaine des nanocomposites et composites, cette technique

peut nous renseigner sur l'état de dispersion, la taille ou encore la distribution des charges dans une matrice.

C'est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0.08 nanomètre. Le MET est la seconde alternative pour la caractérisation morphologique. Cette technique apporte la résolution nécessaire manquant à la microscopie électronique à balayage.

Les nanocomposites à base de PVA ont été caractérisés aux différents grossissements. Les images de la microscopie électronique à transmission (MET), de la haute résolution (MET-HR) et les spectres de la diffraction électronique de la surface sélectionnée (SAED : Selected Area Electron Diffraction) ont été obtenus en utilisant le microscope JEM-ARM 200F avec un voltage de 80 kV, et une résolution ponctuelle de 0.18 nm. Les échantillons ont été caractérisés en mettant quelques gouttes de solutions des nanocomposites sur une grille de carbone.

II.7.3. Diffusion Raman.

C'est une méthode non destructive d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau, qui exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le substrat lui-même.

Quand une radiation électromagnétique frappe une molécule, il résulte l'excitation des mouvements vibrationnels et l'énergie peut être transmise, absorbée ou diffusée. La partie de la radiation qui est diffusée peut être due à une collision élastique entre le photon incident et la molécule. Dans ce cas, l'énergie vibrationnelle de la molécule reste inchangée et la fréquence du photon diffusé est la même que celle du photon incident. C'est ce qu'on appelle la diffusion Rayleigh. Au contraire, la diffusion Raman peut être vue comme une collision inélastique entre le photon incident et la molécule, l'énergie vibrationnelle de la molécule change et la fréquence du photon diffusé sera différente de celle du photon incident. Dans le cas d'une diffusion Raman avec décalage Stokes: la molécule absorbe de l'énergie et le photon diffusé possède moins d'énergie que le photon incident. Pour la diffusion Raman avec décalage anti-Stokes: la molécule perd de l'énergie et le photon diffusé a plus d'énergie que le photon incident.

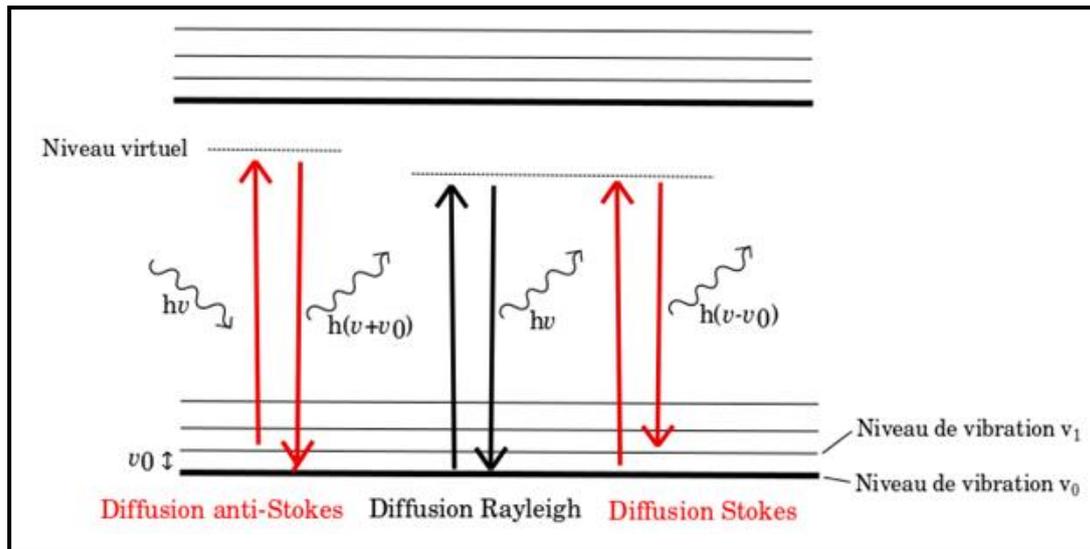


Figure II. 9 : Représentation schématique des processus de diffusions Rayleigh et Raman Stokes et anti-Stokes [Laruinaz 2014]

Dans cette étude, le spectre de Raman a été utilisé afin de mesurer les fréquences des vibrations et de caractériser la composition moléculaire et la structure externe des nanocomposites ainsi que les produits de base. L'appareil utilisé est de type « Senterra of Bruker » muni d'un microscope Raman visible et un détecteur à couplage de charge. Tous les échantillons films ont été caractérisés, sous température ambiante, dans la gamme de 90 à 3200 cm^{-1} avec une longueur d'onde de 785 nm, une puissance de 100 mW et une résolution de 4 cm^{-1} .

II.7.4. Diffraction des rayons-X (DRX).

L'analyse par diffraction des rayons-X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'irradiation de la matière permet donc de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques. Le rayonnement X est une onde électromagnétique dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans la matière. Le rayonnement X incident sur un cristal sera diffusé par les atomes constituant le cristal. La périodicité des atomes dans le cristal va induire une diffusion cohérente, ou une diffraction, ou des rayons X dans certaines directions privilégiées dans l'espace. La diffraction est élastique c'est-à-dire que la longueur d'onde du faisceau ne change pas lors de la réflexion.

La condition de diffraction par les plans réticulaires est donnée par la relation de Bragg :

$$2 d_{(hkl)} \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

Où $d_{(hkl)}$ est la distance entre les plans réticulaires, θ l'angle de diffraction, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde du rayonnement. Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est-à-dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier.

Dans cette étude, les analyses par DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Siemens 5000. L'angle avec lequel le faisceau est diffracté dépend principalement de la longueur d'onde de $\lambda = 1.5406$ avec une source de radiation $\text{CuK}\alpha$ qui fonctionne à un voltage d'accélération de 40 kV et un courant d'intensité 30 mA.

Cette technique a été utilisée pour :

- Etudier la structure cristalline et la distance inter-planaire dans le GO et le CRGO afin de confirmer le niveau d'exfoliation de ces derniers.
- Etudier les caractéristiques structurales des nanocomposites afin de vérifier l'état de dispersion des nanocharges dans les matrices polymères utilisées et étudier les phases cristallines.

Toutes les analyses ont été effectuées à la température ambiante. Les nanocomposites à base de PVA et PEDOT : PSS ont été utilisés sous forme de films épais.

II.7.5. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse non destructive basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge (IR) par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde λ du faisceau lumineux incident est voisine de la longueur d'onde de vibration de la molécule, cette dernière va absorber de manière résonante le rayonnement ; l'intensité transmise va diminuer et toute ou une partie de l'énergie de la radiation émise sera transmise à la liaison. Les bandes de transmission sont alors caractéristiques des vibrations d'élongation (symétrique ou asymétrique) et des vibrations de déformation angulaire : rotation plane, cisaillement, balancement et torsion. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibrations actifs en IR grâce à la Théorie des Groupes. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes, donc de la force de rappel entre les atomes et de leur masse.

Cette analyse est basée sur l'excitation des liaisons moléculaires d'un échantillon par des radiations infrarouges de fréquences comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution de

4 cm⁻¹. Des absorptions spécifiques situées dans cette gamme de fréquence permettent d'obtenir des informations riches sur la structure des composés. Les analyses IRTF ont été réalisées sur un appareil Vertex 70 et tous les échantillons ont été utilisés sous formes des films.

Cette technique a été utilisée pour :

- Etudier les compositions chimiques des différentes nanocharges et du polymère de base utilisés.
- Evaluer les phases cristallines dans les échantillons nanocomposites, afin d'étudier l'influence d'addition des nanocharges sur la structure cristalline et la transformation de phases dans le polymère PVA.

II.7.6. Analyse thermogravimétrique (ATG).

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Ainsi, cette technique permet la caractérisation de la décomposition et la stabilité thermique et permet aussi la détermination des cinétiques des processus physico-chimiques des matériaux.

Dans cette étude, et afin d'évaluer la stabilité thermique des matériaux, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée de 20 à 600 °C à une vitesse de chauffage linéaire de 6°C/min sous azote en utilisant Setaram TG-ATG 92.

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour :

- Étudier la décomposition, l'oxydation et la stabilité thermique des différentes nanocharges et du polymère de base utilisés.
- Evaluer la stabilité thermique des différentes séries de nanocomposites préparées dans cette étude, afin d'étudier l'influence du taux de chargement sur la dégradation thermique de la matrice polymère. Cependant, les niveaux de stabilité thermique mesurés pour les nanocomposites de chaque série ont été comparés avec la stabilité de la matrice vierge.

Les échantillons ont été pesés, déposés dans des nacelles en aluminium pré-nettoyés, et maintenus à une suspente métallique. Les dimensions des films obtenus pour les essais de l'analyse thermogravimétrique ATG sont de 5mm×8mm×0.1mm.

II.7.7. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. C'est une méthode dynamique de mesure de dégagement de chaleur (phénomène exothermique) ou d'absorption de chaleur (phénomène endothermique) lors d'un changement de l'état physique d'un matériau. Elle permet de déterminer les transitions de phase :

- la température de transition vitreuse (T_g) des polymères, les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c) ;
- les enthalpies de fusion (ΔH_f) et de cristallisation (ΔH_c), pour connaître les taux de réticulation ou de cristallinité X_c de certains polymères.

Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (par exemple, l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. L'appareil subit des changements de température importants.

Dans le cas des polymères semi-cristallins, cette technique nous permet d'étudier deux comportements, à savoir:

- Comportement de cristallisation: Il est caractérisé par la température de cristallisation correspondante au maximum du pic de cristallisation (T_c pic) et la température correspondante au début du pic durant le refroidissement (T_c début). Il est également possible de mesurer l'aire du pic, qui est la valeur de la chaleur latente de cristallisation du polymère, qui peut être transformé en enthalpie de cristallisation (ΔH_{cris}) par l'introduction de la vitesse de refroidissement (V_{ref}).
- Comportement de fusion: Il est aussi caractérisé par la température de fusion correspondante au minimum du pic de fusion (T_f pic) et la température correspondante au début du pic durant le deuxième cycle de chauffage (T_f début). Il est également possible de mesurer l'aire du pic, qui est la valeur de la chaleur latente de fusion du polymère, qui peut être transformée en enthalpie de fusion (ΔH_{fus}) par l'introduction de la vitesse de chauffage (V_{chau}).

$$\text{la chaleur latente} = \text{aire} = \frac{\text{Chaleur} \times \text{Température}}{\text{temps} \times \text{Masse}} \quad (2)$$

$$\Delta H_{\text{fus}} (\text{cris}) = \frac{\text{Aire}}{V_{\text{chau}} (\text{ref})} \quad (3)$$

Le taux de cristallinité X_c est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta H_0} \times 100 \quad (4)$$

Où ΔH_{fus} est l'enthalpie de fusion spécifique de l'échantillon considéré et ΔH_0 la valeur théorique de l'enthalpie de fusion d'un polymère 100 % cristallin à la température d'équilibre thermodynamique de l'ordre 138.6 J/g [Liang 2009, Yang 2010].

Cette technique a été utilisée pour étudier les paramètres de cristallisation et de fusion dans les nanocomposites polymères, afin d'étudier l'influence d'addition des nanocharges sur la cristallisation et la fusion du polymère, ainsi que le taux de cristallinité dans les nanocomposites polymères.

Dans cette étude, le comportement thermique des nanocomposites à base de PVA a été étudié par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) en utilisant Setaram DSC121RS. Les échantillons ont été chauffés de 20 à 300 °C à une vitesse de chauffage linéaire de 6°C/ min sous azote. Ils ont les mêmes dimensions de ceux d'ATG.

II.7.8. Spectroscopie UV/VIS/NIR.

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Dans le domaine des nanocomposites à matrice polymère, cette technique peut être utilisée pour déterminer l'effet des nanocharges sur l'absorption des nanocomposites. La formation d'agglomérats au sein de la matrice absorbe généralement la lumière et donc réduit la transmission de la lumière et la clarté optique des composites.

Les spectres d'absorption optique ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre Varian CARY 5 pour les nanocomposites de GO/PVA et CRGO/PVA et par un spectrophotomètre 200 Double Energy System pour les films préparés par réduction in-situ de GO/PVA,

MWCNT/PVA et GO/PVK dans un mode d'absorption et de transmission UV-visible-proche infrarouge dans une gamme de longueurs d'onde allant de 2000 nm (0.62 eV) à 200 nm (6.2 eV).

II.7.9. Photoluminescence (PL).

La photoluminescence (PL) est un processus par lequel une substance absorbe des photons puis réémet des photons. Le principe est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure à l'énergie de gap du composé, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieur avant qu'ils ne reviennent vers un niveau énergétique plus bas avec émission d'un photon. Après un temps très court, l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence avec émission d'un phonon, d'un photon ou dans certains cas d'un électron Auger. La photoluminescence s'intéresse au cas d'un photon émis.

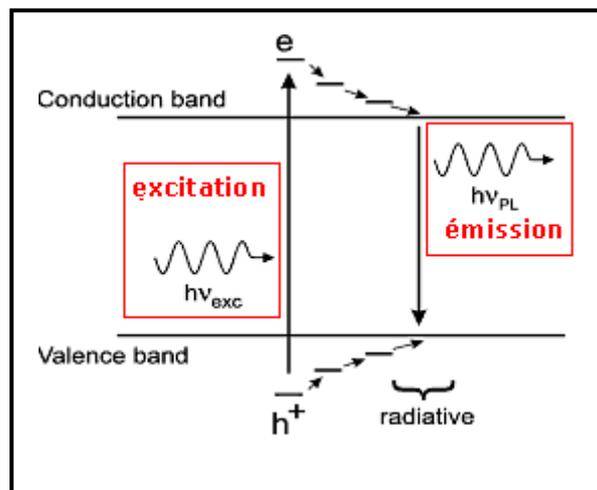


Figure II. 10 : Principe de la Photoluminescence.

Dans cette étude, les mesures de photoluminescence (PL) ont été effectuées à la température ambiante par un spectromètre "Horiba Jobin-Yvon iHR 320" sous excitation de 420 nm avec un filtre de 455 nm, en utilisant une lampe xénon (500 W) et un détecteur CCD pour les films GO/PVA et CRGO/PVA. Par contre, pour les films composites réduits in-situ de GO/PVA, de MWCNT/PVA et de GO/PVK, les mesures ont été effectuées par le spectromètre « FL980 » à 325 nm, en utilisant aussi une lampe xénon et un détecteur CCD.

La photoluminescence a été utilisée pour :

- Caractériser les différentes nanocharges et les matrices polymères utilisées.
- Evaluer l'effet des nanocharges sur les propriétés optiques des matrices de base.

Les films à base de PVA à pH=4 et à pH=7, ont été étudiés par la photoluminescence. La solution de l'acide chlorhydrique a été préparée en ajoutant une goutte de HCl dans 40 ml de l'eau distillé. Ensuite, 3 ml de la solution HCl a été mélangée avec 3 ml de chaque solution GO/PVA et CRGO/PVA pour les différentes concentrations 0.5, 1 et 2% de GO/CRGO. Afin de vérifier le pH de la solution, nous avons utilisé un pH-mètre qui nous a donné une valeur de 4.

II.7.10. Essai de Traction.

L'essai de traction est réalisé pour caractériser les propriétés mécaniques élémentaires des matériaux solides. On utilise des éprouvettes films rectangulaires coupés par une lame de rasoir d'une largeur de 5 mm et d'une longueur variant entre 40 à 70 mm. Les épaisseurs ont été mesurées par un micromètre. Elles sont montées sur une presse à l'aide de deux mors. La traction est réalisée en imposant une force croissante ou une déformation continue avec une vitesse constante. Le résultat brut de l'essai est une courbe « force-allongement » où l'allongement est défini par $\Delta l = l - l_0$ tel que l_0 est la longueur initiale de l'éprouvette et l est la longueur mesurée pour une force de traction.



Figure II. 11 : Machine de l'essai de traction utilisée dans notre étude.

Les déplacements ont été calculés par corrélation d'image (DIC) dans la zone de la section réduite et en utilisant un logiciel SPA [Poilane 2000]. Tous les tests ont été effectués à la température ambiante avec une force de 500 N. Les résultats ont été enregistrés sous déplacement (Δl)-force (F) et transformés en déformation(ϵ)-contrainte (σ) en utilisant respectivement les équations suivantes:

- Déformation de traction : $\epsilon \left(\frac{\text{mm}}{\text{mm}} \right) = \frac{\Delta l}{l_0}$ (5)

- Contrainte de traction : $\sigma \text{ (MPa)} = \frac{F \text{ (N)}}{S \text{ (mm}^2\text{)}} \quad (6)$
- Le modèle de Young a été calculé par régression linéaire des données de contrainte déformation de la zone initiale en utilisant l'équation suivante:

$$E = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \quad (7)$$

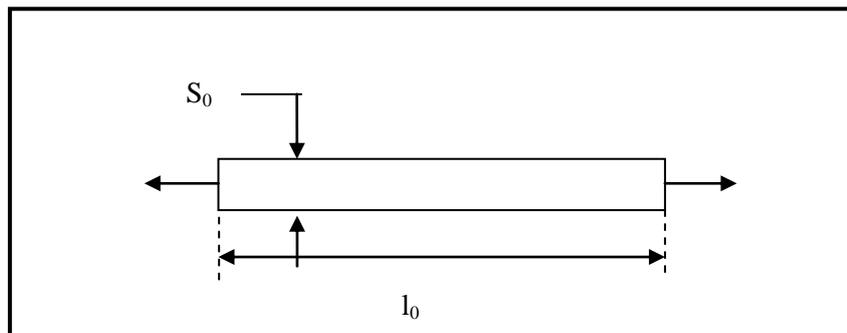


Figure II. 12 : Eprouvette de traction.

Les tests de traction mécaniques ont été effectués pour évaluer les propriétés mécaniques de nos nanocomposites, afin de déterminer l'influence d'addition des charges sur les propriétés en traction de la matrice vierge. Le module de Young, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture ont été évalués en fonction de la concentration des nanocharges dans toutes les séries des nanocomposites à base de PVA.

II.7.11. Résistance & Conductivité électrique.

La résistance et la conductivité des couches minces à base de CRGO, de TRGO et de MWCNT avec les matrices PVA et PEDOT : PSS ont été mesurées par la technique à quatre pointes de Valdes [Valdes 1954].

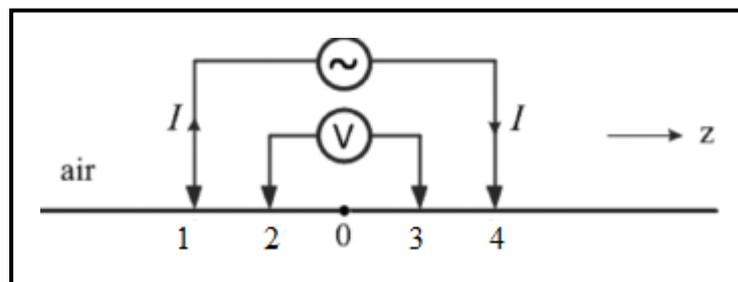


Figure II. 13 : Schéma représentatif de la méthode de quatre pointes.

La méthode de quatre pointes est utilisable pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Il faut placer les 4 pointes loin des bords de la couche à caractériser, et les aligner. Le courant est envoyé par un générateur de courant entre les pointes 1 et 4, tandis que la tension est

mesurée entre les pointes 2 et 3. Le rapport de la tension mesurée sur l'intensité qui traverse l'échantillon, donne la résistance du tronçon entre les pointes 2 et 3. Si la plaque présente de faibles dimensions devant sa longueur, le modèle de la pièce rectiligne homogène donne $R=U/I$ et $R= \varphi \times L/S$ avec φ correspondant à la résistivité, S correspondant à la surface et L correspondant à la longueur de l'échantillon étudié.

La conductivité et les mesures d'impédance pour les dispositifs ITO/PVK: GO/Ag ont été effectuées en utilisant la spectroscopie d'impédance diélectrique dans des conditions sombres à zéro tension de polarisation avec une fréquence allant de 20 Hz à 100 MHz.

La constante diélectrique ϵ_r est la permittivité relative du matériau diélectrique exprimée par rapport à la permittivité du vide ϵ_0 . La permittivité est une propriété de matériau qui affecte la force de Coulomb entre deux charges ponctuelles dans le matériau. La permittivité relative est le facteur par lequel le champ électrique entre les charges est réduit par rapport à celle du vide. Elle est formulée par les équations suivantes :

$$\epsilon_r = \epsilon'_r + i\epsilon'' = \epsilon'_r + i \frac{\sigma}{\omega \times \epsilon_0} \quad (8)$$

$$\sigma = \omega \times \epsilon'' \times \epsilon_0 \quad \text{avec} \quad \frac{1}{4 \times \pi \times \epsilon_0} = 9.10^9 \text{ (S.I)} \quad (9)$$

Une conductivité diélectrique σ représente une conductivité électrique causée par la migration des porteurs de charge et la fréquence angulaire ω .

Les épaisseurs des films mesurées par le profilomètre mécanique « DEKTAK-XT », sont comme suit :

- Les films à base de PVA ont une épaisseur qui varie entre 15 et 30 μm
- Les films à base de PEDOT : PSS ont une épaisseur de 40 nm
- Les films à base de PVK ont une épaisseur de 200 nm

II.7.12. Courant-Voltage (I-V), Efficacité quantique externe et Coefficient Seebeck

Toutes les mesures du courant-tension (I-V) des dispositifs photovoltaïques ont été mesurées sous azote en utilisant Keithley 2400 avec un simulateur solaire AM1.5 utilisé comme source d'excitation d'une puissance de 100 mW/cm^2 et avec un éclairage en lumière blanche ou en obscurité.

L'efficacité quantique externe ou parfois appelée aussi IPCE (Incident-Photon-to Electron Conversion Efficiency) est le rapport entre le nombre de charges électroniques collectées et le nombre de photons incidents sur une surface photo-réactive. Ce paramètre permet de caractériser un composant photosensible, comme un film photographique ou un capteur CCD, en termes de sensibilité électrique à la lumière. La mesure de l'IPCE a été effectuée par un système combinant une lampe xénon, un monochromateur et un amplificateur.

L'effet Seebeck est la mise en évidence qu'il existe un lien entre le potentiel thermique (la température) et le potentiel électrique aux bornes d'un matériau. Pour chaque matériau notamment les matériaux conducteurs, il existe un coefficient, nommé coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique et noté S, qui permet de quantifier le rapport entre le potentiel électrique et le potentiel thermique :

$$S = - \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (10)$$

Le coefficient Seebeck s'exprime en V/K (ou plus généralement en $\mu\text{V/K}$). Un banc de mesure de propriétés thermoélectriques (77K - 400K, atmosphère contrôlée) a été utilisé.

II.8. Conclusion du Chapitre.

Dans ce chapitre, nous avons décrit les principales caractéristiques des matériaux de base utilisés, ainsi que la préparation et le traitement des nanocharges utilisés pour élaborer des échantillons nanocomposites.

La mise en suspension dans l'eau suivie d'une méthode de dispersion mécanique, nous a permis d'améliorer nettement l'homogénéité des dérivés de graphène ou des nanotubes de carbone dans les matrices. Cette méthodologie d'élaboration nous a permis de fabriquer des matériaux composites de différentes concentrations massiques.

En sus, les conditions de mise en œuvre des échantillons nanocomposites sont décrites en détail, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude avec les conditions de chaque test.

Références-Chapitre II

Aleshin AN, Shcherbakov IP, Komolov AS, Petrov VN, Trapeznikova IN. (2015), *Org. Electron.*, Vol. 16, pp. 186–194.

Laruinaz SR, *Biomolécules et systèmes nanostructurés : Caractérisation par spectrométrie Raman exaltée de surface (SERS)*, Université de Bourgogne, (2014), Thèse de doctorat.

Liang J, Huang Y, Zhang L, Wang Y, Ma Y, Guo T, Chen Y. (2009), *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 19, pp. 2297-2303.

Poilâne C, Lantz E, Tribillon G, Delobelle P. (2000), *Eur. Phys. J-Appl. Phys.*, Vol. 11, pp. 131-145.

Ren PG, Yan DX, Ji X, Chen T, Li ZM. (2011), *Nanotechnol.*, Vol. 22, pp. 122-135.

Valdes LB. (1954), *Proc. IRE* 42, pp. 420–427.

Yang XM, Li LA, Shang SM, Tao XM.(2010), *Polym. J.*, Vol. 51, pp. 3431-3435.

Yin B, Liu Q, Yang L, Wu X, Liu Z, Hua Y, Yin S, Chen Y. (2010), *J. Nanosci. Nanotechnol.* Vol. 10, pp. 1934–1938.

Guirguis OW, Moselhey MTH. (2012), *Nat. Sci.*, Vol.4, pp. 57-67.

Chapitre III

Etude des nanocomposites à matrice Poly (Vinyl alcool) chargés par les dérivés du graphène et par les nanotubes de carbone.

Sommaire du Chapitre III

III.1. Introduction du chapitre.....	89
III.2. Etude des films composites à matrice PVA.....	90
III.2.1. Caractérisation des nanocomposites à matrice PVA préparés par le mélange en solution....	90
III.2.1.1. Observations par microscopie électronique à transmission.....	90
III.2.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).	92
III.2.1.3. Diffusion Raman	94
III.2.1.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).	96
III.2.1.5. Propriétés thermiques des nanocomposites à matrice PVA	97
III.2.1.5.1. Stabilité thermique.....	98
III.2.1.5.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	99
III.2.1.6. Propriétés mécaniques	101
III.2.1.7. Propriétés optiques	104
III.2.1.7.1. Absorption optique	104
III.2.1.7.2. Photoluminescence (PL).....	106
III.2.2. Caractérisation des nanocomposites à matrice PVA par la réduction in-situ.....	109
III.2.2.1. Propriétés morphologiques.....	110
III.2.2.2. Absorption optique	111
III.2.2.3. Photoluminescence	113
III.2.2.4. Conductivité électrique.....	115
III.2.2.4.1. Conductivité électrique des films GO, CRGO, TRGO et MWCNT	115
III.2.2.4.2. Conductivité électrique des nanocomposites à matrice PVA.	116
III.2.2.4.3. Coefficient Seebeck.....	120
III.3. Conclusion du Chapitre	121
Références-Chapitre III.....	122

III.1. Introduction du chapitre

Grâce à leurs propriétés thermiques, mécaniques, optiques et électriques uniques ; les divers dérivés du carbone tels que le diamant, le graphite, les fullerènes, les nanotubes de carbone et le graphène avec ses diverses formes géométriques (empilée, sphérique, cylindrique et planaire), ont attiré un énorme intérêt scientifique pour des applications potentielles dans les domaines électroniques, les capteurs, les transistors, les cellules solaires, le stockage d'énergie, l'optique, la photonique, et les applications médicales et biologiques [Ansari 2009, Lee 2010, Wang 2012, Song 2012, Eda 2008, Min 2011].

Le graphène et les nanotubes de carbone présentent un intérêt particulier dans le domaine du développement des nanocomposites polymères de hautes performances dues à leurs grandes surfaces spécifiques et leurs excellentes propriétés électroniques [Bolotin 2008], thermiques [Balandin 2008], mécaniques [Lee 2008] et optiques [Stoller 2008]. Cependant, des efforts importants ont été consacrés afin d'optimiser les conditions de mélange pour atteindre une meilleure dispersion et une bonne orientation de ces nanocharges au sein des différentes matrices. Afin de préparer des nanocomposites polymère/nanocharge de hautes performances, les facteurs clés de succès pour assurer le transfert des propriétés exceptionnelles des nanocharges à la matrice sont: i) la bonne dispersion des nanofeuillets individuels dans la matrice et ii) le fort degré d'interaction entre les nanofeuillets et les chaînes macromoléculaires de la matrice.

Le mélange en solution est la technique utilisée dans cette étude, et ce pour produire des nanocomposites multifonctionnels à matrice PVA. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour évaluer l'état de dispersion des nanofeuillets du graphène dans le matériau polymère, notamment les observations microscopiques, la diffraction des rayons X, la diffusion Raman et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les séries des nanocomposites ont été étudiées avec les différentes concentrations de GO, de CRGO et de TRGO (0.5, 0.7, 1, 1.6 et 2 wt%), afin d'étudier l'effet du taux de chargement sur les propriétés physico-chimiques. Les propriétés thermiques (la stabilité thermique), thermodynamiques (le comportement de fusion et de cristallisation), mécaniques (le module de Young, la contrainte à la rupture, etc.), optiques (l'absorption optique et la photoluminescence) et électriques (la conductivité électrique, le coefficient Seebeck et le seuil de percolation) ; ont été évaluées et analysées. Les nanocomposites à base de MWCNT ont été préparés notamment pour effectuer une comparaison des propriétés électriques et optiques en termes d'efficacité pour atteindre des propriétés spécifiques importantes dans des nanocomposites avec une fraction très faible.

III.2. Etude des films composites à matrice PVA.

III.2.1. Caractérisation des nanocomposites à matrice PVA préparés par le mélange en solution.

L'état de dispersion et d'exfoliation des nanocharges au sein de la matrice PVA a été vérifié par la microscopie électronique à transmission et la diffraction des Rayons X. Les propriétés vibrationnelles ont été évaluées par la diffusion Raman et par l'infrarouge à transformée de Fourier.

III.2.1.1. Observations par microscopie électronique à transmission

Pour effectuer l'observation par MET, une solution de GO a été déposée sur un support de carbone. Comme on le voit sur la Figure III.1.a, les nanofeuillets GO sont homogènes et bien lisses. La Figure III.1.b présente une image prise par le MET à haute résolution (MET-HR) de GO, illustrant le caractère amorphe et la structure désordonnée. La diffraction électronique de la surface sélectionnée (SAED, présentée en bas de la Figure III.1.b, a confirmé la nature désordonnée de GO. Le spectre SAED ne montre que des anneaux de diffraction, par contre, les points de diffraction ne sont pas résolus, confirmant que les nanofeuillets de GO sont amorphes [Wang 2008]. En outre, le spectre SAED montre deux anneaux clairs correspondants aux plans cristallins du graphène (100) (un espacement d'intra-couche d_1 de 0.213 nm) et (110) (un espacement d'intra-couche d_2 de 0.126 nm) [Wang 2008, Lu 2009]. La bague intérieure est plus intense que celle extérieure, ce qui prouve l'exfoliation de l'oxyde de graphite en des nanofeuillets de l'oxyde de graphène.

La morphologie et la structure des nanocomposites de polymère PVA ont été étudiées par MET, comme montrées dans la Fig. III.1.c et d. Les lignes parallèles sombres apparues dans la Fig.III.1.c (2wt% de GO / PVA) et dans la Fig.III.1.d (2wt% de CRGO / PVA) ; représentent les nanofeuillets de GO/ CRGO. L'épaisseur des nanofeuillets de GO est d'environ 7 nm (Figure III.1.c), ce qui indique la présence de quelques nanofeuillets de GO (1-3 couches). Cependant l'épaisseur des nanofeuillets du graphène est d'environ 20 nm (Figure III.1.d), ce qui montre une agrégation de CRGO. En général, les nanofeuillets de GO ont été bien dispersés dans la matrice PVA [Bao 2011].

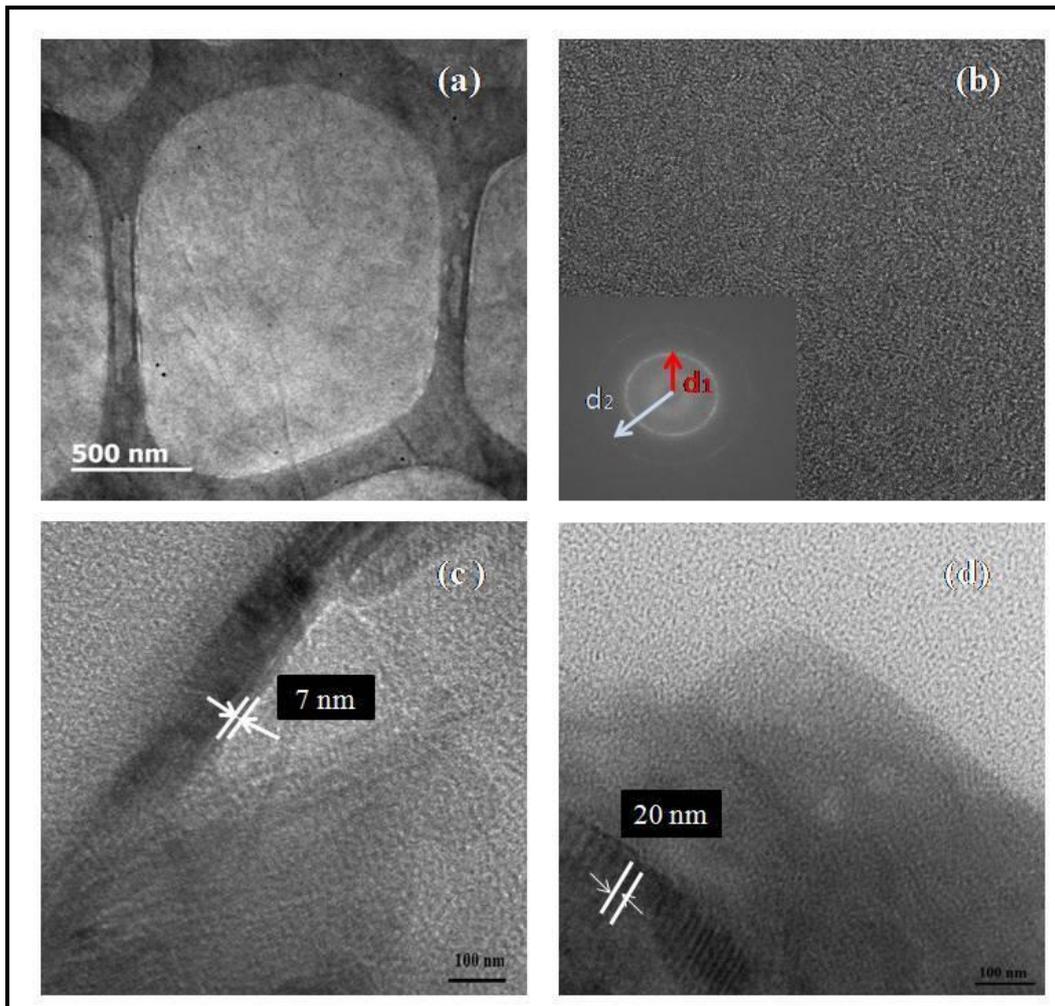


Figure III. 1 : a) Image MET de GO à fond clair sur un support de carbone, b) Image HRTEM d'une feuille de GO, illustrant leur caractère amorphe et un spectre de SAED en bas de l'image, c) Images MET à 1wt% de GO / PVA et d) de CRGO / PVA.

Comme le GO et la matrice PVA sont hydrophiles, ils contiennent des groupes fonctionnels oxygénés [Bao 2011]. Ces derniers sont éliminés par le processus de la réduction d'où l'apparition du caractère hydrophobe de CRGO. Les nanoparticules de GO peuvent donc être plus facilement dispersées dans la matrice PVA que les nanocharges de CRGO. L'agrégation des CRGO est attribuée aux interactions de Van Der Waals entre les nanocouches. Malgré l'existence de groupes fonctionnels oxygénés dans les nanofeuilles de CRGO, la liaison hydrogène entre les nanocouches de CRGO et la matrice PVA n'est pas assez forte pour contrebalancer les fortes interactions de Van Der Waals entre les nanocouches CRGO. Cependant, le GO possède beaucoup plus de groupes oxygénés, de sorte que les liaisons hydrogènes entre les groupes carboxyles de GO et les groupes hydroxyles de la matrice PVA ont conduit à une meilleure exfoliation et à une bonne dispersion dans la matrice PVA.

III.2.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).

L'objectif d'utilisation de la technique de DRX dans la caractérisation des systèmes nanocomposites est double. En premier lieu, pour vérifier l'état de dispersion des nanofeuillets de l'oxyde de graphène dans les matrices polymères et en second lieu, pour évaluer les effets du graphène sur la microstructure cristalline des matrices polymères dans les nanocomposites.

Les diagrammes de DRX des films à base de la matrice PVA sont présentés dans la Figure III.2.

Le pic de la diffraction DRX de GO est apparu à $2\theta=11.62^\circ$, correspondant au plan de réflexion (001) [Bao 2011, Morimune 2012]. La distance entre deux plans réticulaires de GO est donnée par la loi de Bragg avec une longueur d'onde de $\lambda=1.5406$ nm:

$$d = \frac{n \times \lambda}{2 \times \sin \theta} \quad (1)$$

Le pic caractéristique de GO situé à $2\theta=11.62^\circ$ correspond à la distance entre les couches de 0.76 nm, indiquant la présence des groupes fonctionnels oxygénés, ce qui facilite l'hydratation et l'exfoliation des nanofeuillets de GO dans les milieux aqueux, dont la distance entre les couches de graphite est de l'ordre de 0.33 nm [Bao 2011, Guo 2011]. Le pic caractéristique de GO est disparu dans les composites. Ce résultat montre que GO est bien dispersé dans la matrice PVA sans formation des structures empilées, et complètement couvert par les chaînes de la matrice PVA [Bao 2011, Liang 2009, Wang 2011, Xu 2009].

La courbe de PVA présente des pics de diffraction à 11.04° , 19.28° , 22.15° et 40.32° qui correspondent respectivement aux plans (110), (101), (200) et (020) de la phase cristalline du polymère [Guirguis 2012]. Dans les nanocomposites, les pics à 11.04° , 22.15° et 40.32° disparaissent et la largeur à mi - hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum) du pic principal à 19.36° augmente par rapport à celui du PVA non chargé, montrant la diminution de la cristallinité [Yang 2010].

Pour calculer la taille des cristallites, nous avons utilisé la **formule de Scherrer**. C'est une formule utilisée en diffraction des rayons X sur des poudres ou sur des échantillons polycristallins. Elle relie la largeur des pics de la diffraction à la taille des cristallites.

Cette formule de Scherrer s'écrit comme suit:

$$T = \frac{0.89\lambda}{(\Delta(2\theta))\cos\theta} \quad (2)$$

Avec T la taille de la cristallite, $\Delta(2\theta)$ la largeur intégrale d'un pic, λ l'onde incidente et θ la moitié de la déviation de l'onde.

Après la réduction chimique, le caractère hydrophile de GO diminue. Le pic à $2\theta = 23.16^\circ$ avec une intensité réduite, indique la présence d'un caractère aléatoire des nanofeuillets de CRGO. Ce pic correspond au plan (002) du graphite avec un espacement entre les couches de 0,38 nm, dû à l'élimination des groupes oxygénés. Ceci confirme que le processus de la réduction de GO au graphène, a été produit [Yang 2010, Zhou 2011, Wang 2011, Khenfouch 2014 (a)].

	PVA	GO/PVA			CRGO/PVA		
		0.5 wt%	1 wt%	2 wt%	0.5 wt%	1 wt%	2 wt%
FWHM ($^\circ$)	2.11	2.56	2.58	2.58	2.48	2.77	2.93
Taille des cristallites (nm)	37.78	31.14	30.90	30.90	32.17	28.80	27.22

Tableau III. 1 : Largeurs à mi-hauteur du pic principal des nanocomposites graphène/PVA à 19.36° et la taille des cristallites calculée par la formule de Scherrer.

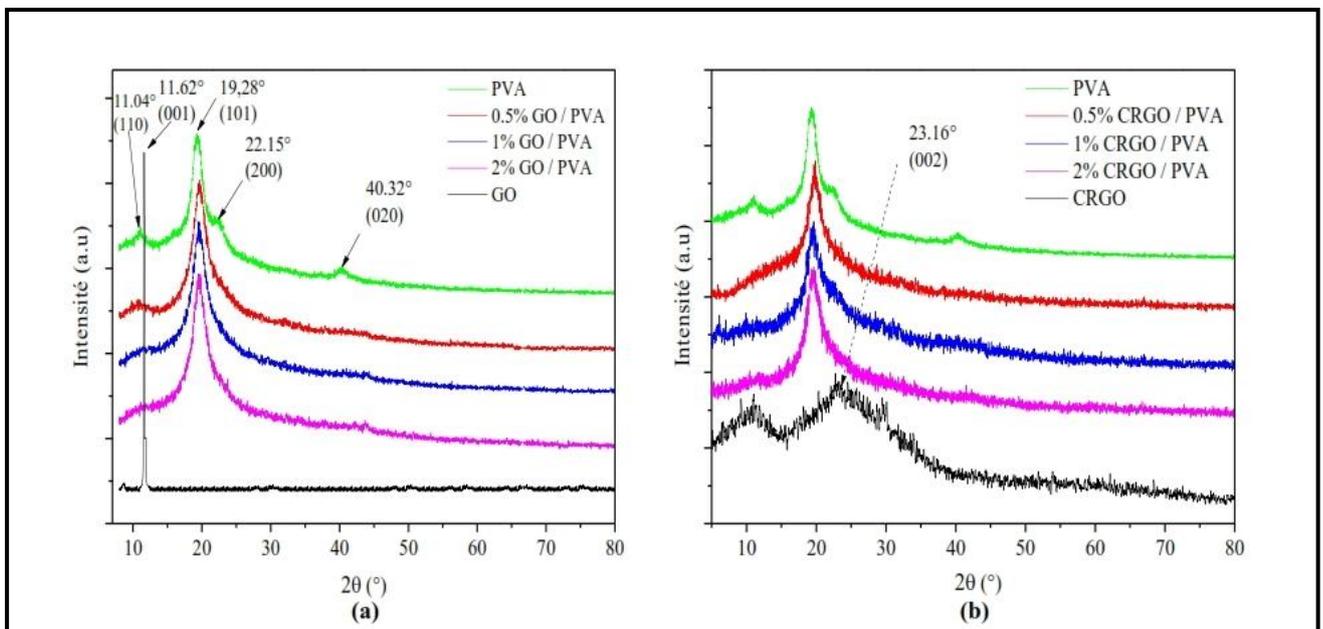


Figure III. 2 : Diagrammes de DRX des nanocomposites a) GO/PVA et b) CRGO/PVA

Dans les spectres des nanocomposites, la largeur à mi-hauteur du pic principal augmente avec l'augmentation du contenu des nanocharges. Ceci indique que la cristallisation est retardée en

raison de la réduction des liaisons hydrogènes dans les chaînes de la matrice PVA par l'incorporation des nanoparticules. Cependant, les nanocharges GO peuvent créer plus de liaisons hydrogènes avec la matrice PVA que les nanocharges CRGO, ce qui justifie le fait que la cristallisation des nanocomposites GO/PVA est importante que celle de CRGO/PVA [Yang 2010, Zhou 2011].

III.2.1.3. Diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une technique pour caractériser la réduction et l'exfoliation des couches de graphène dans la matrice PVA. Comme montré dans la Figure III.3, le spectre de GO présente deux bandes principales, la première bande G située autour de 1600 cm^{-1} , est attribuée à l'élongation de la liaison carbone-carbone et au mode E_{2g} au Γ -point. La deuxième bande située à 1332 cm^{-1} , est attribuée aux défauts de la structure et aux désordres dans les nanofeuillets de graphène. L'intensité de la bande D augmente en fonction de la quantité de défauts présents dans l'oxyde de graphène. La bande 2D située à 2656 cm^{-1} , provient d'une double résonance de deux phonons et apparaît à une fréquence double de la bande D [Guo 2014]. Le rapport des intensités de ces deux bandes, noté I_D/I_G égale à 0.92. Le spectre de PVA présente une bande maximale à 2910 cm^{-1} et une autre raie située à 1435 cm^{-1} . Elles peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation des groupes C-H, respectivement. La bande située à 1137 cm^{-1} correspond aux vibrations O-H [Yu 2010].

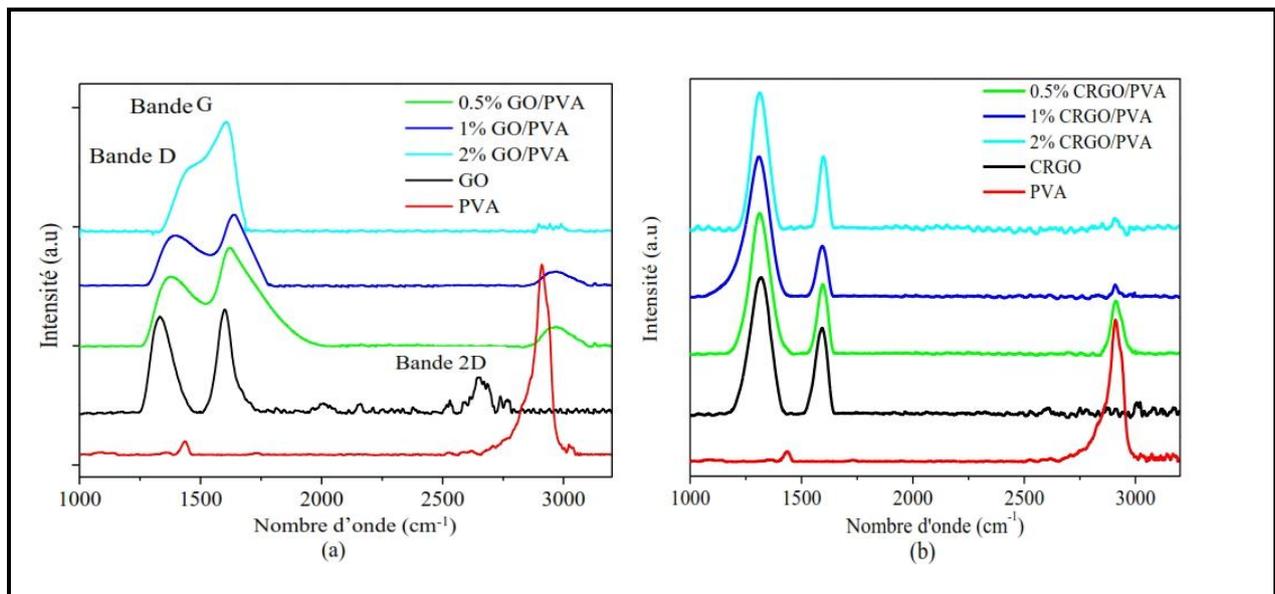


Figure III. 3: Spectres Raman des nanocomposites PVA/GO, GO et PVA non chargé.

Le Tableau III.2 montre une diminution du rapport I_D/I_G . Cette diminution du rapport confirme la diminution des défauts au sein des composites et l'orientation de GO après

l'interaction entre les groupes hydroxyles et les chaînes de la matrice PVA. Le rapport I_D/I_G peut être utilisé pour caractériser qualitativement le changement de défauts dans le carbone, et qui devrait diminuer après le processus de la réduction [Guong 2010]. Dans notre travail, le rapport d'intensité des nanocomposites à base de CRGO est supérieur à celui des nanocomposites à base de GO. Guo et al ont interprété un tel phénomène, par l'augmentation du nombre des domaines aromatiques de petite taille dans le graphène, conduisant à une augmentation du ratio I_D/I_G [Guo 2014]. La réduction par l'hydrazine et les ultrasons utilisés pour l'homogénéisation des solutions, peuvent également être à l'origine de l'augmentation du ratio I_D/I_G .

Pourcentage de GO/CRGO	I_D/I_G (GO/PVA)	I_D/I_G (CRGO/PVA)
100%	0.92	3.84
0.5 wt%	0.74	3
1 wt%	0.72	2.87
2 wt%	0.59	1.66

Tableau III. 2 : Rapport (I_D/I_G) pour les nanocomposites à base de GO et de CRGO.

Les spectres des nanocomposites à base de GO montrent un décalage des bandes D et G vers les hautes fréquences et une disparition totale de la bande 2D. Ce décalage de la bande G est dû à l'augmentation de la constante élastique de l'oscillateur harmonique de GO/PVA. Il est fortement lié au transfert de charges entre le carbone et la matrice PVA. La disparition de la bande 2D a été observée en raison de la présence des groupes fonctionnels carboxyles à la surface de GO, qui fournit une meilleure adhérence entre les groupes hydroxyles de la matrice PVA et les groupes oxygénés de GO [Lachman 2009]. Le changement de forme des bandes D et G des nanocomposites GO/PVA est dû à l'apparition d'un nouveau mode de vibration situé autour de 1450 cm^{-1} , ce qui prouve clairement l'existence d'une forte interaction entre GO et la matrice PVA par les liaisons hydrogènes.

Cependant, sur les spectres des nanocomposites CRGO / PVA, aucun changement de forme des bandes D et G n'a été observé ; ce qui ne prouve pas le transfert de charges entre le CRGO et le PVA. Il peut être attribué à la faible interaction entre les deux composants par les liaisons hydrogènes. L'intensité du pic de PVA dans les nanocomposites diminue en augmentant la concentration des nanocharges. De plus, l'absence de ce pic pour 2 wt% GO / CRGO peut être attribuée à la dissociation des liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles de la matrice PVA après l'incorporation des nanocharges.

III.2.1.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Les spectres IRTF présentés dans la Figure III.4, montrent des bandes d'absorption caractéristiques de GO et de CRGO. La bande à 1617 cm^{-1} peut être attribuée à l'élongation de la liaison carbone-carbone. Les bandes à 2927 cm^{-1} et à 1417 cm^{-1} , sont attribuées respectivement à la vibration d'élongation et de déformation des groupes aliphatiques C-H. Les bandes à 1719 cm^{-1} et à 1041 cm^{-1} , peuvent être attribuées à la vibration d'élongation des groupes C=O et C-O respectivement, et la bande à 1229 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de flexion des groupes C-OH. En outre, la bande à 955 cm^{-1} peut être affectée à la vibration de déformation des groupes époxydes O- H -O. Les groupes hydroxyles sont apparus à 3213 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation [Morimune 2012]

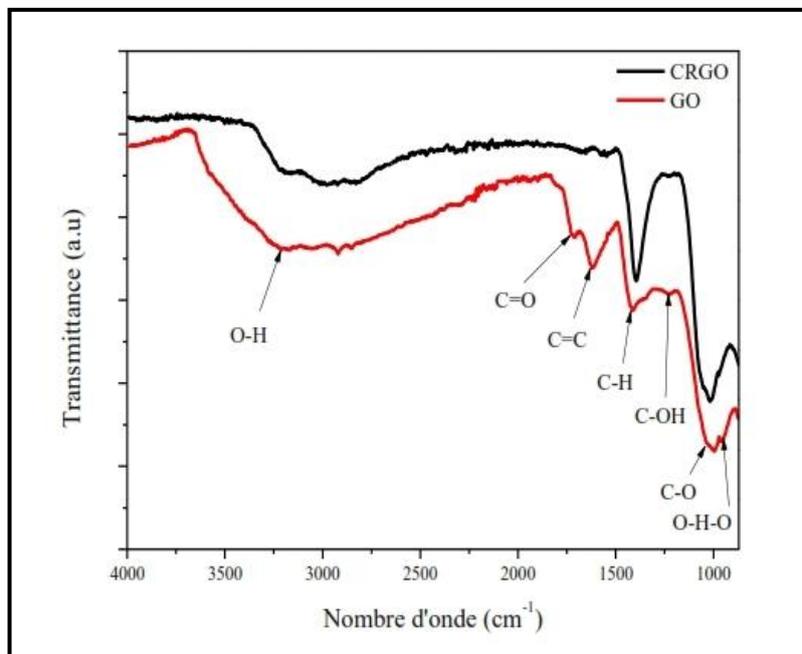


Figure III. 4: Spectres IRTF de GO et de CRGO montrant la disparition des certains groupes fonctionnels après la réduction chimique par l'hydrazine

D'après le spectre de CRGO, nous remarquons que les bandes correspondantes aux groupes hydroxyles et aliphatiques et celles des groupes C=O et C-OH, présentent de faibles pics indiquant la réduction de GO [Bao 2011]. Par ailleurs, nous observons des pics situés aux fréquences 972 , 1017 et 1395 cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation des groupes O-H-O, C-O et C-H, respectivement. Ceci suggère l'existence des traces d'eau persistante entre les feuilles de graphène et de groupes oxygénés situés au niveau des bords des feuilles de graphène. L'utilisation de l'hydrazine favorise également l'existence des groupes C-H.

La Figure III.5 présente les spectres IRTF des nanocomposites à matrice PVA. Dans le spectre de PVA non chargé, la vibration d'élongation des groupes O-H a été observée à 3288 cm^{-1} . Les vibrations symétriques et antisymétriques des groupes C-H₂ ont été observées à 2932 cm^{-1} et 2916 cm^{-1} , respectivement. Les pics situés à 1417 cm^{-1} et à 1328 cm^{-1} , ont été attribués à la vibration de déformation des groupes C-H. Nous remarquons un pic à 1089 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des groupes C-O. Le pic apparu à 917 cm^{-1} , a été attribué à la vibration d'élongation des groupes O-H [Wang 2011].

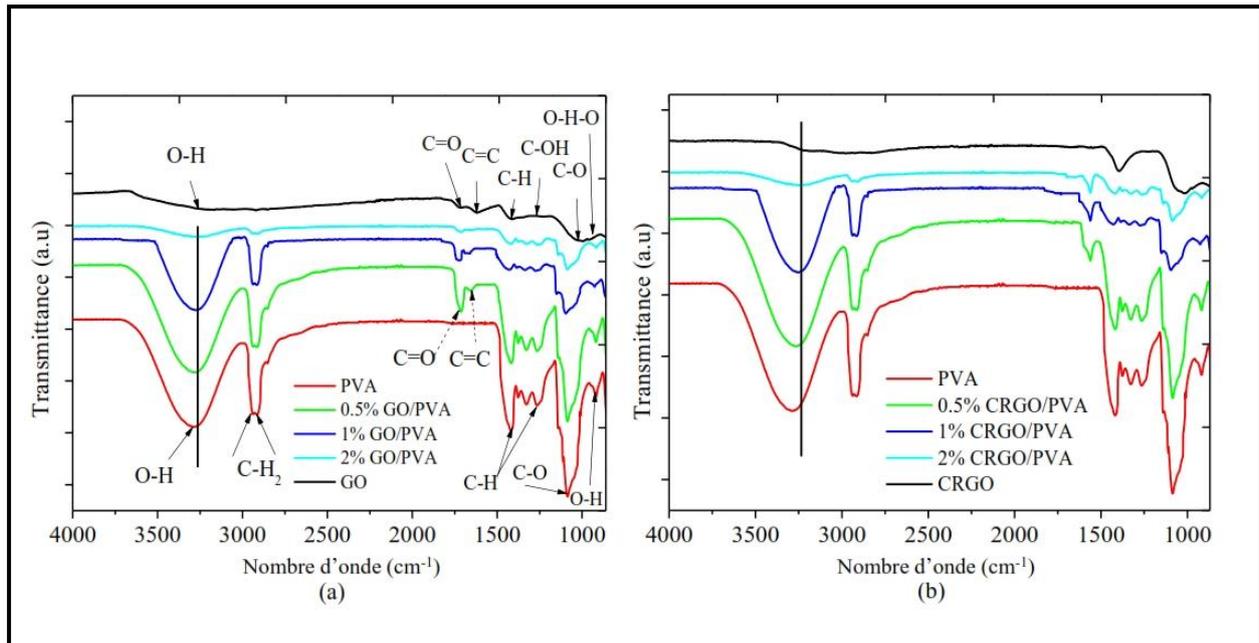


Figure III. 5: Spectres IRTF des nanocomposites a) GO/PVA et b) CRGO/PVA avec différents pourcentages de GO et de CRGO.

En augmentant le taux de GO et de CRGO, les pics s'élargissent et $\nu_{\text{O-H}}$ situé à 3288 cm^{-1} correspondant à la vibration des groupes hydroxyles du PVA, est décalé vers les basses fréquences, ce qui confirme l'interaction entre la matrice PVA et les nanocharges. Ce décalage est attribué à la dissociation de la liaison hydrogène entre les groupes hydroxyles de la chaîne PVA. La réduction des liaisons hydrogènes dans la chaîne de la matrice PVA est probablement due à l'incorporation des nanocharges et la formation des liaisons hydrogènes entre les nanofeuillets GO/CRGO et la matrice PVA [Bao 2011].

III.2.1.5. Propriétés thermiques des nanocomposites à matrice PVA

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour examiner la stabilité thermique des nanocomposites à base de GO et de CRGO étudiés dans cette partie. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est très utilisée pour mesurer la température de cristallisation et de fusion des échantillons étudiés ; elle est aussi employée pour déterminer leur degré de

cristallinité. Cependant, le comportement de cristallisation et de fusion des systèmes nanocomposites à matrice PVA a été étudié, dans des conditions endothermiques, en fonction du taux de chargement de GO/CRGO.

III.2.1.5.1. Stabilité thermique

La stabilité thermique a été évaluée par l'analyse thermogravimétrique sous azote (Figure III.6). Nous remarquons qu'il existe deux étapes de la dégradation des nanocomposites et de la matrice PVA. La première étape, entre 90°C et 190°C, a été attribuée à l'élimination de l'eau présente dans la matrice PVA et entre les couches de GO/CRGO liées aux groupes oxygénés [Bao 2011, Tantis 2012]. La deuxième étape, entre 263°C et 480°C, correspond à la dégradation du polymère PVA. La température de dégradation pour les nanocomposites, a été augmentée par rapport à la matrice de polymère non chargée. L'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites en augmentant les nanoparticules de GO / CRGO, peut être attribuée à plusieurs raisons: (i) la grande stabilité thermique des nanoparticules GO / CRGO [Wang 2011], (ii) la diminution de la mobilité des segments sur l'interface de la matrice PVA à cause de la forte interaction entre les deux composants [Morimune 2012, Xu 2009, Yang 2010, Tantis 2012], (iii) l'empêchement de la diffusion des produits volatiles dans les systèmes nanocomposites et qui dépend fortement des interactions entre les nanocharges GO / CRGO et les chaînes du PVA [El Achaby 2011], (iv) et la dégradation de la surface extérieure vers l'intérieur peut être considérée comme un facteur important pour améliorer la stabilité thermique des nanocomposites [Ver Meer 2010]

Les nanocomposites à base de CRGO perdent environ 5% de la masse tandis que les nanocomposites à base de GO perdent environ 10% en dessous de 190 °C, à cause de leurs groupes oxygénés qui peuvent facilement contenir de l'eau. En général, les nanocomposites de CRGO possèdent une meilleure stabilité thermique que ceux de GO, car la plupart des groupes oxygénés ont été réduits lors du traitement thermique [Bao 2011, Wang 2011].

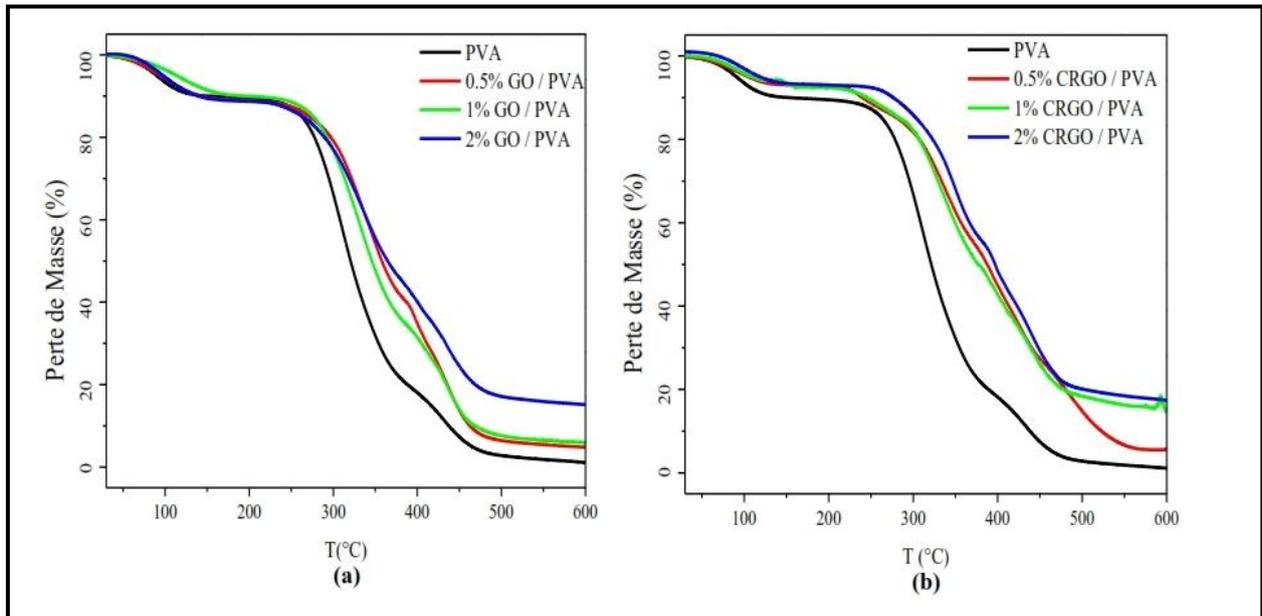


Figure III. 6: Diagrammes d'ATG des nanocomposites GO/PVA et CRGO/PVA

III.2.1.5.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage a été utilisée pour mesurer les températures de cristallisation et de fusion des échantillons, ainsi que pour déterminer leur degré de cristallinité. Dans la Figure III.7, les paramètres de cristallisation et de fusion des nanocomposites, tels que, la température de fusion et les enthalpies de cristallisation, ont été extraits. Dans le Tableau III.3, les valeurs obtenues par les analyses d'ATG et de DSC de la matrice PVA et des nanocomposites ont été présentées.

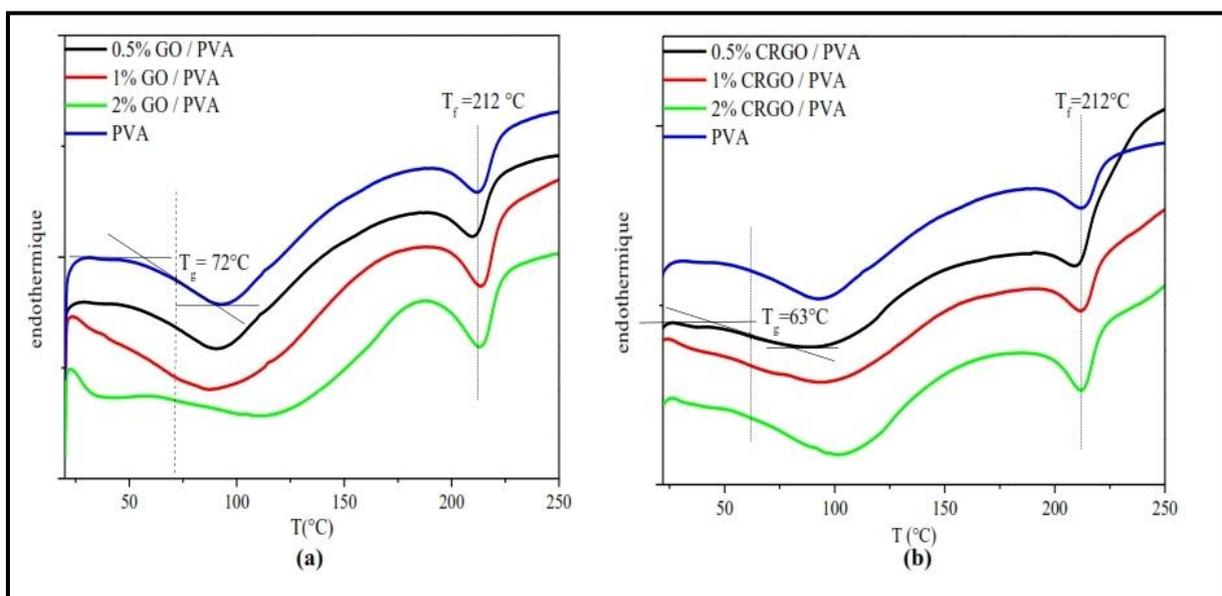


Figure III. 7 : Thermogrammes de DSC des nanocomposites GO/PVA et CRGO/PVA

Par l'ajout de GO/CRGO dans la matrice PVA, la température de la transition vitreuse de PVA (T_g) est passée de 72 °C à 53 °C et à 58 °C pour les composites à 1wt% de GO/CRGO, respectivement, et a augmenté à nouveau à 2wt%. Ce décalage peut être attribué à la présence des interactions significatives entre les chaînes du polymère et la surface des nanocharges GO / CRGO.

La diminution de la température de la transition vitreuse est due à la présence de nanofeuillets GO / CRGO, qui réduisent les liaisons hydrogènes entre les chaînes de la matrice PVA, et à la diminution du poids moléculaires de PVA [Bao 2011, Ver Meer 2010]. Ainsi, l'augmentation de la T_g pour 2wt% de GO/CRGO, peut être attribuée aux liaisons hydrogènes fortes entre les deux composants, entraînant le blocage du déplacement des chaînes de la matrice PVA [Liang 2009, Wang 2011, Yang 2010, Huang 2012]. La température de fusion des nanocomposites ne présente aucun changement par l'incorporation des nanocharges GO / CRGO. Ces résultats suggèrent que les nanocharges affectent largement les parties amorphes dans la matrice PVA mais n'ont aucun effet sur les régions cristallines [Morimune 2012].

Echantillons	T_g (°C)	T_f (°C)	T_{di} (°C)	T_{df} (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PVA	72	212	254	497	75	54
0.5% GO/PVA	69	210	273	482	69	49
1% GO/PVA	53	213	273.5	482	63.4	46
2% GO/PVA	85	213	273.7	474	63.3	45
0.5% CRGO/PVA	62	210	304	546	70.5	51
1% CRGO/PVA	58	212	308	473	58.5	42
2% CRGO/PVA	73	212	313	473	54.3	39

Tableau III. 3 : Valeurs déduites des analyses ATG et DSC du PVA et des nanocomposites à matrice PVA.

Il est également possible de mesurer la surface du pic, et la valeur de la chaleur latente de fusion du polymère, qui peut être convertie en enthalpie de fusion (ΔH_{fus}) en utilisant les équations (3) et (4). Le degré de cristallinité (X_c) a été calculé selon l'équation (5).

$$la\ chaleur\ latente = aire = \frac{Chaleur \times Température}{temps \times Masse} \quad (3)$$

$$\Delta H_{fus} (cris) = \frac{Aire}{V_{chau} (ref)} \quad (4)$$

$$X_c = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta H_0} \times 100 \quad (5)$$

L'enthalpie de fusion et le degré de cristallisation ont été réduits en augmentant la concentration de GO / CRGO. Ce résultat prouve que la réduction des liaisons hydrogènes dans les chaînes de PVA, est due à l'incorporation de GO / CRGO. En outre, les liaisons d'hydrogènes entre les deux composants ont été formées, en particulier avec les nanofeuillets GO. Par conséquent, la cristallisation des nanocomposites GO / PVA est élevée par rapport à celle de CRGO / PVA [Bao 2011]. Ceci est en bon accord avec nos résultats de DRX. La température de la transition vitreuse des nanocomposites GO/PVA est plus élevée par rapport à celle des nanocomposites CRGO / PVA. Cette différence peut être attribuée au nombre de liaisons hydrogènes construites entre la matrice PVA et les nanofeuillets GO / CRGO.

III.2.1.6. Propriétés mécaniques

Cette dispersion au niveau moléculaire des nanofeuillets GO dans la matrice PVA, et cette forte adhérence interfaciale due aux liaisons hydrogènes entre GO et PVA ; devraient avoir un effet significatif sur les propriétés mécaniques. Les courbes typiques contrainte-déformation pour les composites GO / PVA et CRGO / PVA avec différentes concentrations de GO/CRGO, sont données dans la Figure III.8, et les résultats sont résumés dans le Tableau III.4.

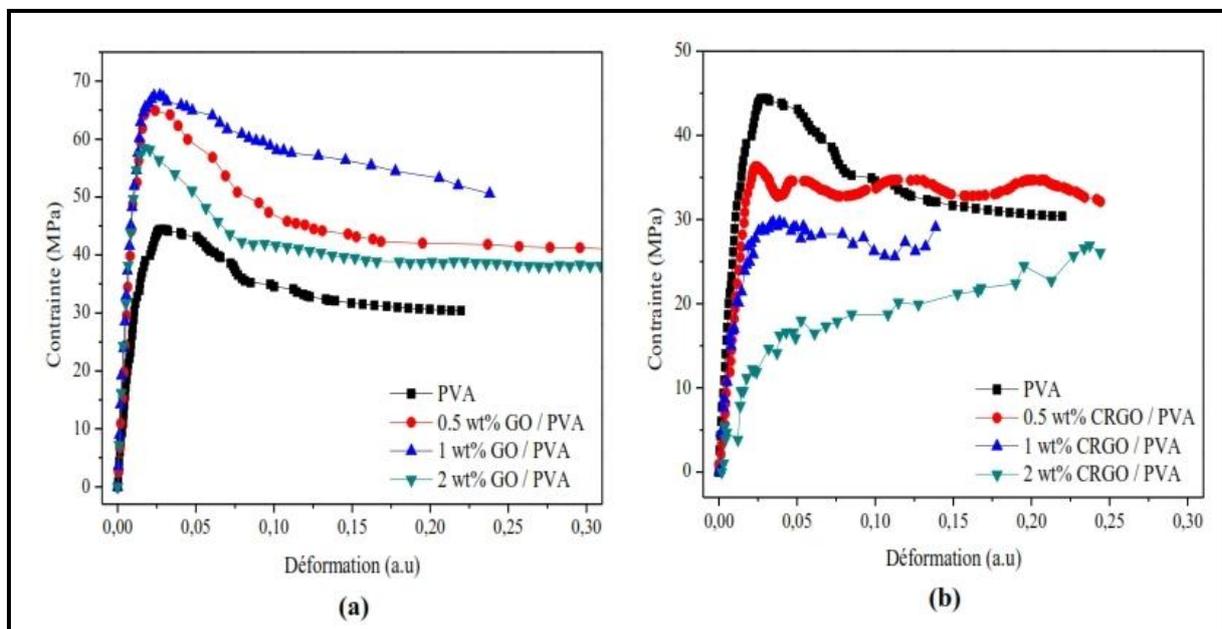


Figure III. 8 : Courbes de l'essai de traction pour les films nanocomposites à matrice PVA à différentes concentrations de a) GO et de b) CRGO.

Dans la Figure III.8, les données sont parfaitement pertinentes jusqu'à la valeur maximale de la contrainte de traction ; cependant au-dessus de cette valeur, le calcul des déformations est perturbé. Les résultats du Tableau III.4 correspondent à la moyenne et l'écart type de trois ou

quatre essais de traction. Les performances mécaniques des nanocomposites GO / PVA ont été significativement augmentées. Le module de Young (E) et la contrainte de traction (σ_y) ont été augmentés par l'incorporation de GO. Nous remarquons à 1wt% de GO, une augmentation du module de Young de 4.52 à 4.93 GPa (Figure III.9.a), et de la contrainte de traction de 53.7 à 66.8 MPa (Figure III.9.b). Les déformations longitudinales (ϵ_y) des nanocomposites ont également été légèrement augmentées (Figure III.9.c). Les propriétés mécaniques ont été améliorées, à cause de la forte interaction et de la dispersion homogène des nanocharges GO dans la matrice PVA. Lorsque la concentration critique est atteinte, entre 1 et 2 wt% GO, la distance entre deux feuilles devient si faible qu'elles peuvent être empilées facilement en raison de la force de Van der Waals. Par conséquent, avec l'excès du graphène, les micro-ruptures fragiles peuvent facilement se produire dans les nanocomposites, d'où la diminution de la valeur du module de Young (E).

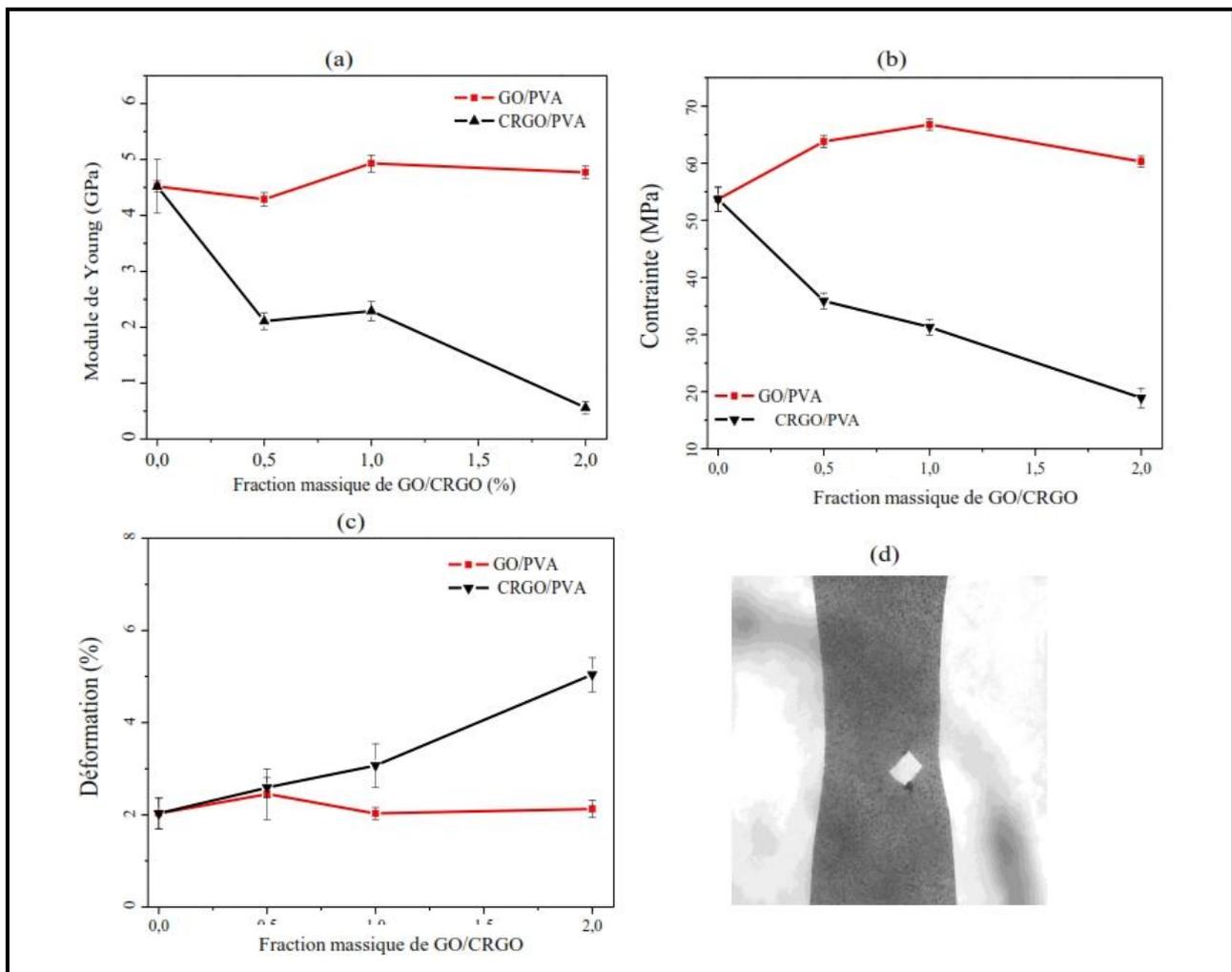


Figure III. 9 : Courbes a) du Module de Young, b) de la contrainte de traction, c) de la déformation, en fonction de la concentration des nanocharges GO/CRGO et d) image d'une microfissure d'une éprouvette de 2wt% GO/PVA

En outre, ces microfissures peuvent se propager causant une rupture totale de l'échantillon (Figure III.9.d). Pour une concentration de 2wt% GO, les feuilles de graphène exfoliées pourraient être bien dispersées dans la matrice polymère, conduisant à une amélioration significative des propriétés mécaniques. A noter que plus on augmente la concentration, plus l'agglomération de nanofeuillets augmente, d'où la diminution des propriétés mécaniques [Yang 2010].

D'autre part, la contrainte d'élasticité et le module de Young ont été considérablement diminués pour les composites à base de CRGO (Figure III.9 et Tableau III.4). En outre, la déformation n'a pas évolué comparativement à la matrice PVA. Les nanocomposites à 2wt% de CRGO montrent principalement un comportement plastique à faible module et sans seuil très prononcé (Figure III.8). Ces résultats pourraient être dus à une mauvaise dispersion des nanocharges CRGO dans la matrice PVA, et à la faible interaction entre les deux constituants.

Dans le cas des composites GO/PVA, par rapport à ceux de CRGO, les nanocharges GO possèdent de fortes liaisons hydrogènes, qui assurent une meilleure dispersion dans la matrice PVA, qui se traduit par une résistance mécanique plus élevée pour les nanocomposites GO/PVA [Bao 2011].

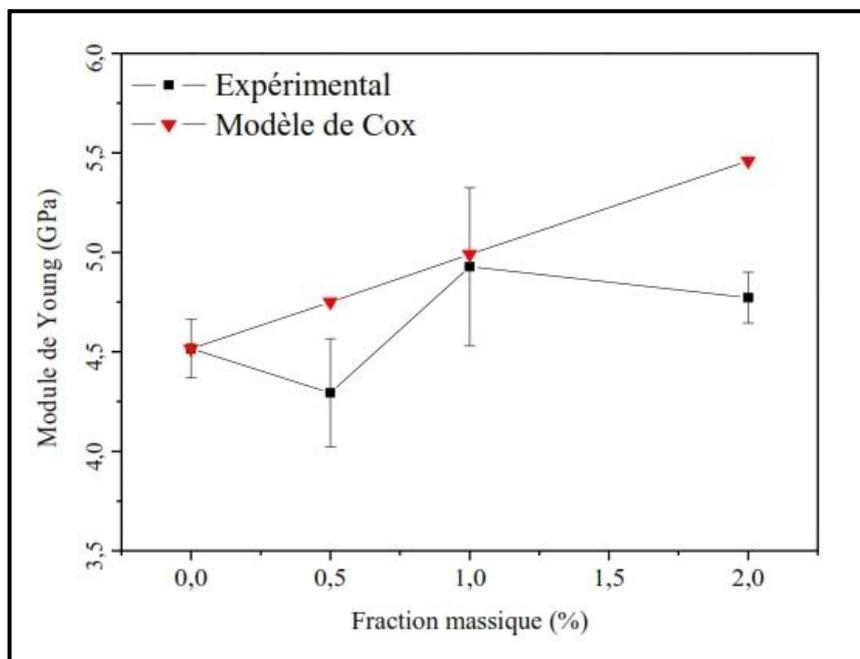


Figure III. 10 : Modules de Young des nanocomposites GO/PVA obtenus expérimentalement et par le modèle de Cox.

Le modèle de Cox [Cox 1952] a été utilisé pour estimer l'effet de renforcement des nanocharges dans les matériaux composites, et pour prédire le module de Young des

nanocomposites à remplissage renforcée. La densité des nanocharges GO et la matrice de PVA était 1.8 et 1.3 g/cm³, respectivement. Le modèle de Cox permet de prendre en compte le rapport d'aspect de la fibre (la continuité des deux modèles de Halpin-Tsai), tel que η est un facteur appliqué à la contribution de renfort dans la loi des mélanges classiques:

$$E_c = \eta \times E_g \times V_g + E_m \times (1 - V_g) \quad (6)$$

Avec E_g et E_m , les modules de Young des nanocharges et de la matrice du polymère. V_g , la fraction volumique des nanocharges dans les nanocomposites. Nous avons pris E_g égal à 207 GPa [Zhou 2011], η prend des valeurs différentes, et plus particulièrement pour des fibres réparties de façon aléatoire dans la matrice, nous avons pris $\eta = 1/3$ [Bendoudou 2014]. Les modules de Young ont été calculés en utilisant l'équation ci-dessus (6) et ont été représentés dans la Figure III.10. Un bon accord a été trouvé entre les données expérimentales obtenues pour les nanocomposites GO/PVA et les résultats théoriques de simulation pour des concentrations en dessous de 1wt% GO.

Echantillons	Module de Young (GPa)	Contrainte de traction (MPa)	Déformation (%)
PVA	4.52 (±0.48)	53.7 (±5.1)	2.03 (±0.33)
0.5% GO/PVA	4.29 (±0.73)	63.8 (±4.1)	2.45 (±0.95)
1% GO/PVA	4.93 (±0.98)	66.8 (±5.0)	2.03 (±0.03)
2% GO/PVA	4.77 (±0.28)	60.3 (±4.0)	2.13 (±0.19)
0.5% CRGO/PVA	2.11 (±0.25)	35.9 (±1.4)	2.59 (±1.22)
1% CRGO/PVA	2.29 (±0.47)	31.3 (±3.4)	3.07 (±0.70)
2% CRGO/PVA	0.56 (±0.11)	18.9(±3.7)	5.04 (±2.37)

Tableau III. 4 : Propriétés mécaniques obtenues par l'essai de traction pour les composites à matrice PVA

Par conséquent, la diminution de la cristallinité de la matrice PVA montrée dans le paragraphe précédent, ne réduit pas les propriétés mécaniques des films composites. L'amélioration des propriétés mécaniques peut être attribuée à la qualité de dispersion des feuilles de graphène dans la matrice polymère et à la présence ou l'absence de fortes interactions interfaciales entre les deux composants [Liang 2009].

III.2.1.7. Propriétés optiques

III.2.1.7.1. Absorption optique

La Figure III.11 présente les spectres ultraviolet-visible (UV-visible) de GO, de CRGO et de leurs nanocomposites à matrice PVA. Le spectre de GO possède un pic d'absorption à 237 nm déplacé à 270 nm après la réduction. Ce décalage vers le rouge est dû à la configuration

électronique du graphène après la réduction. Les pics d'absorption à 237 nm et à 313 nm peuvent être attribués aux transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$, correspondant aux groupes aromatiques C=C et C=O, respectivement. Le pic d'absorption à 270 nm est attribué aux transitions $n-\pi^*$ de liaisons C-O existants par l'exfoliation et par l'intercalation dans les feuilles du graphène. De plus, la disparition de l'épaulement à 313 nm après la réduction du GO, est probablement due à la restauration des groupes carboxyles au sein des feuilles de CRGO [Cuong 2014, Khenfouch 2014 (b)]. Le spectre de la matrice PVA possède un pic d'absorption à 189 nm correspondant aux structures $(\text{CH}=\text{CH})_2\text{-CO-}$ et $(\text{CH}=\text{CH})\text{-CO-}$, avec un épaulement à 211 nm attribué à la structure $(\text{CH}=\text{CH})_4\text{-CO-}$ [Sabara 2011]. Ce spectre montre des bandes d'absorption UV, et par conséquent, les films PVA sont transparents.

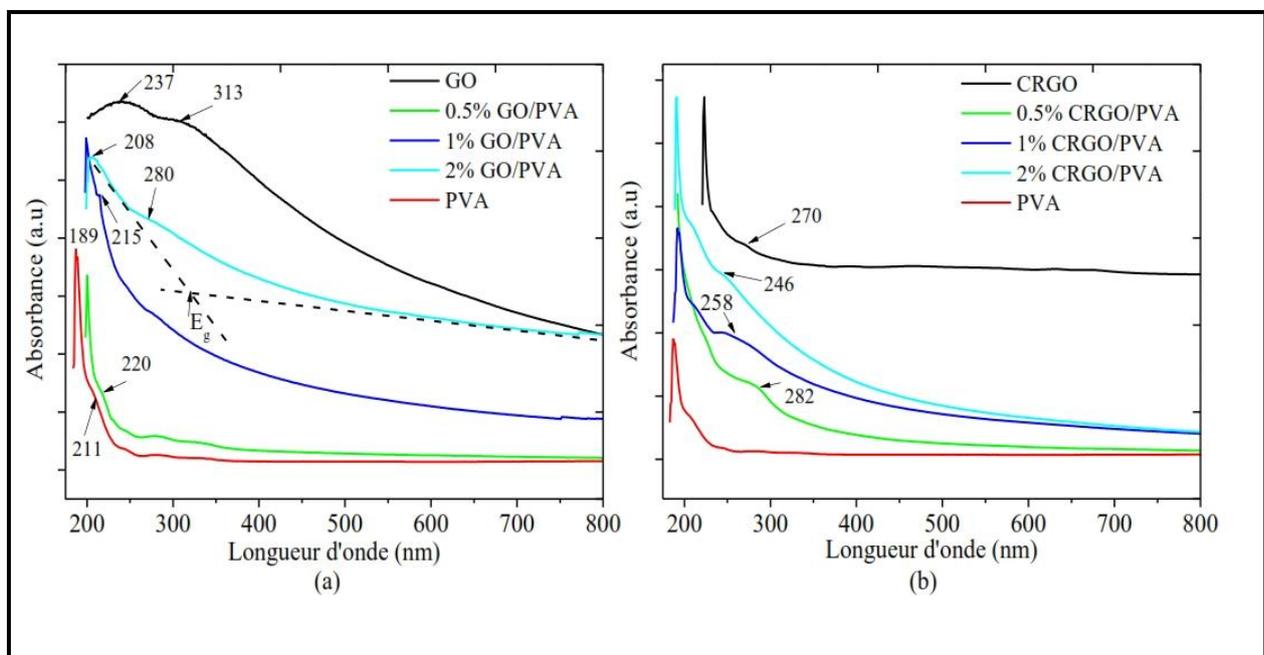


Figure III. 11 : Spectres UV-Visible des films composites GO/PVA et CRGO/PVA.

Les pics d'absorption sont décalés vers le bleu après interaction avec la matrice PVA. Le pic à 237 nm est décalé vers 220, 215 et 208 nm pour 0.5, 1 et 2wt% GO / PVA, respectivement, tandis que le pic à 313 nm est décalé vers 280 nm dans tous les cas. En outre, le pic de CRGO à 270 nm est déplacé vers 258 nm et 246 nm pour 1 et 2wt% CRGO / PVA, respectivement. Ces déplacements vers le bleu, peuvent être attribués à la diminution de la planéité des nanofeuillets due aux liaisons hydrogènes produites entre les groupes oxygénés des nanocharges et les groupes hydroxyles de la matrice PVA.

	PVA	GO/PVA			CRGO/PVA		
		0.5wt%	1wt%	2wt%	0.5wt%	1wt%	2wt%
Energie de Gap E_g (eV)	5.46	5.30	4.36	3.87	5.32	4.42	4.10

Tableau III. 5 : Energie de Gap des composites à différentes concentrations de GO et de CRGO

La largeur de la bande interdite peut être déterminée par la tangente au front d'absorption et cette largeur est fortement dépendante de la longueur de la conjugaison. En fait, lorsque la concentration du graphène augmente, l'extension du système conjugué et la diminution des énergies du gap ont été observées (Tableau III.5). Nous avons calculé les énergies du gap en utilisant l'équation suivante :

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_g} \quad (7)$$

III.2.1.7.2. Photoluminescence (PL)

Les Figures III.12 et III.13 présentent les spectres PL des films de PVA et des composites à matrice PVA, enregistrés sur la gamme 400 à 900 nm pour différentes concentrations, à pH = 7 avec une longueur d'onde d'excitation de 420 nm. Une large émission bleu verte de PVA a été observée à 497 nm et deux pics à 619 et à 683 nm peuvent être attribués aux transitions électroniques $n-\pi^*$ de sp^2 (O) dans les groupes OH [Ram 2004]. La fluorescence de GO a été observée aux longueurs d'onde 464, 628 et 703 nm.

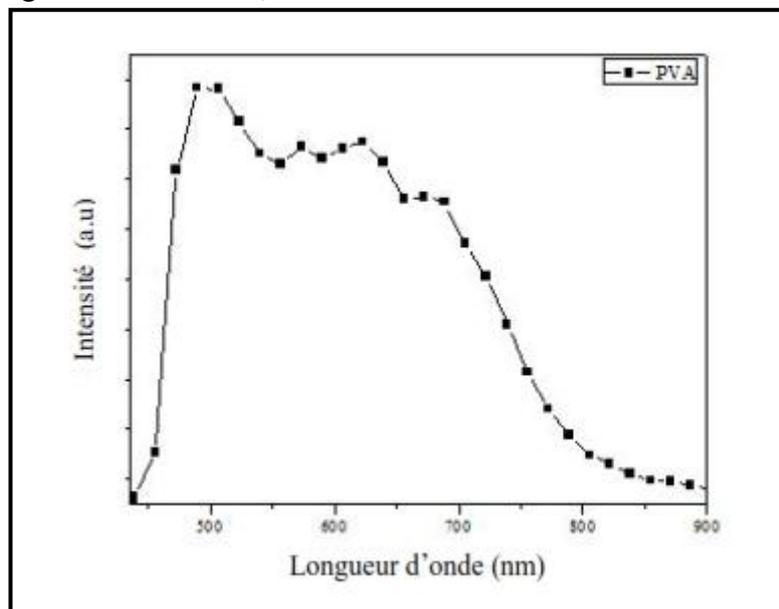


Figure III. 12 : Spectre PL de la matrice polymère PVA.

La photoluminescence de GO provient de la recombinaison radiative électron-trou entre la bande de conduction (CB) et les proximités des états électroniques localisés de la bande de valence (VB). En tenant compte de la structure atomique de GO, son émission est due

principalement aux transitions électroniques entre la région de carbone non oxydé (-C = C-) et entre cette dernière et la région des atomes de carbone oxydés (CO, C = O et O = C- OH) [Rani 2013, Tang 2014]. Le faible pic à 464 nm a été attribué à la recombinaison radiative électron-trou dans les orbitales sp^2 correspondant aux groupes (-C=C-). Ainsi, les émissions rouges observées à 628 nm et à 703 nm correspondent aux groupes fonctionnels oxygénés (CO, C = O et O = C- OH). Cependant, les orbitales sp^2 de GO ne sont pas nombreux par rapport aux orbitales sp^3 correspondant aux groupes oxygénés qui peuvent créer une grande large bande d'émission [Cuong 2010].

Toutefois, le traitement par réduction chimique réduit l'émission en raison de la diminution des groupes oxygénés. Les pics de l'émission des films composites à base de CRGO ont été décalés vers le bleu après la réduction par l'hydrazine. Les groupes OH dominant après la réduction chimique de GO qui favorise une fluorescence bleue [Cushing 2014]. En outre, la réduction de GO favorise la formation des orbitales sp^2 et conduit à la création de nombreuses petites orbitales sp^2 nouvellement formées. La recombinaison radiative électron-trou de ces états sp^2 produit une fluorescence bleue [Cuong 2010, Chien 2012]. Les bandes d'émission des nanocomposites CRGO/PVA ont été décalées vers 459, 623 et 688 nm après la réduction. L'intensité PL des nanocomposites à base de GO/CRGO augmente considérablement avec l'ajout de la matrice PVA. Cette amélioration de la fluorescence peut être attribuée à la fonctionnalisation de la surface GO / CRGO, par des liaisons hydrogènes produites entre les groupes fonctionnels oxygénés du graphène et les chaînes hydroxyles de la matrice PVA. La diminution de la planéité de la surface des nanocharges à cause de ces liaisons hydrogènes produites, entraîne l'amélioration de l'efficacité d'émission du graphène fonctionnalisé. Une émission importante sur une large gamme « bleue-verte-rouge » a été observée à des concentrations plus faibles que 2wt% GO / CRGO.

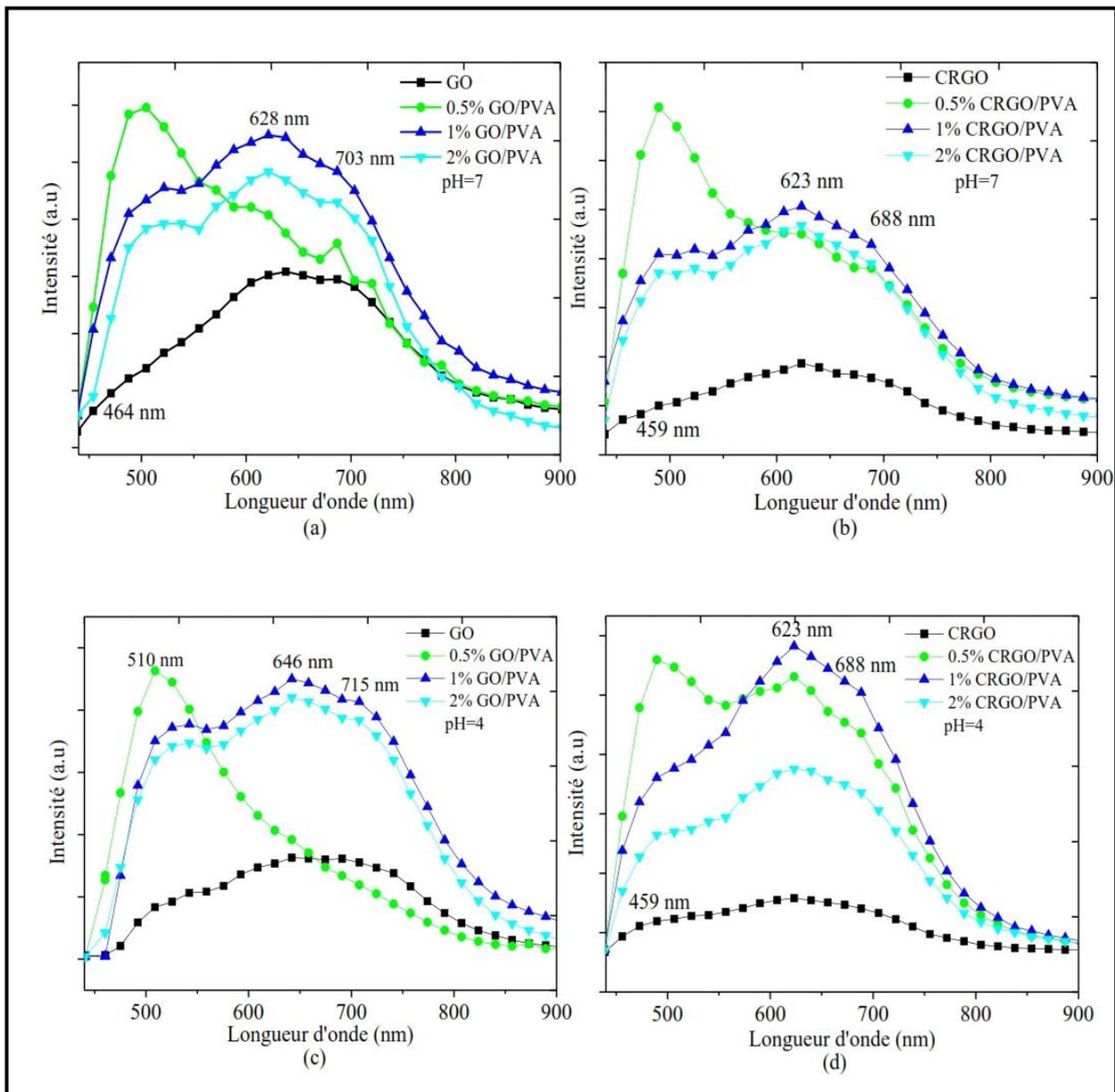


Figure III. 13 : Spectres PL des films composites à pH=7 a) GO/PVA, b) CRGO/PVA et à pH=4 c)GO/PVA, d) CRGO/PVA

Les spectres des nanocomposites GO/PVA à pH=4 présentent de larges bandes à 510, à 646 et à 715nm. Une augmentation monotone et un décalage de l'émission vers le rouge, ont été observés pour les composites GO/PVA. L'origine de la fluorescence observée est due aux quasi-molécules fluorophores formées par le couplage électronique des groupes COOH avec des atomes de carbone du graphène. Ces quasi-molécules fluorophores sont semblables à des composés aromatiques polycycliques. Au-dessous de pH=8, dans des travaux antérieurs, la protonation à l'état excité de (G-COO⁻) à (G-COOH), qui contribue à une large émission décalée vers le rouge, a été montrée [Cushing 2014, Galande 2011]. Nos résultats montrent que l'émission des nanocomposites CRGO/PVA, illustrée dans la Figure III.13.d, peut être attribuée à l'élimination des groupes carboxyles (aucun changement au niveau des pics

d'émission) et à la domination des groupes polaires OH (une augmentation de l'émission) après la réduction et à pH=4. En outre, un quenching de PL a été atteint pour les composites à base de CRGO à des concentrations inférieures à celles de GO, suggérant un transfert efficace de charge/énergie. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par la diffusion Raman.

III.2.2. Caractérisation des nanocomposites à matrice PVA par la réduction in-situ.

Dans cette partie, nous avons préparé des nanocomposites GO/PVA, effectué une réduction chimique et thermique in-situ, et procédé à une comparaison avec les nanotubes de carbone dispersés dans la matrice PVA. Les propriétés optiques et électriques de ces nanocomposites ont été présentées dans les paragraphes suivants. Nous avons utilisé par la suite une matrice PVA d'une masse moléculaire de 45000g/mol.

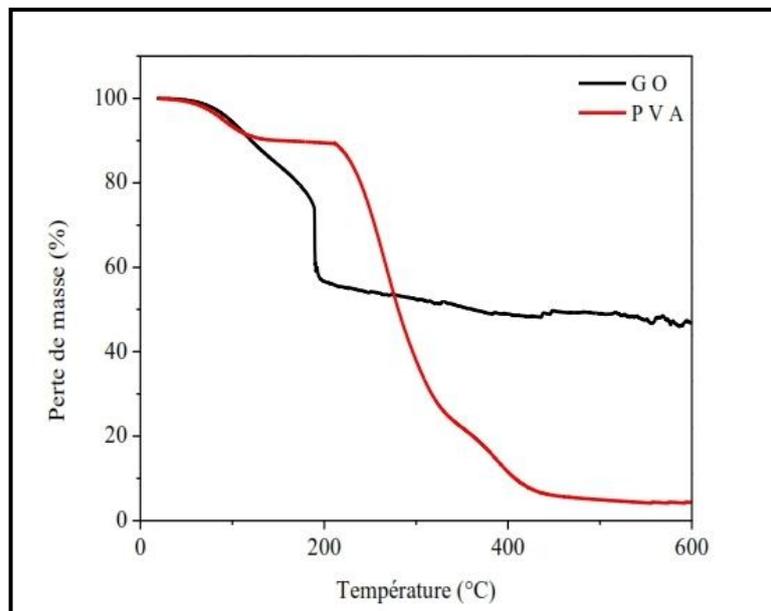


Figure III. 14 : Thermogrammes d'ATG de GO et de PVA

La Figure III.14 présente une analyse thermogravimétrique (ATG) de notre poudre GO et de la matrice PVA. Les résultats d'ATG montrent que les feuilles GO perdent de la masse à partir de 60 °C à cause de la présence de l'eau entre les couches de GO. La principale perte de masse se produit à 150-200 °C, en raison de la pyrolyse des groupes oxygénés, alors que la perte régulière observée pour des températures supérieures à 200 °C, est due à la libération des groupes oxygénés les plus stables. En outre, la température de la décomposition de PVA est de 212 °C, de sorte que, la température de la réduction thermique in-situ pour les nanocomposites GO / PVA sera par la suite de 200 °C.

III.2.2.1. Propriétés morphologiques

Les images MEB de la surface des films composites TRGO/PVA et MWCNT/PVA sont présentées dans la Figure III.15. Les défauts structurels causés par la perte de CO₂ ont été remarqués. Les feuilles de TRGO sont très froissées et pliées, comme montrées sur la Figure III.15.(a,b). L'exfoliation de GO à l'intérieur de la matrice PVA se produit lorsque la pression est générée par le gaz (CO₂), qui peut être émis par la décomposition des groupes hydroxyles et époxydes de GO à 200 °C.

Dans la Figure III.15.c, les images MEB révèlent clairement l'agrégation des domaines nanocristallins de MWNCT. Les Figures III.15.(b,d) présentent les images agrandies des composites à base de TRGO et de MWCNT. Nous pouvons constater que les GO thermiquement réduits, sont distribués au sein de la matrice PVA et forment un réseau conducteur, tandis que l'agrégation peut être observée pour les composites de MWCNT.

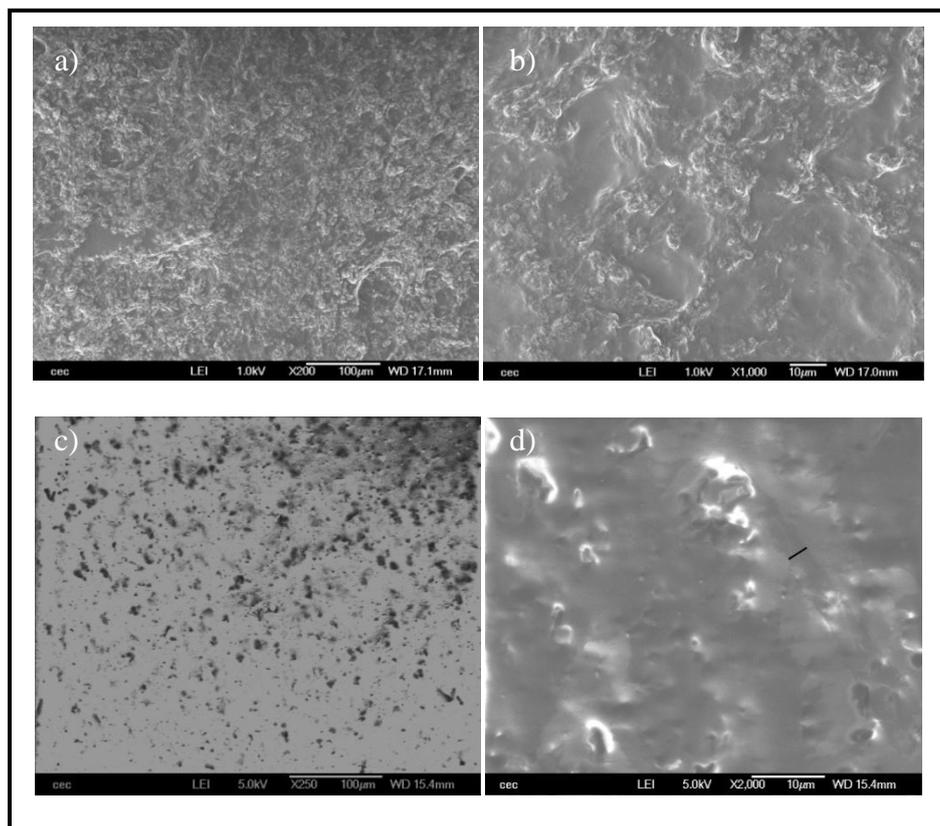


Figure III. 15 : Images MEB de la surface des composites TRGO / PVA (a, b) et MWNCT / PVA (c, d), (b) et (d) sont des images agrandies de ces composites.

III.2.2.2. Absorption optique

La Figure III.16 (a, b, c) montre les spectres UV-Visible de GO, de CRGO et de TRGO à 0.7, à 1 et à 1.6 wt% de ces nanocharges dans la matrice PVA. Le spectre de GO possède un pic d'absorption à 226 nm décalé vers 270 nm et 293 nm pour les nanoparticules CRGO et TRGO, respectivement. Ce décalage vers le rouge, peut être attribué à la restauration de la configuration électronique des feuilles du graphène [Cuong 2010]. Les pics d'absorption à 226 nm et à 300 nm, ont été attribués aux transitions électroniques $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ des liaisons C-C et C=O, respectivement. La disparition de l'épaule à 300 nm après la réduction de GO, est due à la diminution de la concentration des groupes carboxyles dans les composites de CRGO et de TRGO [Cuong 2010, Shang 2012, Kundu 2012]. Les pics d'absorption ont été décalés vers le bleu après l'ajout de PVA. Cependant, pour les composites à base de CRGO et de TRGO, les pics d'absorption à 270 et à 293 nm ont été décalés vers 258 et 278 nm, respectivement. Ce déplacement peut être expliqué par la diminution de la planéité des nanocharges, due aux interactions d'interface entre le graphène et la matrice polymère par les liaisons hydrogènes [Kundu 2012].

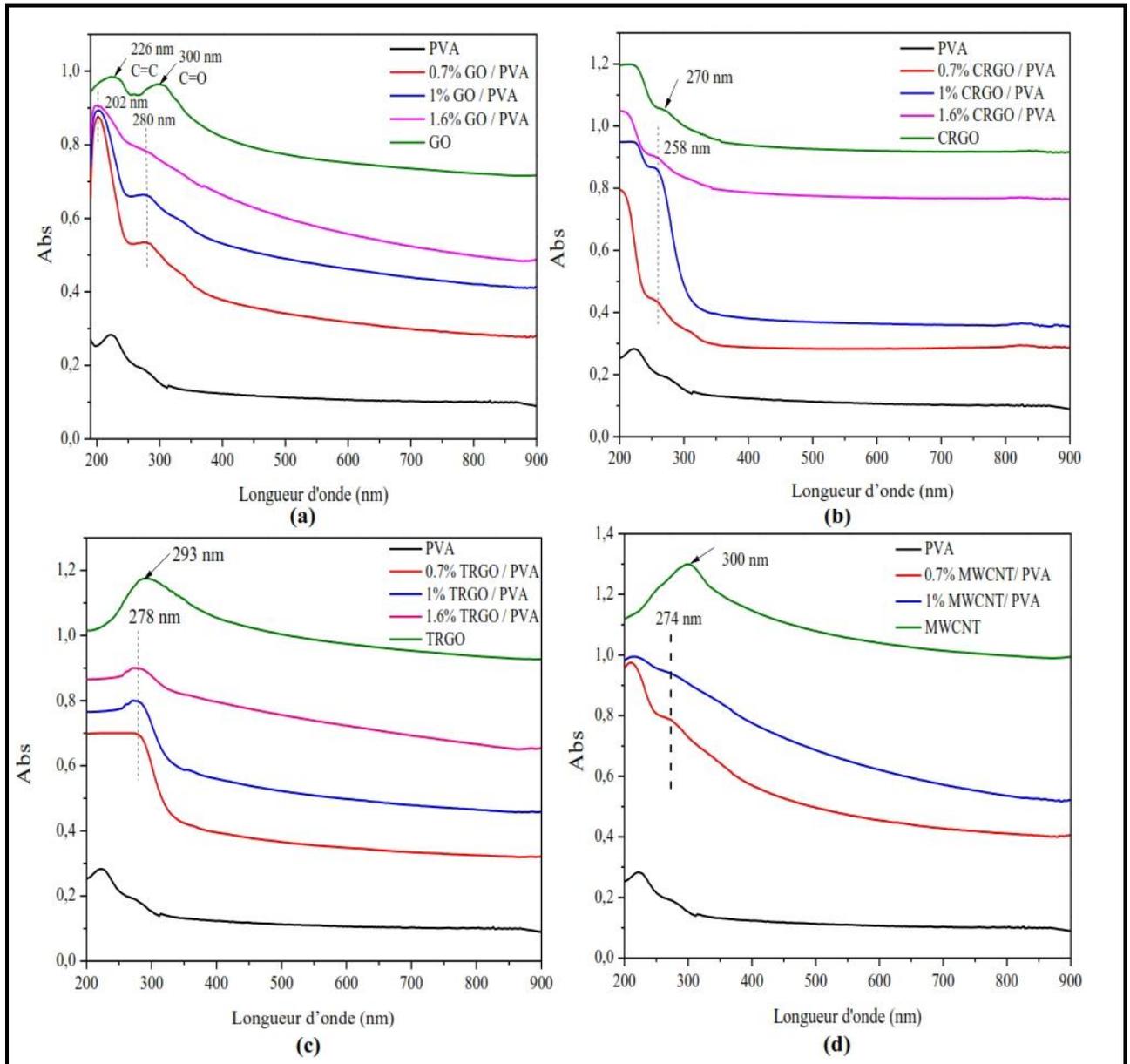


Figure III. 16: Absorption optique des composites (a) GO / PVA (b) CRGO / PVA (c) TRGO / PVA et (d) MWNCT / PVA.

Nous remarquons que les résultats obtenus par l'absorption pour les composites réduits chimiquement in-situ, sont les mêmes que ceux obtenus pour les composites GO/PVA et CRGO/PVA présentés dans le paragraphe III.2.1.7.1. Par contre, avec la réduction thermique, l'absorption se décale vers le rouge. Nous avons procédé à une comparaison avec les spectres des composites MWNCT/PVA.

Les spectres d'absorption de MWNCT/PVA sont présentés dans la Figure III.16.d. Le spectre de MWNCT possède un large pic d'absorption à 300 nm correspondant aux transitions électroniques $\pi-\pi^*$. Les nanotubes de carbone présentent différentes excitations collectives d'électrons appelées π -plasmons, qui se trouvent à des énergies beaucoup plus élevées. Il y a

une phase de mouvement de la densité de charge et une accumulation de ces derniers à la surface ; par conséquent, la répartition des charges à la surface des nanotubes de carbone oscille autour de la position d'équilibre. La résonance plasmonique correspond à une forte augmentation de l'absorption à la fréquence de la résonance [Diouri 2013].

Une large absorbance de MWCNT/PVA à longueur d'onde inférieure à celle des nanocharges MWCNT, est due à l'absorption du polymère dans les hautes énergies. De plus, l'absorbance des nanocomposites évolue avec l'augmentation de la concentration de MWCNT dans la matrice ; et cela est due aux nombres importants d'électrons dans le composite [Habeeb 2013].

III.2.2.3. Photoluminescence

La Figure III.17 représente les spectres PL des nanocomposites avec différentes concentrations de nanocharges à base de graphène excités à une longueur d'onde de 325 nm sur une gamme de 350 nm à 900 nm. Le spectre PL de GO présente deux larges pics visibles à 508 et 576 nm, dus aux recombinaisons électrons-trous de la bande de conduction (CB) à la bande de valence (VB). La réduction chimique conduit à un décalage du pic de 576 nm à 564 nm avec une diminution progressive de son intensité. On note également un déplacement du pic de 508 nm à 463 nm avec une augmentation de l'intensité d'émission. Cependant, la bande d'émission de TRGO à 445 nm, est décalée vers le bleu par rapport à celle de GO et de CRGO. La gamme d'émission de GO peut être étalée du jaune-rouge au bleu après la réduction thermique et chimique. La réduction de GO favorise habituellement les orbitales sp^2 et conduit à la création de petits orbitales sp^2 nouvellement formées. Le taux de ces derniers améliore l'émission bleue [Cuong 2010, Chien 2012].

Comme déjà remarqué pour les composites à base de graphène présentés dans le paragraphe III.2.1.7.2., l'intensité PL augmente considérablement avec l'ajout de PVA. L'amélioration de la fluorescence peut être attribuée à la passivation de la surface des nanocharges, en raison des liaisons hydrogènes produites entre les différents groupes oxygénés des nanocharges et les chaînes hydroxyles de la matrice PVA. A partir de 1wt%, une extinction significative de fluorescence a été observée pour tous les composites. Nous remarquons également que l'émission est décalée vers le rouge pour les composites préparés par mélange en solution et étudiés dans le paragraphe III.2.1.7.2 par rapport à ces composites excités à 325 nm. Le phénomène de la résonance est le responsable de cet effet « Red-edge effect » qui rend la fluorescence dépendante de l'onde d'excitation [Cushing 2014].

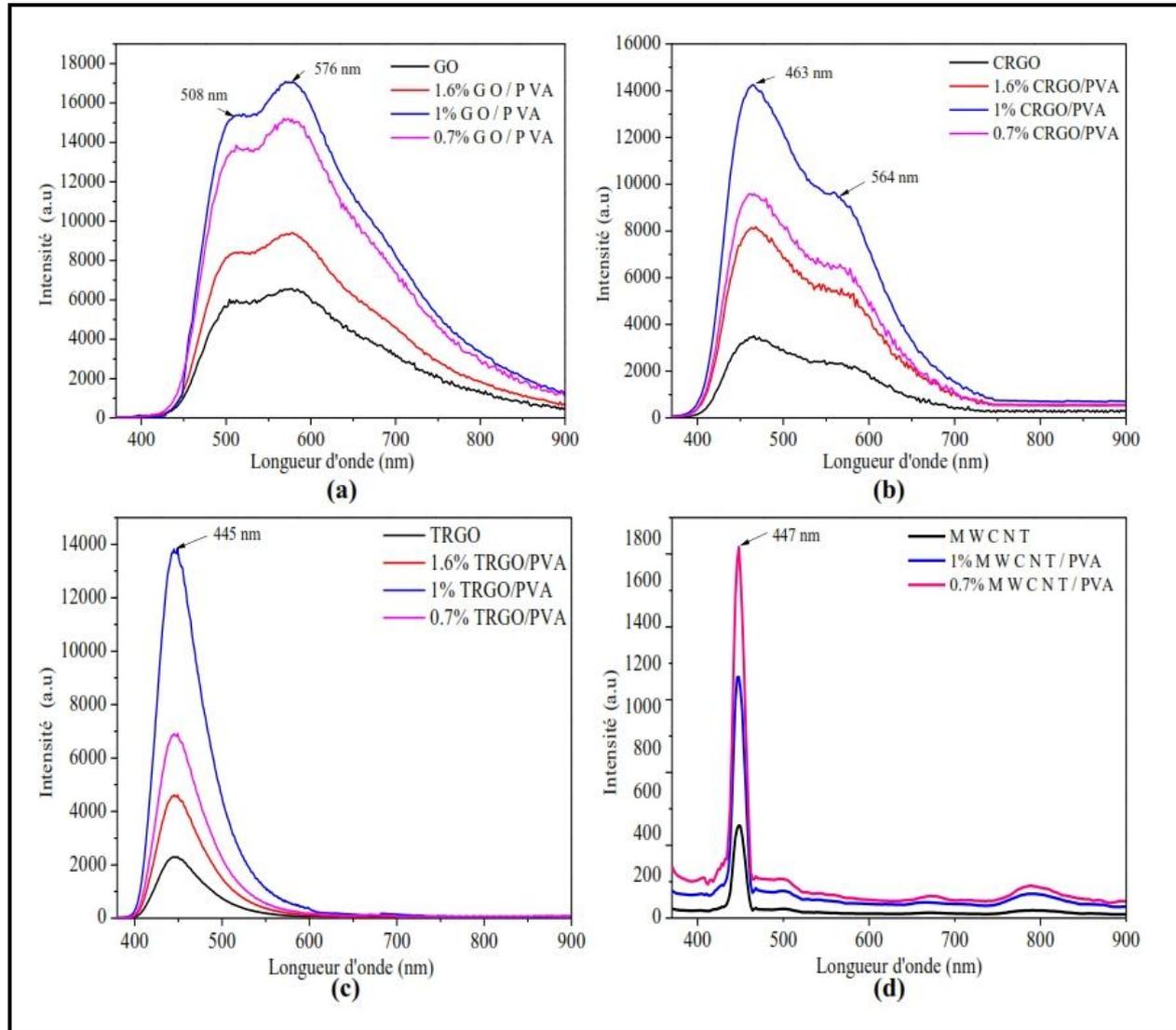


Figure III. 17 : Spectres PL des composites à base de (a) GO, (b) CRGO, (c) TRGO et (d) MWCNT avec la matrice PVA excités à 325 nm.

Le spectre PL pour les composites de MWCNT présente une bande structurée à 447 nm correspondant aux transitions électroniques $\pi-\pi^*$ dans les états excités qui forment le spectre PL (Figure III.17.d). Par conséquent, la recombinaison électron-trou dans ces états sp^2 présente une fluorescence bleue avec une largeur de bande plus étroite, contrairement aux spectres de PL des composites à base de dérivés de graphène [Hong 2006]. La présence de ce pic à 447 nm explique la nature semi-conductrice des nanotubes de carbone. Les nanocomposites MWCNT/PVA présentent une fluorescence améliorée à 0.7 wt% de MWCNT. Et au-delà de cette concentration, on note une chute de la fluorescence.

III.2.2.4. Conductivité électrique

III.2.2.4.1. Conductivité électrique des films GO, CRGO, TRGO et MWCNT

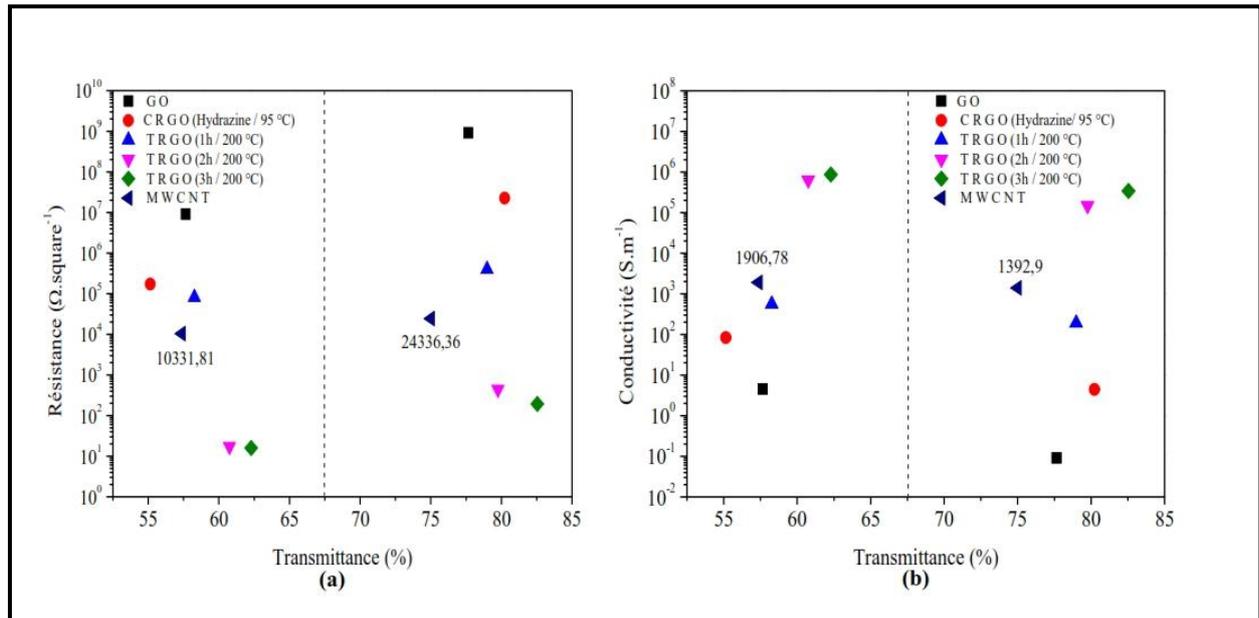


Figure III. 18: Comparaison des propriétés électriques des films MWCNT et GO en fonction de la transmission avant et après les différents traitements de réduction. (a) Résistance, (b) Conductivité des films en fonction de la transmission.

La Figure III.18 présente la conductivité électrique des films GO, CRGO réduits par l'hydrazine, TRGO réduits pour 1, 2 et 3 heures de recuit et MWCNT en fonction de la transmission à 550 nm. Les mesures de la conductivité électrique à la température ambiante ont été réalisées par la technique de quatre pointes.

La Figures III.18.a, montre que la résistance de GO est élevée due à sa structure conductrice détruite à cause de ses défauts de conjugaison et de son réseau perturbé par l'oxygénation [Becerril 2008]. La conductivité augmente (Figure III.18.b) avec la réduction chimique et thermique, et ceci peut être attribué à la réduction de GO qui mène à la formation d'un réseau conducteur. Au contraire, le GO chimiquement réduit présente une faible conductivité par rapport au GO thermiquement réduit. L'hydrate d'hydrazine empêche le chevauchement entre les feuilles CRGO [Wang 2013], ce qui augmente la résistance de contact. Ainsi, la réduction thermique maintient la faible résistance de contact entre les couches intermédiaires de TRGO. En outre, la réduction thermique pour 3 heures, a présenté une meilleure conductivité de 8675 S/cm.

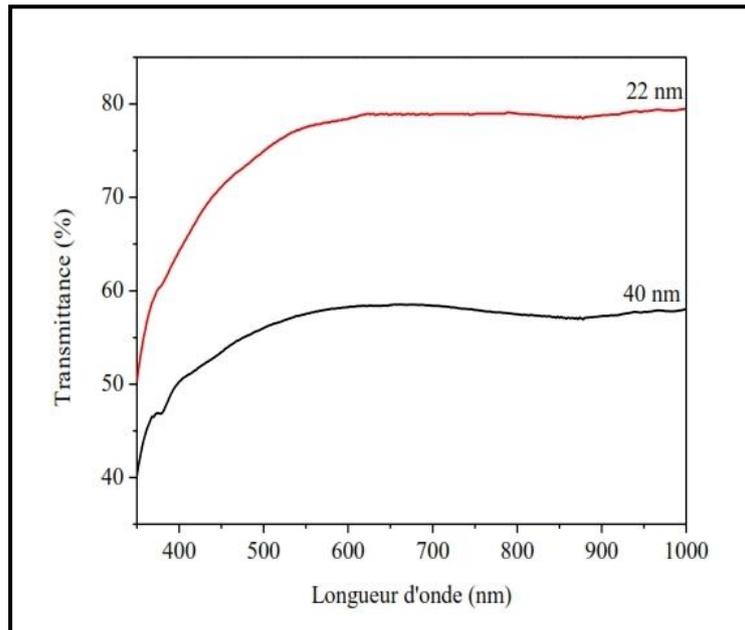


Figure III. 19 : Spectres de transmission optique des films de GO.

La Figure III.19 montre que les films GO ont un profil de transmission optique plat dans la région visible et proche de l'infrarouge, ce qui rend ces films intéressants pour la fabrication des cellules solaires et des applications optiques.

III.2.2.4.2. Conductivité électrique des nanocomposites à matrice PVA.

La Figure III.20.a représente la conductivité électrique en fonction des fractions massiques de CRGO et de TRGO pour les composites à matrice PVA. Les solutions GO/PVA ont été réduites par la réduction thermique in-situ à 200 °C pendant 30 min. La conductivité augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration. La conductivité électrique des nanocomposites TRGO/PVA de $4.88 \cdot 10^{-5}$ S/m à 0.5 wt% de TRGO, est supérieure à celle de CRGO/PVA à la même concentration. De plus, la conductivité électrique de TRGO/PVA augmente jusqu'à $1.5 \cdot 10^{-3}$ S/m à 1.6wt%. Cela indique que les feuilles TRGO pourraient améliorer plus efficacement la conductivité électrique des nanocomposites que celles de CRGO, et cela est dû à l'utilisation d'hydrazine qui augmente la résistance entre les feuilles du graphène [Wang 2013].

Le seuil de percolation (ϕ_c) est la teneur critique au-dessus duquel un réseau connecté est formé pour le transport des électrons à travers la matrice. On peut voir que les deux matériaux composites ont un comportement de percolation. Le seuil de percolation (ϕ_c) du composite

TRGO/PVA est d'environ 0.35 vol% (0.48 wt%). La valeur est beaucoup plus faible que celle du composite CRGO/PVA, qui vaut 0.57 vol% (0.8 wt%).

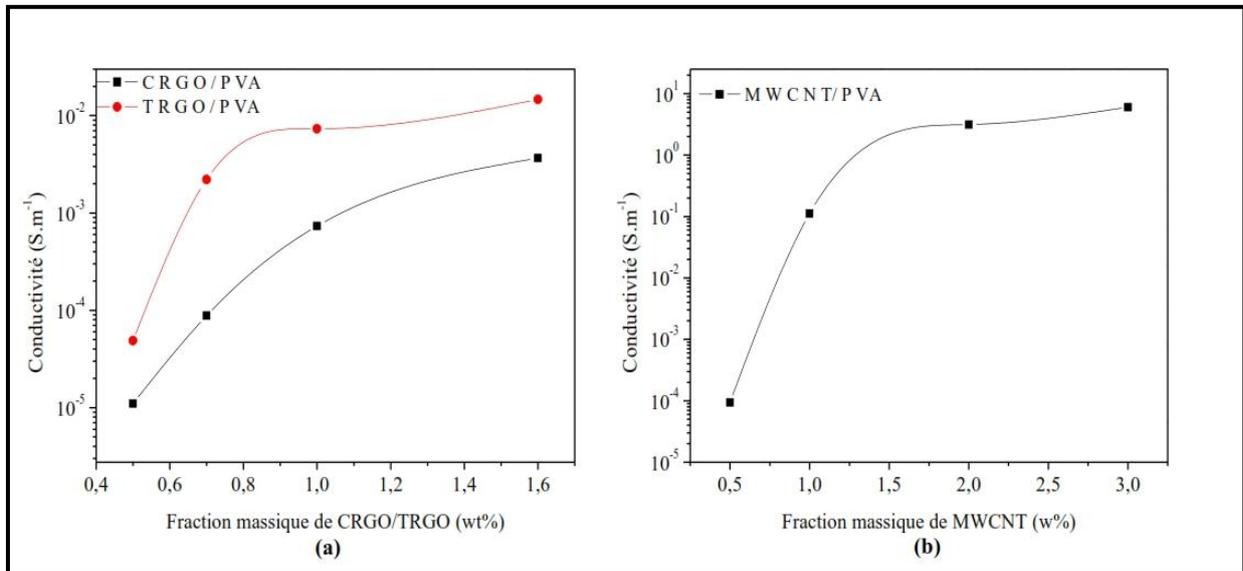


Figure III. 20: Conductivité électrique en fonction de la concentration des nanocharges pour les composites (a) CRGO / PVA et TRGO / PVA, (b) MWCNT / PVA.

A titre exemple, le seuil de percolation a été signalé entre 0.198 wt% et 0.27 wt% pour les composites GO/PVA, réduits thermiquement à 200°C [Zhou 2013], et entre 0.3 et 0.5 wt% pour les composites GO/PVA réduits par l'hydrosulfate de sodium [Zhou 2011], et enfin, entre 0.5 et 1 wt% pour les composites GO/PVA réduits par le 2-propanol [Salavagone 2009].

Le faible seuil de percolation obtenu pour nos composites TRGO/PVA, est dû à la distribution de TRGO qui peut efficacement augmenter la formation des réseaux conducteurs à faible teneur de charge. Par contre, une orientation aléatoire des nanocharges MWCNT dans la matrice PVA a été observée ; par conséquent, le seuil de percolation des composites MWCNT/PVA est de 0.43 vol% (0.7wt%), qui est supérieur à celui des composites TRGO/PVA. L'utilisation du SDS peut empêcher le transfert de charges entre les NTC et la matrice PVA, ainsi l'utilisation de l'ultrasonication peut diminuer la longueur des NTC, ce qui mène à l'augmentation du seuil de percolation des composites MWCNT/PVA.

Une recherche précédente a montré que le graphène a une tendance à transporter les charges électriques (augmentation de la conductivité électrique) si les feuilles sont parallèles à la surface du film [Yang 2010], au lieu d'être dans des directions perpendiculaires. Les groupes fonctionnels oxygénés dans les nanoparticules GO, mènent à une bonne dispersion dans la matrice PVA, tandis que les nanotubes de carbone sont difficiles à être uniformément dispersés dans la matrice polymère par la dispersion mécanique. Le processus

d'oxydoréduction est une méthode efficace pour améliorer la dispersion des feuilles de graphène dans de nombreuses matrices polymères et pour supprimer ces groupes polaires afin de restaurer et améliorer la conductivité électrique dans les composites.

En fait, les études précédentes ont montré, en général, que les matériaux composites préparés par les nanotubes de carbone et la matrice PVA ont différents seuils de percolation dans la gamme variante de 0.05 à 10 wt% de NTC [Shaffer 1999]. Cette différence peut être expliquée par la nature des nanotubes (rapport d'aspect) et par le traitement chimique utilisé pour fonctionnaliser les NTC. La longueur et le degré de dispersion de NTC peuvent quantifier la conductivité électrique d'un composite NTC-polymère. En effet, plus les nanotubes sont longs, plus ils sont susceptibles de former un réseau enchevêtré en reliant deux réseaux [Bai 2003]. Garboczi a montré que les seuils de percolation pour les composites à base de charges quasi-cylindriques sont donnés par [Garboczi 1995]:

$$\varphi_c = 0.6 \times \frac{d}{l} \quad (8)$$

Avec d et l , le diamètre et la longueur de MWCNT, respectivement. Ces valeurs égales à $d = 9.5 \text{ nm}$ et à $l = 1.5 \text{ }\mu\text{m}$. Le calcul du seuil de percolation à partir de l'équation (8) donne 0.38 vol% (0.61wt%) pour les nanotubes. Ce résultat théorique est en bon accord avec le résultat expérimental.

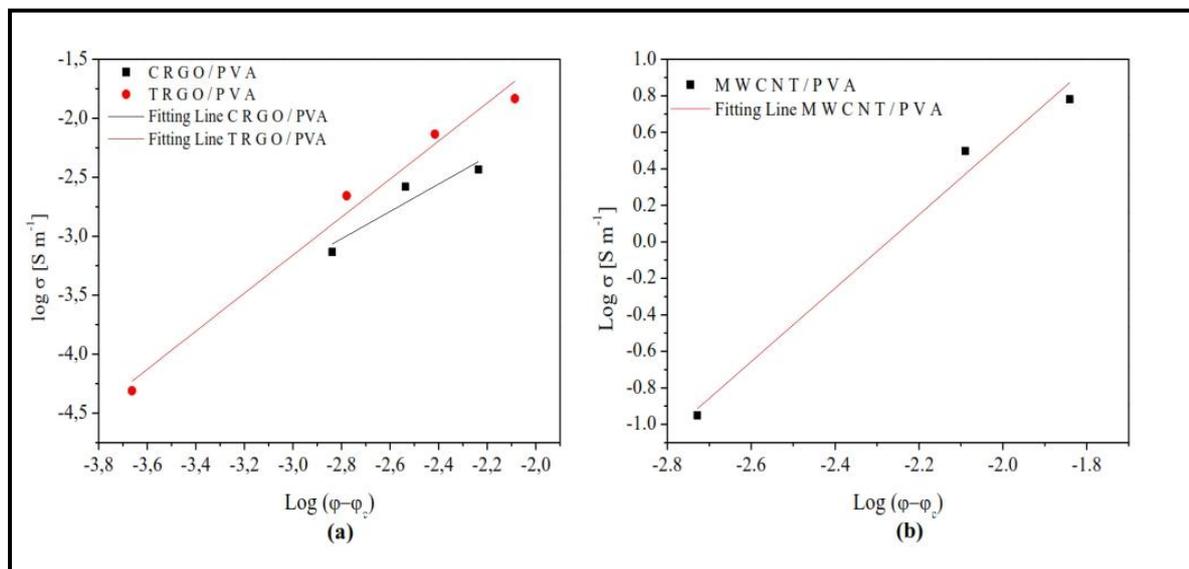


Figure III. 21: Double logarithmique de la conductivité électrique en fonction de $(\varphi-\varphi_c)$ pour les composites (a) CRGO / PVA et TRGO / PVA (b) MWCNT / PVA

La construction du réseau conducteur dans les composites a été analysée en fonction du seuil de percolation par la loi de puissance suivante [Kovacs 2007]:

$$\sigma \propto \sigma_0 \times (\varphi - \varphi_c)^t \quad (9)$$

Avec φ et φ_c , les fractions volumiques de nanocharges et de la percolation, respectivement. σ et σ_0 , les conductivités électriques du composite et de la nanocharge, respectivement. t l'exposant critique universel qui dépend de la dimension du réseau conducteur avec 1.6 à 2 pour un réseau de trois dimensions, et avec 1 à 1.3 pour un système de deux dimensions [Gao 2008, Stauffer 1994].

Les données de conductivité ont été ajustées par l'équation (9) pour les composites à base de CRGO, de TRGO et de MWCNT dans la Figure III.21 (a, b). Les valeurs du seuil de percolation φ_c , l'exposant critique t et la conductivité σ_0 sont présentés dans le Tableau III.6.

Les résultats révèlent un exposant critique t de 2.0, de 1.45 et de 1.15 pour les composites de MWCNT, de TRGO et de CRGO, respectivement. Les trois composites peuvent avoir des mécanismes de conduction électrique. Le composite MWCNT/PVA représente un système conducteur tridimensionnel, tandis que les composites TRGO et CRGO présentent un système conducteur bidimensionnel.

En se servant de l'équation (9), nous pouvons extraire les valeurs de σ_0 . Ce paramètre donne une mesure approximative de la conductivité du nanocharge utilisé. Toutefois, il ne doit pas être confondu avec la conductivité des nanoparticules conductrices individuelles (σ_f). En effet, dans de nombreux systèmes composites à base de polymère, les nanocharges se revêtent par une mince couche de polymère. Ce revêtement entraîne la présence des barrières entre les charges très résistives [Hernandez 2008]. En fait, les valeurs de σ_0 extraites de l'équation (9) en utilisant les données de la Figure III.21. (a, b) pour les composites de CRGO, de TRGO et de MWCNT, sont $10^{0.224}$ S/m (1.67 S/m), $10^{1.31}$ S/m (20.41 S/m) et $10^{1.57}$ S/m (37.15 S/m), respectivement.

Paramètres de percolation	de	CRGO/PVA (hydrazine+95°C)	TRGO/PVA (200°C/30 min)	MWCNT/PVA
φ_c		0.57 vol%	0.35 vol%	0.47 vol%
t		1.15	1.45	2.0
σ_0		1.67 S/m	20.41 S/m	37.15 S/m
σ_f à 50% Transmission		83.38 S/m	250.23 S/m	2150 S/m

Tableau III. 6 : Paramètres de percolation pour les composites à matrice PVA.

Les valeurs σ_0 sont bien inférieures aux conductivités des nanocharges utilisées, indiquant la présence de revêtements résistifs des nanocharges par le polymère.

III.2.2.4.3. Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck S est déterminé par l'équation suivante:

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (10)$$

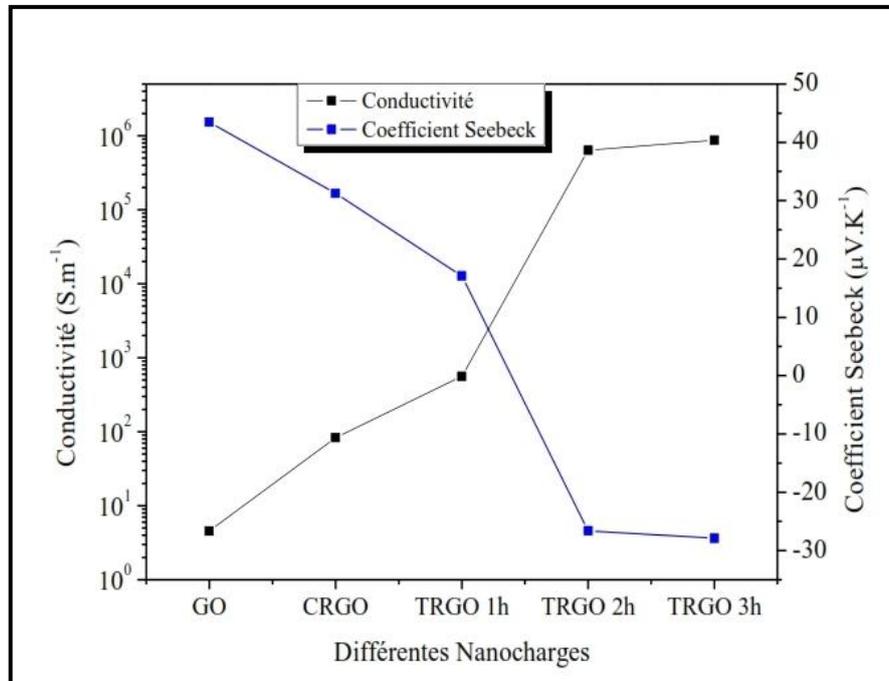


Figure III. 22 : Conductivité et Coefficient Seebeck des films GO avant et après différents traitements de la réduction.

Avec ΔV et ΔT sont les différences du potentiel et de la température (9°C), respectivement.

La Figure III.22 présente le coefficient Seebeck et la conductivité électrique de GO avant et après les différents traitements de la réduction. La conductivité augmente avec le type de réduction et le temps de recuit. La réduction progressive en augmentant le temps de recuit conduit à une augmentation progressive de la conductivité de 4.5 S/m pour GO à 867.10³ S/m pour TRGO recuit pendant 3h. Le coefficient Seebeck diminue de façon monotone de 43.45 μV/K pour GO à 17.11 μV/K pour TRGO réduite pendant 1 h.

Le coefficient Seebeck, positif obtenu, est compatible avec le fait que le graphène peut être facilement être dopé p dans un environnement ambiant par l'adsorption de molécules d'eau et de l'oxygène [Yinxiao 2011, Li 2012]. En augmentant le temps de réduction, le coefficient Seebeck devient négatif. Cela signifie que le graphène est dopé n après la réduction thermique.

Si les électrons se diffusent du côté chaud au froid, alors que le côté froid est chargé négativement par rapport au côté chaud, le coefficient Seebeck sera négatif. Au contraire, dans les semi-conducteurs de type p, les trous se diffusent à partir de l'extrémité chaude vers

la froide. Le côté froid serait chargé positivement, ce qui rendrait le coefficient Seebeck positif [Kasap 2011].

Grâce à sa bonne conductivité, le graphène présente un grand potentiel utilisé comme matériau thermoélectrique et cathodique dans les cellules solaires sensibilisées par un colorant. Le coefficient de Seebeck de MWCNT est de $13.5 \mu\text{V/K}$, ce qui prouve que les MWCNT sont dopés p. Les matériaux thermoélectriques ont reçu une grande attention car ils peuvent directement et efficacement convertir la chaleur en électricité.

III.3. Conclusion du Chapitre

Les résultats obtenus par les caractérisations morphologiques, structurales et vibrationnelles ; ont montré que les nanocharges de GO sont bien dispersés/distribués à l'échelle nanométrique au sein de la matrice polymère. La stabilité thermique a été améliorée avec l'augmentation de la fraction de graphène. Cette amélioration peut être expliquée par la présence d'un effet de barrière à l'interface graphène-polymère, ce qui a retardé la décomposition des éléments volatiles du polymère en phases gazeuses. Cet effet est peut être lié à la présence de fortes interactions entre les nanocharges et les chaînes du polymère PVA.

Le module de Young et la résistance à la traction du PVA ont été progressivement améliorés avec l'augmentation de la fraction de GO. Ces résultats ont confirmé la présence d'un bon transfert de la contrainte à l'interface GO-polymère à cause de l'existence de fortes interactions interfaciales. Ce que nous ne constatons pas pour les composites à base de CRGO.

Les propriétés optiques obtenues montrent que les composites absorbent dans le bleu. A noter qu'en ajoutant la matrice PVA, la transmission augmente ; par conséquent, ces composites peuvent être utilisés comme des électrodes. L'émission PL des composites à base de GO s'améliore par l'introduction de la matrice PVA et se dégrade par la réduction chimique et thermique. La gamme d'émission des composites est étalée du jaune au rouge, due à la présence des groupes oxygénés. La réduction chimique et thermique décale l'émission vers le bleu, en favorisant les orbitales sp^2 . Une fluorescence bleue avec une largeur de bande étroite a été observée pour les composites à base de MWCNT, contrairement aux PL des composites à base de dérivés de graphène.

Quant aux propriétés électriques, la conductivité s'améliore avec l'augmentation des nanocharges (graphène et nanotubes de carbone) et montrent que la réduction thermique est le processus le plus efficace pour avoir une meilleure conductivité électrique.

Références-Chapitre III

- Ansari S, Giannelis EP. (2009), *J. Polym. Sci. Pt. B Polym. Phys*, Vol. 47, pp. 888–897.
- Bai JB, Allaoui A. (2003), *Comp. Part A*, Vol.34, pp. 689-694.
- Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau CN. (2008), *Nano Lett*, Vol. 8(3), pp. 902-907
- Bao CL, Guo YQ, Song L, Hu Y. (2011), *J. Mater. Chem.*, Vol. 21, pp. 13942-13950.
- Becerril HA, Mao J, Liu Z, Stoltenberg RM, Bao Z, Chen Y. (2008), *Acs. Nano*, Vol. 2 (3), pp. 463–470.
- Ben Doudou B, Vivet A, Chen J, Laachachi A, Falher T, Poilâne C. (2014), *J. Polym. Res*, Vol. 21, pp. 420-428.
- Bolotin KI, Sikes KJ, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer HL. (2008), *Solid State Commun.*, Vol. 146, pp. 351–355.
- Chien CT, Li SS, Lai WJ, Yeh YC, Chen HA. (2012), *Angew. Chem. Inter. Ed.*, Vol.51, pp. 6662-6666.
- Cox HL. (1952), *Brit. J. Appl. Phys*, Vol. 3, pp. 72-79.
- Cuong TV, Pham VH, Tran QT, Hahn SH, Shin EW, Kim EJ, Chung JS. (2010), *Mater. Lett*, Vol. 64, pp. 399–401.
- Cushing SK, Li M, Huang F, Wu N. (2014), *Acs. Nano*, Vol. 8, pp. 1002-1013.
- Diouri N, Baïtoul M, Maaza M. (2013), *J. Nanomater*, Vol. 2013, pp. 1-6.
- Eda G, Unalan HE, Rupesinghe NL, Amaratunga GAJ, Chhowalla M. (2008), *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 93, pp. 233502–233503.
- El Achaby M, Université Mohammed V–AGDAL, Faculté des sciences, Rabat, Maroc, (2012).
Thèse de doctorat.
- Galande C, Mohite AD, Naumov AV, Gao W, Ci L, Ajayan AH, Gao H, Srivastava A, Weisman RB, Ajayan PM. (2011), *Scientific Reports*, Vol. 85, pp.1-5.
- Gao JF, Li ZM, Meng QJ, Yang Q. (2008), *Mater Lett*, Vol. 62(20), pp. 3530–3532.
- Garboczi EJ, Snyder KA, Douglas JF. (1995), *Phys. Rev. E*, Vol. 52, pp. 819-830.
- Guirguis OW, Moselhey MT. (2012), *Nat.Sci.*, Vol. 4, pp. 57-67
- Guo J, Ren LL, Wang RY, Zhang C, Yang Y, Liu TX. (2011), *Compos. Part B-Eng*, Vol. 42, pp.

2130-2135.

Guo Z, Wang S, Wang G, Niu Z, Yang J, Wu W. (2014), Carbon, Vol. 76, pp. 203-211.

Habeeb MA. (2013), Adv. Phys. Theor. Applications, Vol.15, pp. 61-71.

Hernandez YR, Gryson A, Blau WJ, Blighe FM, Gun'ko YK, Cadek M, Nicolosi V, Coleman JN. (2008), Scripta Mater., Vol. 58, pp. 69–72.

Hong Y, Run-Cai M, Jin-Tao B, Xun H. (2006), Chin. Phys, Vol. 15(11), pp. 2761-2764.

Huang HD, Ren PG, Chen J, Zhang WQ, Ji X, Li ZM. (2012), J. Membr. Sci., Vol. 409, pp. 156-163.

Kasap S. Thermoelectric effects in metals: thermocouples, Ouvrage, Department of electrical engineering, University of Saskatchewan, Canada, (2001).

Khenfouch M, Buttner U, Baïtoul M, Maaza M. (2014), Graphene, Vol. 3, pp. 7-12 (a).

Khenfouch M, Wéry J, Baïtoul M, Maaza M. (2014), J. lumin., Vol. 145, pp. 33-37 (b).

Kovacs JZ, Velagala BS, Schulte K, Bauhofer W. (2007), Comp. Sci. Techn, Vol.67, pp. 922–928.

Kundu A, Layek RK, Kuila A, Nandi AK. (2012), ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 4, pp. 5576–5582.

Lachman N, Bartholome C, Miaudet P, Maugey M, Poulin P, Wagner HD. (2009), J. Phys. Chem. C, Vol.113 (12), pp. 4751–4754.

Lee C, Wei X, Kysarand JW, Hone J. (2008), Science, Vol.321, pp. 385-388.

Lee Y, Bae S, Jang H, Jang S, Zhu SE, Sim SH, Song YI, Hong BH, Ahn JH. (2010), Nano Lett., Vol. 10 (2), pp. 490–493.

Li X, Yin J, Zhou J, Wang Q, Guo W. (2012), Appl. Phys. Lett, Vol.100(18), pp. 108-115.

Liang J, Huang Y, Zhang L, Wang Y, Ma Y, Guo T, Chen Y. (2009), Adv. Funct. Mater., Vol. 19, pp. 2297-2303

Lu GH, Mao S, Park S, Ruoff RS, Chen J. (2009), Nano Res., Vol. 2, pp. 192-200.

Min K, Jung JY, Han TH, Park Y, Jung C, Hong SM, Koo CM. (2011), Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 539 (1), pp. 260–265.

Morimune S, Nishino T, Goto T. (2012), Polym. J, Vol. 44, pp. 1056-1063.

Ram S, Mandal TK. (2004), Chem. Phys, Vol. 303, pp. 121–128.

Rani JR, Kim S-J, Oh J, Park J, Lim J, Park B, Kim K, Chan S. (2013), Nanoscale, Vol. 5, pp. 5620–5627.

- Sabara DM, Dunne JS, Pedro AQH, Trifunovic J, Balogun IIO, Serrano A, Kertész I, Kotlicic O. (2011), *Biotechnol. Food Sci.*, Vol. 75, pp. 39-49.
- Salavagione HJ, Martínez G, Gómez MA. (2009), *J. Mater. Chem*, Vol. 19, pp. 5027–5032.
- Shaffer MSP, Windle AH. (1999), *Adv. Mater*, Vol. 11, pp. 937-941.
- Shang J, Ma L, Li J, Ai W, Yu T, Gurzadyan GG. (2012), *Sci. Rep.*, Vol. 792, pp. 1-8.
- Song Z, Xu T, Gordin ML, Jiang YB, Bae IT, Xiao Q, Zhan H, Liu J, Wang D. (2012), *Nano Lett*, Vol. 12, pp. 22205–22211.
- Stauffer D, Aharony A. Taylor and Francis, London, (1994), pp. 1–174.
- Stoller MD, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff RS. (2008), *Nano Lett*, Vol. 8 (10), pp.3498-3502.
- Tang L, Ji R, Li X, Bai G, Liu C,P, Hao J, Lin J, Jiang H, Teng KS, Yang Z, Lau SP. (2014), *Acs. Nano*, Vol. 8(6), pp. 6312–6320.
- Tantis I, Psarras GC, Tasis D. (2012), *Express Polym. Lett*, Vol. 6(4), pp. 283-292.
- Ver Meer MA, Narasimhan B, Shanks BH, Mallapragada SK. (2010), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 2, pp. 41-47.
- Wang G, Yang J, Park J, Gou X, Wang B, Liu H, Yao J. (2008), *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, pp. 8192-8195.
- Wang J, Wang X, Xu C, Zhang M, Shang X. (2011), *Polym. Int*, Vol.60, pp. 816-822.
- Wang J, Wang Y, He D, Wu H, Wang H, Zhou P, Fu M. (2012), *Integr. Ferroelect*, Vol. 137 (1), pp. 1–9.
- Wang J, Zhou T, Deng H, Chen F, Wang K, ZhangQ, Fu Q. (2013), *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, Vol.101, pp. 171–176.
- Xu YX, Hong WJ, Bai H, Li C, Shi GQ. (2009), *Carbon*, Vol. 47, pp. 3538-3543.
- Yang XM, Li LA, Shang SM, Tao XM. (2010), *J. Polym.*, Vol. 51, pp. 3431-3435
- Yinxiao Y, Raghu M. (2011), *Appl. Phys. Lett*, Vol.98, pp 93116-93123.
- Yu I, Prosanov and Matvienko AA. (2010), *Phys. Solid State*, Vol. 10 (52), pp. 2203–2206.
- Zhou T, Chen F, Tang C, Bai H, Zhang Q, Deng H, Fu Q. (2011), *Compos. Sci. Techn*, Vol. 71, pp. 1266–1270.
- Zhou TN, Qi XD, Fu Q. (2013), *eXPRESS Polym. Lett*, Vol.7 (9), pp. 747–755.

Chapitre IV

Etude des nanocomposites à matrices Poly (3,4-éthylène dioxothiophène)- Poly (styrène sulfonate) (PEDOT: PSS) et Poly (N-Vinyl Carbazole) (PVK) et leurs applications aux cellules solaires.

Sommaire du Chapitre IV

IV.1. Introduction du Chapitre	127
IV.2. Etude des films composites à matrice PEDOT : PSS	128
IV.2.1. Microscopie électronique à balayage	128
IV.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX).....	130
IV.2.3. Diffusion Raman	131
IV.2.3. Conductivité électrique et Coefficient Seebeck	132
IV.2.4. Absorption et transmission optique.....	134
IV.2.5. Caractérisation des cellules solaires organiques à base de GO/PEDOT : PSS	136
IV.3. Etude des cellules à base de GO/PVK.....	141
IV.3.1. Introduction	141
IV.3.2. Etat de dispersion de GO dans la matrice PVK.....	141
IV.3.3. Conductivité électrique	144
IV.3.4. Propriétés optiques	146
IV.3.5. Caractérisation de la cellule organique à base de GO/PVK	147
IV.3.5.1. Méthode de préparation de la cellule	147
IV.3.5.2. Caractéristiques Courant-Voltage (J-V)	148
IV.4. Conclusion du chapitre.....	150
Référence-Chapitre IV	151

IV.1. Introduction du Chapitre

Les films à haute conductivité avec l'utilisation des polymères conducteurs [Park 2013], des matériaux à base de carbone [De 2009 (a)], et des nanostructures métalliques [Garnett 2012, De 2009 (b), Lee 2008, Wu 2013], ont attiré beaucoup d'attention pour diverses applications telles que les électrodes transparentes [Chang 2010], les cellules solaires [Hsiao 2008], les diodes électroluminescentes [Chang 2010], et les dispositifs thermoélectriques [Park 2013, Bubnova 2011, Kim 2013], et ce afin de remplacer les oxydes coûteux, à titre d'exemple l'oxyde d'indium-étain (ITO).

Les cellules solaires à base de polymères ont attiré une attention considérable en raison de leur potentiel en tant que cellules renouvelables et source alternative d'électricité, et en raison de leurs faibles coûts, leurs poids légers, et leurs conditions de traitement qui sont faciles par rapport aux cellules solaires inorganiques classiques.

La couche active absorbe la lumière et génère des excitons, ces derniers se diffusent à l'interface donneur/accepteur et se dissocient en des électrons et des trous. Pour la collecte de trous dans les cellules solaires, une couche de la matrice PEDOT: PSS peut former un film mince uniforme, conducteur, transparent et stable ; ce qui permet de stabiliser la surface de l'électrode, d'améliorer l'adhérence à la couche organique active, et de favoriser la collecte de trous et le transfert à l'électrode [Yin 2010]. Parmi les polymères conducteurs, la matrice PEDOT: PSS est le matériau le plus prometteur, car elle possède une bonne conductivité, un faible coût, une haute transparence et une excellente aptitude au traitement [Chou 2015]. Cependant, les propriétés de la matrice PEDOT: PSS ont encore besoin d'être améliorées pour augmenter les performances des dispositifs. Les matériaux à base de carbone, tels que les nanotubes de carbone [Yu 2011] et le graphène [Yoo 2014] sont de bons candidats pour la fabrication des matériaux composites conducteurs avec la matrice PEDOT: PSS [Kim 2012]. Une couche mince à base de la matrice PEDOT: PSS et de l'oxyde de graphène (GO), a été synthétisée et utilisée comme couche de collecte et de transport de trous à l'électrode dans des cellules photovoltaïques organiques. Les propriétés électriques et optiques des composites GO/PEDOT: PSS, ont été analysées. Une structure d'une cellule solaire organique inversée à base de ITO/ZnO/ P₃HT: PCBM/GO: PEDOT: PSS/Ag a été fabriquée. Le rendement η de la conversion d'énergie a été mesuré par un simulateur solaire.

En revanche, la matrice poly (N-Vinyl Carbazole) (PVK) a été bien connue par ses propriétés photoconductrices et électroluminescentes utilisées pour l'affichage électronique et pour de nombreux appareils électriques et électroniques [Burroughes 1990, Sonone 2014]. Le groupe carbazole est un donneur d'électrons et un transporteur de trous dans les appareils électroniques organiques [Senawi 2011] et peut également former des complexes avec des accepteurs d'électrons appropriés. Actuellement, il existe un intérêt croissant pour l'utilisation de la matrice PVK dans les dispositifs de mémoire [Liu 2009], dans les transistors organiques à effet de champ [Aleshin 2015] et dans les diodes organiques émettrices de la lumière [ElAgez 2013]. Les semi-conducteurs organiques à base de carbone, tels que le graphène, les nanotubes de carbone ou les fullerènes présentent une très forte mobilité de charge et une faible tension d'allumage dans les dispositifs fabriqués [Liu 2009, Thinh 2011, Yue 2014]. Le niveau de dopage avec le graphène dans les nanocomposites, affecte significativement le processus du transport des charges, en raison de sa structure unique et ses excellentes propriétés électroniques ; et par conséquent, il aura une incidence sur les performances du dispositif. Quand il ya assez de graphène dans le film semi-conducteur organique, la mobilité des charges et le comportement de conductivité seront assurés. Nous avons étudié les propriétés électriques et optiques des films composites GO/PVK avec différentes concentrations de GO afin de les utiliser comme des couches actives dans des cellules photovoltaïques organiques.

IV.2. Etude des films composites à matrice PEDOT : PSS

IV.2.1. Microscopie électronique à balayage

La Figure IV.1 présente les images MEB des films de PEDOT : PSS traité au DMSO à 5 wt% et du composite 3wt% GO/PEDOT: PSS. Pour les films de la matrice PEDOT: PSS (Figure IV.1.a), une microstructure dense et compacte a été remarquée. Les films de PEDOT : PSS contiennent essentiellement des micro-grains blancs sous forme sphérique interconnectés et fortement groupés pour produire de grandes particules de différentes tailles ; qui peuvent faciliter le transfert de charges dans les chaînes du polymère. Les micro-grains deviennent plus agrégés et linéaires par augmentation de la concentration de DMSO dans la matrice, ce qui augmente sa conductivité [Pasha 2016].

Il a été prouvé que ce changement de la surface après un traitement par le DMSO, est dû à la réduction de l'attraction coulombienne entre le PEDOT hydrophobique et le PSS hygroscopique dans la phase de l'élimination de PSS. Cela diminue l'énergie barrière des charges dans la matrice PEDOT : PSS et améliore la conductivité électrique du film [Chou 2015].

Contrairement au film de la matrice vierge, les films composites de 3wt% GO / PEDOT : PSS (Figure IV.1.b), présentent des lignes noires distinctes et distribuées d'une façon homogène dans la matrice polymère. Les images MEB illustrent que le film GO / PEDOT: PSS a une surface plus lisse que celle du film PEDOT: PSS. La bonne dispersion de GO dans la matrice PEDOT: PSS peut former des structures favorables pour le transport de charges, ce qui conduit à une meilleure conductivité dans le composite.

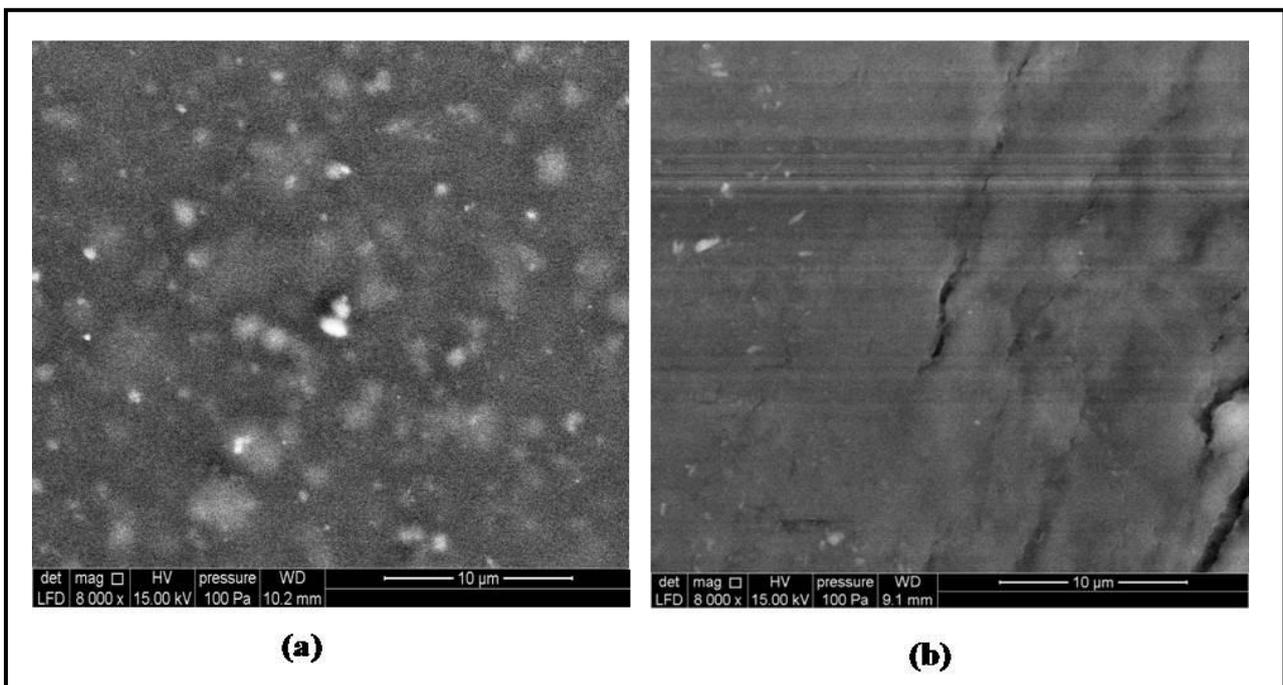


Figure IV. 1: Images du MEB pour (a) les films PEDOT : PSS et pour (b) les films composites 3w% GO/PEDOT : PSS

IV.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La Figure IV.2 montre les diagrammes de la diffraction des rayons X (DRX) de GO, de PEDOT: PSS et de 3wt% GO / PEDOT: PSS. Le spectre de GO révèle un pic majeur relatif au plan (001) à $2\theta = 10.6^\circ$, qui correspond à une distance interplanaire de 0.7 nm (selon la loi de Bragg), indiquant la présence de groupes fonctionnels oxygénés [Li 2014, Goumri 2017]. Le pic à 30° de la matrice PEDOT est chevauché avec celui du PSS à 21° , donnant un pic à 25° de la matrice complexe PEDOT: PSS ; qui correspond au plan (020) du polymère [Liu 2009]. Par contre, pour les composites, le pic de diffraction du GO a disparu. Cela montre clairement que les feuilles GO ont été bien dispersées et réduites dans la matrice PEDOT: PSS. Le GO réduit présente généralement un pic autour 26° qui suggère l'élimination des groupes fonctionnels oxygénés pour le composite et prouve une bonne dispersion du GO dans la matrice polymère [Li 2014].

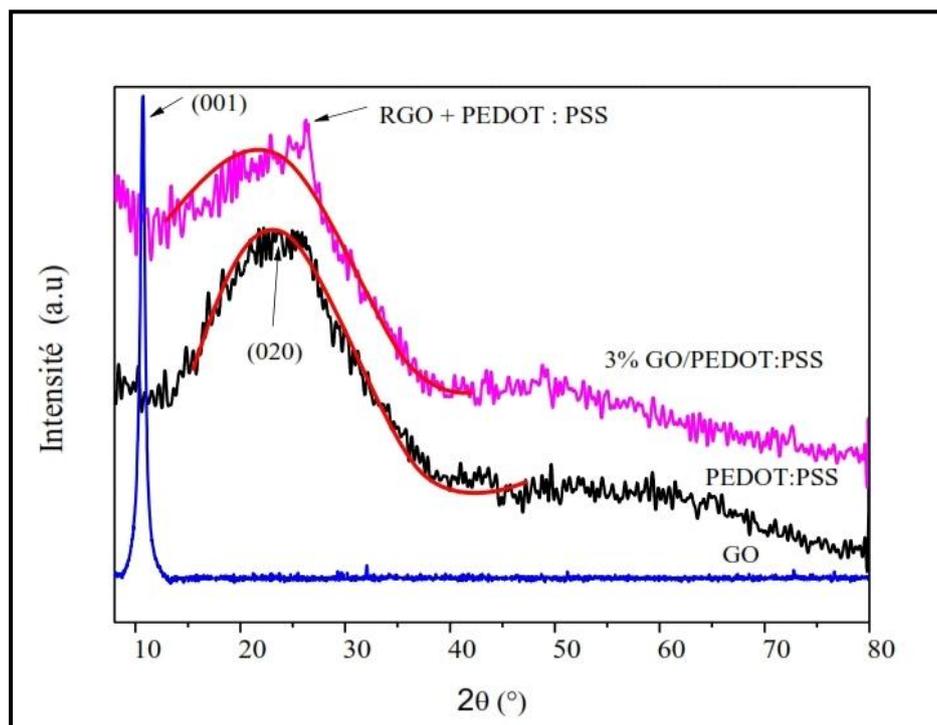


Figure IV. 2 : Diagrammes de DRX de la matrice PEDOT : PSS, du GO et du nanocomposite 3wt% GO/PEDOT : PSS.

Le décalage du pic du composite GO/PEDOT : PSS vers les bas angles, montre une augmentation de l'espace interplanaire entre les chaînes de la matrice PEDOT: PSS, prouvant ainsi que les feuilles de GO ont été couvertes par les chaînes de PEDOT: PSS [Zhang 2010]. La forme du pic de la matrice a été changée, après l'incorporation de GO, ce qui montre une diminution de la cristallisation de la matrice. La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic principal augmente par l'incorporation de GO, indiquant que la cristallisation du PEDOT: PSS est retardée (Formule de Scherrer), ce qui peut être attribuée à la bonne interaction entre les feuilles de GO et la matrice PEDOT: PSS. Cet élargissement du pic principal pourrait être dû aussi à la superposition de la raie du GO réduit avec celle du PEDOT : PSS.

IV.2.3. Diffusion Raman

La Figure IV.3 présente les spectres Raman de la matrice PEDOT : PSS et du composite 3wt% GO/PEDOT : PSS sous la gamme de 200 à 1500 cm^{-1} . Pour la matrice PEDOT : PSS, les pics situés à 464 et à 530 cm^{-1} , correspondent à la flexion de SO_2 et à la déformation de l'oxyéthylène, respectivement dans la matrice PSS.

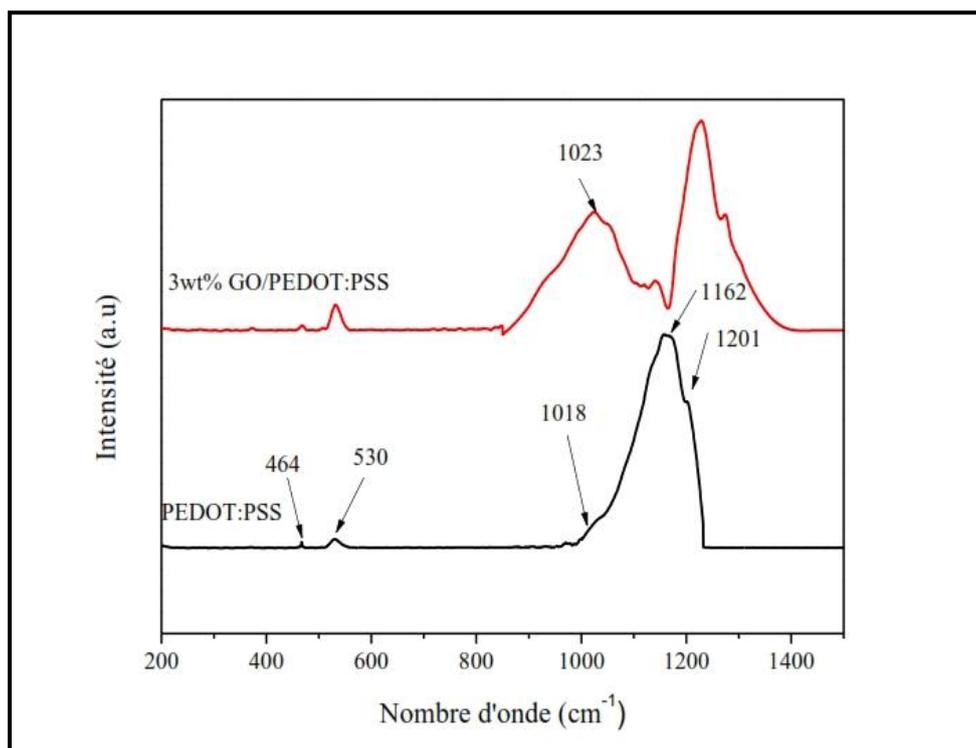


Figure IV. 3 : Spectres Raman de la matrice PEDOT : PSS et du nanocomposite 3wt% GO/PEDOT : PSS.

Le spectre de la matrice PEDOT : PSS présente aussi un épaulement à 1018 cm^{-1} qui correspond à la déformation du cycle oxyéthylène dans la matrice PEDOT, et des bandes à 1162 et à 1201 cm^{-1} qui correspondent à la déformation des groupes (C-O-C) et à l'étirement inter-anneau de thiophène ($C\alpha-C\beta$), respectivement dans la matrice PEDOT [Osterholm 2012]. En revanche, Chou et al. [Chou 2015] ont mis en évidence que le pic à 1201 cm^{-1} qui correspond au groupe thiophène, se déplace vers le rouge après un traitement par le DMSO, ce qui prouve le changement effectué dans la structure des chaînes de la matrice PEDOT d'une structure benzoïde à une structure quinoïde.

L'incorporation du GO dans la matrice polymère PEDOT : PSS provoque un déplacement des bandes de PEDOT dans le composite vers les hautes fréquences, tandis que les bandes relatives au PSS restent inchangées par l'introduction de GO ; cela signifie que l'interaction se fait essentiellement entre le GO et le PEDOT. Un nouveau mode situé à 1023 cm^{-1} est apparu dans le spectre du composite, ce qui prouve une bonne interaction entre les groupes fonctionnels oxygénés de GO et les groupes oxyéthylènes de la matrice PEDOT.

IV.2.3. Conductivité électrique et Coefficient Seebeck

La Figure IV.4 présente les conductivités électriques des films GO / PEDOT: PSS avant et après les réductions chimiques et thermiques in-situ. L'épaisseur des échantillons était d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$. En augmentant le taux du GO à 3wt%, une forte augmentation de la conductivité électrique (370 à 492.5 S/cm), a été observée pour les films. Ceci peut être attribué à la formation d'un réseau conducteur électrique connecté entre les nanofeuillets de GO dans la matrice PEDOT : PSS. En outre, une interaction entre les deux constituants, crée un canal pour le transport des charges et rend les chaînes du PEDOT: PSS plus ordonnées. Cependant, après la formation du réseau conducteur, une nouvelle augmentation de la quantité de GO diminue la conductivité électrique ; ceci peut être attribué à l'augmentation du désordre, ce qui entraîne le transport de charges à travers les états localisés. Cette dernière hypothèse peut être confirmée par le coefficient Seebeck (voir Tableau IV.1) qui reste très faible. Les valeurs du coefficient Seebeck des échantillons de GO / PEDOT: PSS avec DMSO en fonction de la concentration de GO de 3 à 5wt% ont été mesurées (voir Tableau IV.2). Le ratio de (conductivité électrique) / (coefficient Seebeck) a été calculé. Ce rapport qui vaut 24 reste constant, en raison du désordre dans le composite amorphe.

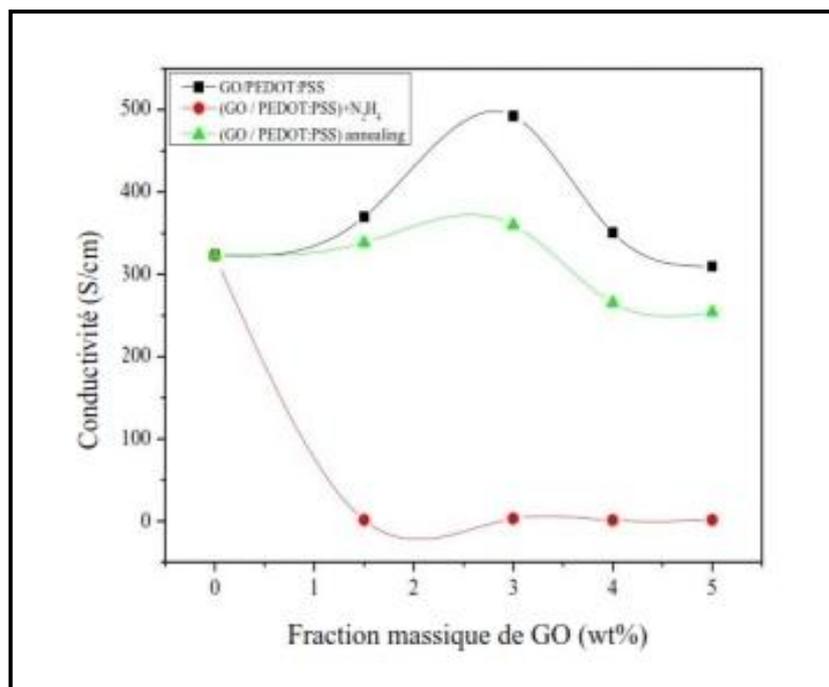


Figure IV. 4 : Conductivité électrique des films composites à matrice PEDOT : PSS en fonction de différentes concentrations.

Pour les films composites, après la réduction, la conductivité électrique diminue principalement par la réduction chimique avec l'utilisation de l'hydrazine. Cependant, ce dernier ne convient pas pour la réduction des films GO / PEDOT: PSS ; en raison de la rigidité et de la désintégration des films lors de la réduction, et de la diminution du niveau d'oxydation du polymère [Bubnova 2011, Pei 2010]. En outre, les propriétés conductrices de PEDOT : PSS sont très sensibles à la valeur du pH, en particulier lorsqu'il est supérieur à 7, et l'hydrazine est, comme bien connu, un métal alcalin.

Le traitement par un recuit à 200 ° C pendant 1 h diminue la conductivité du PEDOT: PSS, cela peut être causé par la décomposition du PEDOT: PSS par réduction thermique.

	Conductivité (S/cm)		Coefficient Seebeck (μV/K)	
	Avec DMSO	Sans DMSO	Avec DMSO	Sans DMSO
3% GO/PEDOT : PSS	492.50	0.37	19	15
3% (GO/PEDOT : PSS) avec une réduction thermique	360.00	0.11	20	16
3% (GO/PEDOT : PSS) +N ₂ H ₄	2.98	0.08	30	28

Tableau IV. 1 : Conductivité électrique et Coefficient Seebeck pour les films 3% GO/PEDOT : PSS

Le tableau IV.1 présente les conductivités électriques et les coefficients Seebeck des échantillons avec 3wt% de GO avant et après la réduction in-situ par la voie chimique et thermique, et avec / sans DMSO.

	Conductivité (S/cm)	Coefficient Seebeck ($\mu\text{V/K}$)
3 wt% GO/PEDOT:PSS	490 ± 50	20 ± 2
4 wt% GO/PEDOT:PSS	350 ± 25	14 ± 1
5 wt% GO/PEDOT:PSS	310 ± 20	13 ± 1

Tableau IV. 2 : Conductivité électrique et Coefficient Seebeck pour les composites à matrice PEDOT : PSS en fonction de la concentration de GO avec DMSO.

Les conductivités des échantillons avec DMSO sont élevées par rapport à celles des échantillons sans DMSO. Le mécanisme qui contribue à l'amélioration de la conductivité provient de l'élimination du PSS hygroscopique et isolant sur la surface de la matrice PEDOT, pour augmenter la stabilité et la conductivité de PEDOT: PSS [Chou 2015]. Les coefficients Seebeck de tous les échantillons sont positifs de type p. Le coefficient Seebeck du 3 wt% GO/PEDOT: PSS a été mesuré de $19 \mu\text{V/K}$ et augmenté à $20 \mu\text{V/K}$ pour le traitement thermique, et à $30 \mu\text{V/K}$ après la réduction chimique. L'augmentation de ce coefficient pourrait être due à l'effet de l'hydrazine sur la matrice polymère. Bubnova et al ont démontré que le traitement par l'hydrazine diminue le degré d'oxydation du polymère, ce qui abaisse la conductivité électrique, mais augmente le coefficient Seebeck [Bubnova 2011]. L'effet principal de l'augmentation de la conductivité est dû au changement de la morphologie de la couche PEDOT: PSS induite par DMSO qui permet d'aligner les chaînes du PEDOT, ce qui favorise le transport de charges [Timpanaro 2004, Nardes 2007]. Le coefficient Seebeck reste plutôt stable, faible et positif ; de sorte que le transport de charges se produit par les états localisés quel que soit le traitement. Tout cela indique que l'effet principal est plutôt un changement de la morphologie qu'un changement dans les états électroniques.

IV.2.4. Absorption et transmission optique

La Figure IV.5 présente les spectres d'absorption UV-Visible du PEDOT : PSS et des composites à matrice PEDOT : PSS, dont l'épaisseur est de $1 \mu\text{m}$. Tous les films ont montré une absorption proche de l'infrarouge (NIR), prouvant la présence du PEDOT dans le composite. Les deux pics d'absorption à 214 nm et à 294 nm correspondent aux noyaux aromatiques du PSS [Ha 2004]. En ajoutant le GO, une augmentation de l'absorption est observée pour le composite. Dans la Figure IV.5.b, il est clair que l'intensité de ces deux pics,

a diminué après le traitement avec DMSO, ce qui signifie que la quantité des chaînes de PSS dans le PEDOT: PSS a diminué après l'addition du DMSO [Chou 2015].

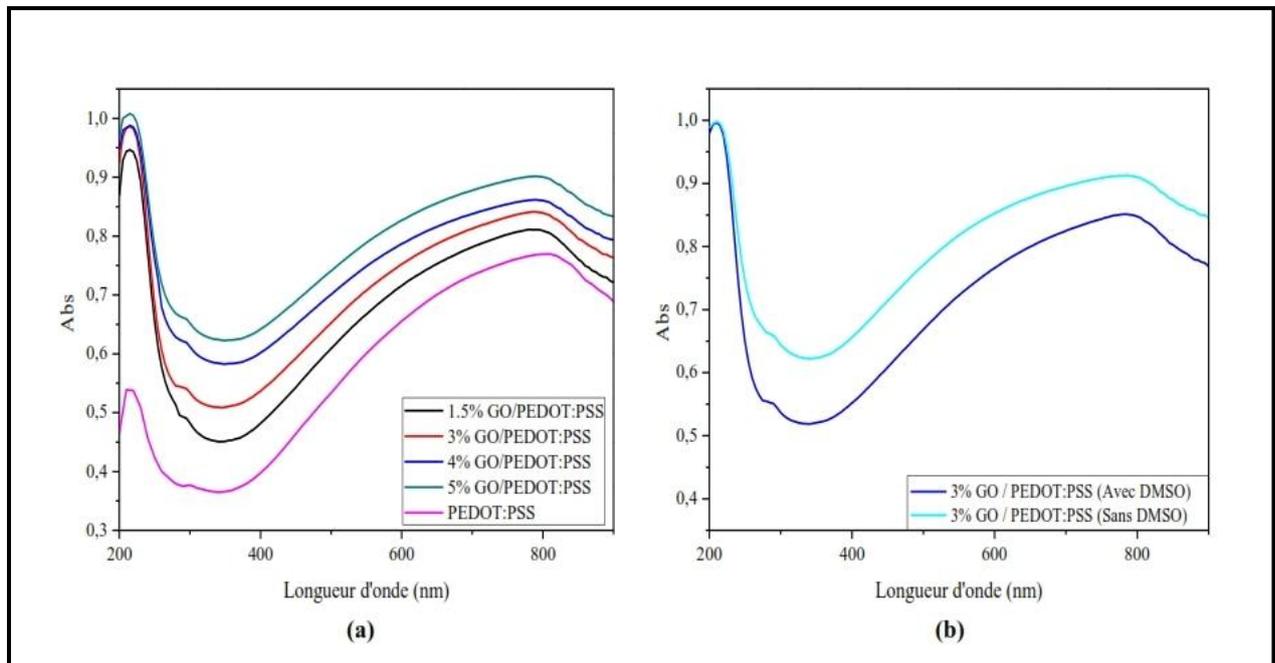


Figure IV. 5 : Absorption optique (UV-Vis-NIR) des films de (a) GO/PEDOT : PSS avec DMSO pour les différentes concentrations de GO (b) 3wt% GO/PEDOT : PSS avec et sans DMSO

Les films de 3wt% GO / PEDOT: PSS ont montré une transparence élevée de 90.29% à 550 nm (Fig. IV.6) pour une couche de 100 nm d'épaisseur. La transparence a légèrement diminué avec l'augmentation de la concentration en graphène. Pour 5wt% GO / PEDOT: PSS, ce film présente une transmission optique de 87.76%. Une légère diminution de 7.2% a été remarquée par rapport à la matrice PEDOT : PSS à 550 nm. En effet, les composites GO / PEDOT : PSS montrent un grand potentiel comme couche interfaciale pour le transport de trous entre deux électrodes d'une cellule solaire organique, selon la structure directe ou inversée du dispositif. Cette transmission optique élevée est également nécessaire à l'électrode afin de permettre de donner naissance au confinement d'un photon dans la couche active.

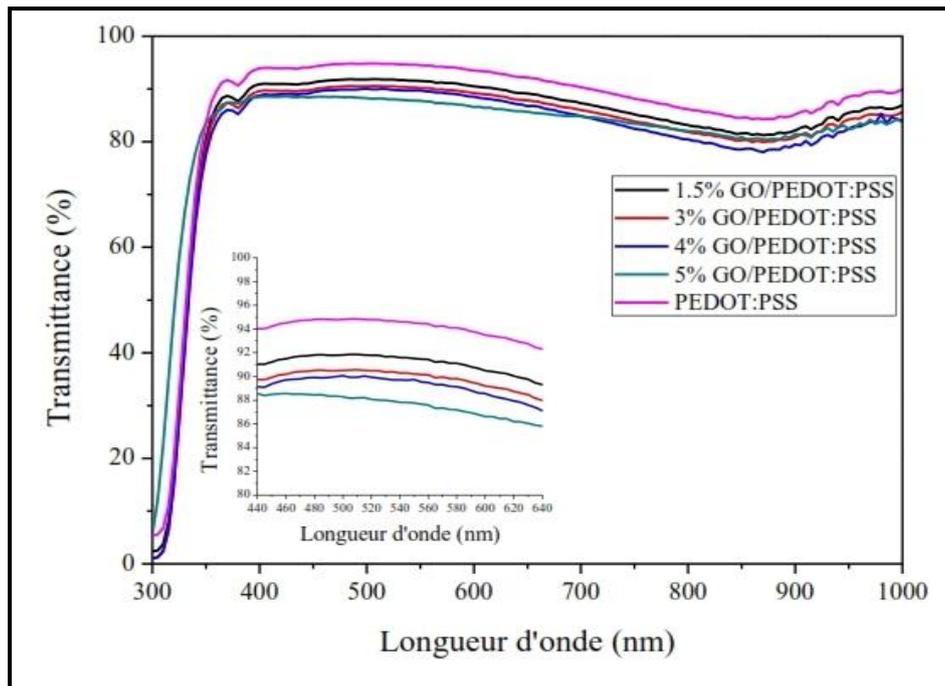


Figure IV. 6 : Transmission optique des films GO/PEDOT : PSS

IV.2.5. Caractérisation des cellules solaires organiques à base de GO/PEDOT : PSS

Les cellules solaires polymères d'une structure inversée ont été fabriquées. La couche active P₃HT: PCBM (1: 0,6) a été déposée sous azote par « Spin-Coating » sur un substrat de verre d'ITO, pré-revêtue par l'oxyde de Zinc (ZnO). Ensuite, un film de GO/PEDOT: PSS a été déposé par « Spin-Coating » sur la couche active. Enfin, l'argent (Ag) a été déposé par l'évaporation sous pression sous vide de 10^{-7} Torr, sur la couche de GO/PEDOT: PSS. La représentation schématique de la structure empilée ITO / ZnO (70 nm) / P₃HT: PCBM (100 nm) / GO/PEDOT: PSS (40 nm) / Ag (100 nm) est présentée sur la Figure IV.7. A titre de comparaison, un dispositif photovoltaïque à base de la matrice PEDOT : PSS, ayant la même structure, a été également préparé.

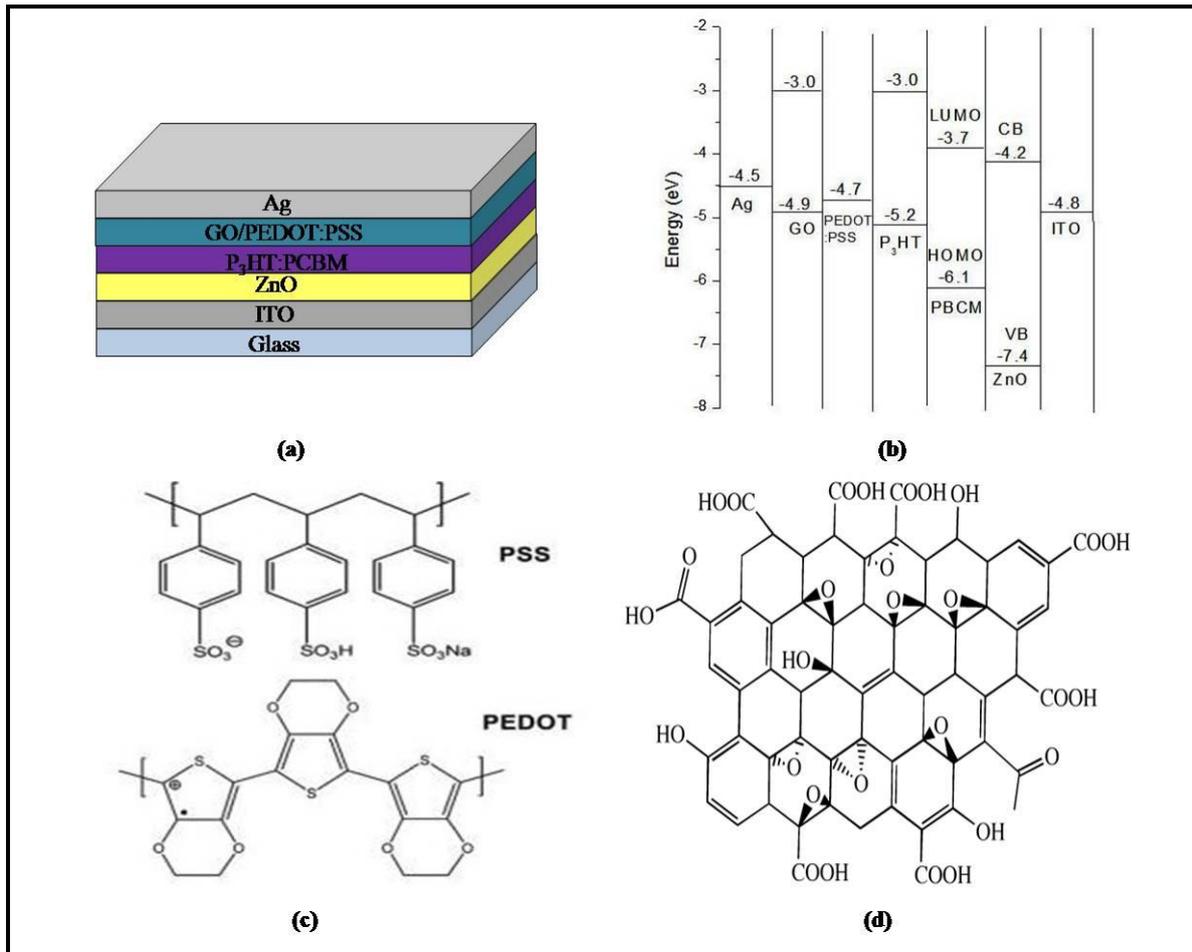


Figure IV. 7 : (a) Structure Inversée d'une cellule solaire organique (ITO/ZnO/P₃HT: PBCM/GO : PEDOT : PSS/Ag), (b) Diagramme des énergies de chaque constituant de la structure, Structure chimique (c) de PEDOT : PSS et (d) de GO.

IV.2.5.1. Courant-Voltage (J-V)

Les courbes J-V des dispositifs photovoltaïques à matrice PEDOT : PSS ont été présentées dans la Figure IV.8 (a, b), en obscurité et avec un éclairage en lumière blanche. L'efficacité d'une cellule solaire est déterminée comme la fraction de la puissance incidente qui est convertie en électricité et se définit comme suit:

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (1)$$

Avec V_{oc} la tension en circuit ouvert, J_{sc} la densité du courant en court-circuit, FF le facteur de forme, et P_{in} la puissance lumineuse incidente par unité de surface. Le facteur FF est déterminé par la relation suivante :

$$FF = \frac{V_m \times J_m}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (2)$$

Avec V_m et J_m la tension et la densité du courant qui correspond au point de la puissance maximale de la courbe J-V.

Le dispositif à base de la matrice PEDOT : PSS donne une efficacité η de 2.14%, une densité J_{sc} de 6.99 mA/cm², une tension V_{oc} de 0.538 V, et un facteur FF de 0.56. En ajoutant 3wt% GO, la valeur de η a été augmentée à 3.06%, J_{sc} par 12.57 mA/cm², V_{oc} par 0.52 V, et FF par 0.47. Les valeurs de J_{sc} et de η ont été augmentées de 80% et de 43%. Les densités du courant et les efficacités correspondent à l'évolution de la conductivité en fonction de la quantité du GO insérée dans le composite. Ainsi, l'amélioration de la performance du dispositif peut être attribuée à la création d'un réseau conducteur dans la matrice PEDOT : PSS par l'ajout de GO ; même si la conductivité électrique de GO est faible due à la présence des groupes fonctionnels oxygénés. Cependant, le traitement de recuit et l'utilisation de l'hydrazine pour la réduction de ces groupes, ont une influence négative sur les performances de la matrice PEDOT: PSS. L'amélioration de la performance du dispositif indique une augmentation de la capacité de la collecte des trous de la couche GO/PEDOT : PSS [Yin 2010, Yoo 2014].

Les courbes J-V des dispositifs à base de GO/PEDOT : PSS en obscurité sont présentées dans la Figure IV.8.a. Sous la polarisation directe, la densité a été augmentée considérablement avec la concentration du GO, montrant une amélioration de la capacité de collecte de charges par rapport à la matrice PEDOT: PSS non chargée [Yin 2010]. En conséquence, cela contribuera à réduire la résistance série de la cellule solaire.

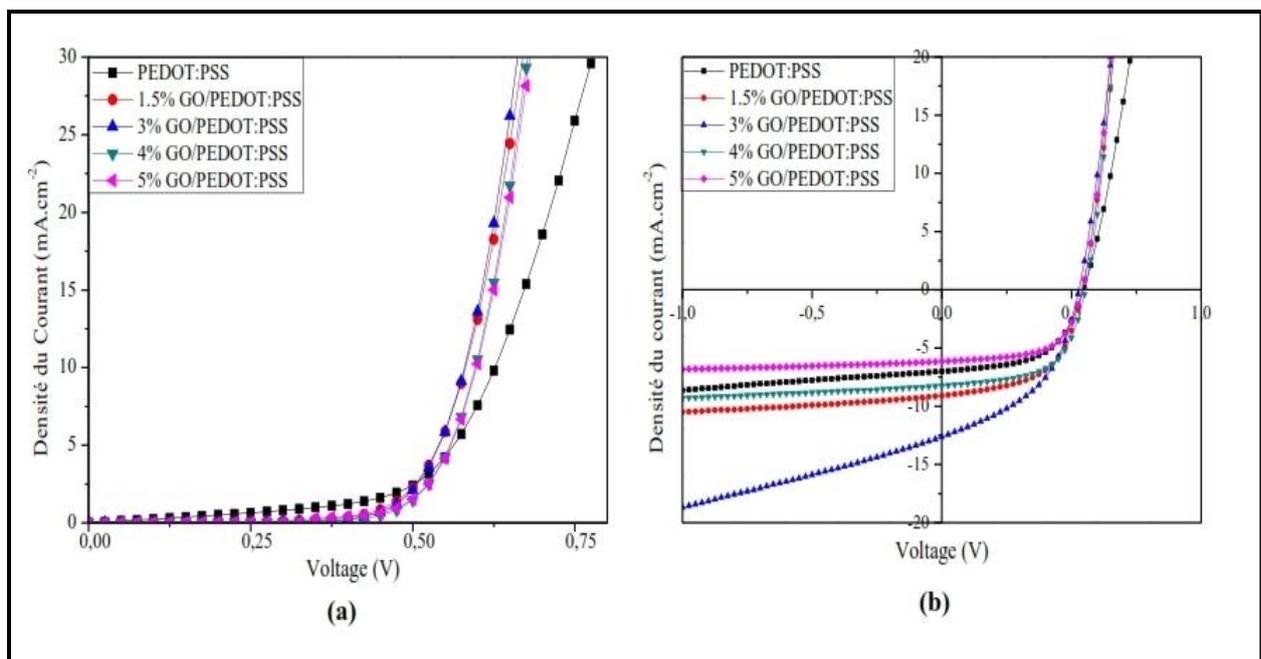


Figure IV. 8 : Courbes I -V de dispositifs photovoltaïques à base de GO/PEDOT : PSS (a) en obscurité et (b) sous éclairage.

Le dispositif à base de GO / PEDOT: PSS contenant des concentrations supérieures à 3wt% GO, montre une valeur η de 2.04%, J_{sc} de 6.14 mA /cm², V_{oc} de 0.52 V et FF de 0.63 pour 5wt% GO, ce qui indique que l'augmentation de la concentration du GO au dessus de 3wt% diminue considérablement la performance globale du dispositif photovoltaïque.

Il est intéressant de noter que les dispositifs de 3wt% GO / PEDOT : PSS présentent un facteur de forme inférieur à celui de 5w%. Cette diminution du FF peut être principalement attribuée à une diminution de la résistance du dispositif, indiquant éventuellement une collecte importante de charges dans le dispositif.

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
PEDOT: PSS	0.538	6.99	0.56	2.14
1.5% GO/PEDOT:PSS	0.531	9.06	0.57	2.76
3% GO/PEDOT:PSS	0.517	12.57	0.47	3.06
4% GO/PEDOT:PSS	0.539	8.20	0.61	2.72
5% GO/PEDOT:PSS	0.526	6.14	0.63	2.04

Tableau IV. 3 : Valeurs paramétriques (V_{oc} , J_{sc} , FF et η) des dispositifs photovoltaïques à base des couches de GO/PEDOT: PSS

IV.2.5.2. Efficacité quantique externe (IPCE)

Le rapport entre le nombre de charges collectées et le nombre des photons incidents, est connu par l'efficacité quantique externe (IPCE).

L'IPCE de notre dispositif à base de GO/PEDOT: PSS a été augmentée en fonction de la concentration de GO et la plus haute valeur d'IPCE a été montrée pour le dispositif à 3wt% GO, avec 53% à 550 nm, comme montré dans la Fig. IV.9. Pour les concentrations au-dessus de 3wt%, l'IPCE a diminué. Ceci est en bon accord avec la tendance de J_{sc} .

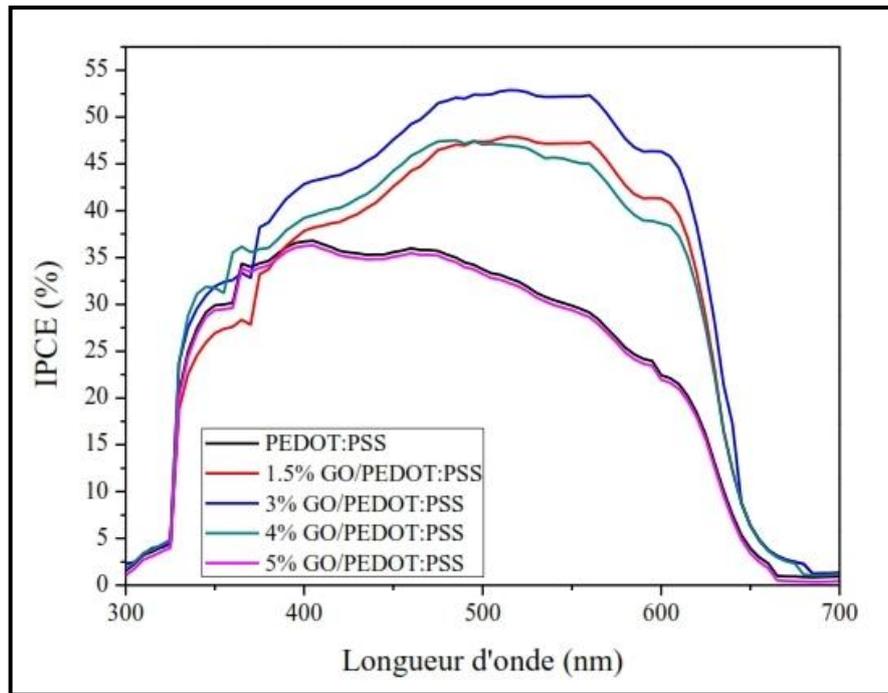


Figure IV. 9 : Efficacité quantique externe (IPCE) des films composites à matrice PEDOT : PSS

Les spectres d'IPCE ont montré de larges bandes 400-650 nm ; ce qui favorise l'irradiation à haute longueur d'onde de la cellule solaire et en particulier dans la plage d'absorption de la matrice P₃HT. Cela ne devrait pas être la seule cause de l'amélioration des performances de ce dispositif, mais il serait dû aussi à la meilleure collecte des porteurs de charges.

Par contre, les effets optiques sont exclus puisque l'électrode frontale est la même pour tous les dispositifs. La résonance plasmonique de surface est connue dans la gamme THz, bien au-dessus de la plage de longueur d'onde de l'absorption de notre dispositif, de sorte qu'aucun effet plasmonique ne peut être impliqué [Dubinav 2011].

Nous concluons donc que l'amélioration de l'efficacité est probablement due à un meilleur transport des porteurs de charges, et non seulement en raison d'une meilleure extraction des trous. Une autre raison peut être également une meilleure structuration de la couche active et en particulier, une meilleure cristallinité des domaines P₃HT, observée à 615 nm dans les spectres d'IPCE [Bakour 2016, Campoy-Quiles2008]. Le composite graphène / PEDOT : PSS à une concentration optimisée de haute conductivité, obtenu par la méthode de mélange, peut être un excellent matériau fonctionnel utilisé pour les systèmes de récolte d'énergie.

IV.3. Etude des cellules à base de GO/PVK

IV.3.1. Introduction

Dans ce chapitre, des nanocomposites à base de polymère conjugué GO/PVK, ont été élaborés et utilisés comme couche active dans les cellules solaires organiques. Le Poly (*N*-Vinyl Carbazole) (PVK) appartient à une famille de polymère qui possède une importance immense dans le domaine optique et pour des applications de mémoire [Basavaraja 2010]. Cependant, ces applications sont limitées dues à la faible conductivité du PVK (10^{-10} to 10^{-16} S/cm). Par contre, le PVK est thermiquement stable et possède une excellente photoconductivité [Maity 2008]. Pour améliorer les propriétés de la matrice PVK, les nanocharges GO ont été ajoutées à la matrice et le composite GO/PVK a été préparé. Nous avons étudié dans cette partie la conductivité électrique, les propriétés optiques et la caractérisation d'une cellule organique à base de GO/PVK. Les propriétés morphologiques, structurales et vibrationnelles n'ont pas été traitées par manque de temps. Cependant, une étude bibliographique sur les propriétés morphologiques et structurales a été présentée.

IV.3.2. Etat de dispersion de GO dans la matrice PVK

La morphologie de la surface des composites à matrice PVK a été examinée par le MEB et par le MET et reportée par Bindumadhavan et al. [Bindumadhavan 2015]. Ils ont montré que la matrice PVK présente des particules sphériques de diamètre 200-300 nm sur la surface, et que ces particules sont toujours présentes sur la surface avec l'ajout de graphène. Les images obtenues par MET ont montré aussi l'apparition des régions noires due à la présence du graphène et des particules sphériques de la matrice PVK. L'augmentation de l'épaisseur des nanofeuillets de graphène est due à l'enrobage du graphène par les chaînes de la matrice PVK.

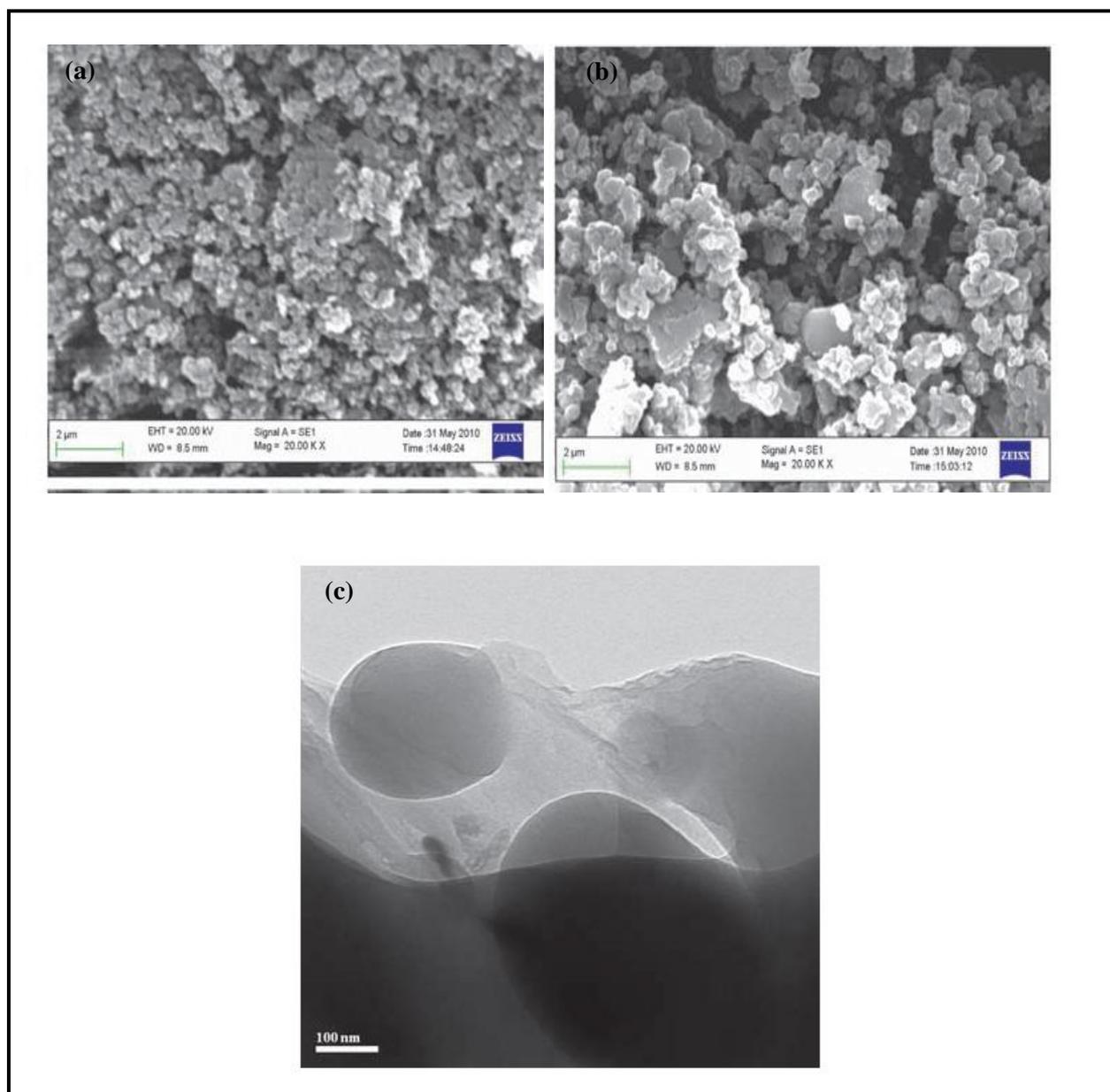


Figure IV. 10 : Images MEB de (a) PVK, (b) 0.5 wt% graphène/PVK, (c) Image de MET de 0.5 wt% graphène/PVK [Bindumadhavan 2015].

Dans des travaux antérieurs [Chen 1996, Bindumadhavan 2015], il a été montré que le diagramme de la diffraction de rayon-X de la matrice PVK présente deux pics à 7.24° et 20.24° . Le pic à 7.24° est relativement plus intense et plus étroit en fonction de la distance intercalaire des chaînes de la matrice PVK et du parallélisme de ces chaînes. En revanche, le pic à 20.24° de la matrice PVK est large et moins intense. Cependant, la position de ces pics reste plus ou moins identique pour tous les composites graphène/PVK. Cela suggère que la position des chaînes polymères reste inchangée lors de l'incorporation du graphène dans la

matrice PVK. Ils ont également constaté que les intensités de ces pics de diffraction sont légèrement augmentées pour des faibles concentrations de graphène (0.5 et 1.0 wt%) par rapport à la matrice PVK seule. Cependant, la diminution de l'intensité a été observée pour des concentrations plus élevées (1.5 et 2 wt%) de graphène

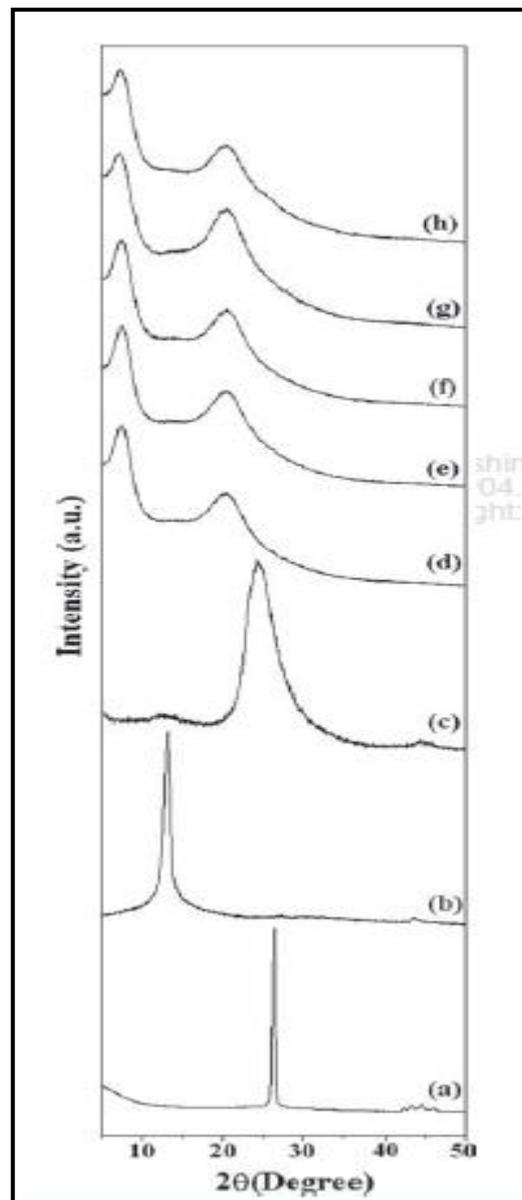


Figure IV. 11 : Diagrammes de la diffraction de rayon X de (a) graphite, (b) oxyde de graphite, (c) graphène, (d) PVK, (e) 0.5 wt% graphène/PVK, (f) 1 wt% graphène/PVK, (g) 1.5 wt% graphène/PVK et (h) 2 wt% graphène/PVK [Bindumadhavan 2015].

IV.3.3. Conductivité électrique

La Figure IV.12.a présente la constante diélectrique en fonction de la fréquence des nanocomposites GO/PVK avec différentes concentrations. Les constantes diélectriques pour les composites de 0, 2, 4, 6wt% GO/PVK, sont 9.63, 520, 1080, 42700 à la fréquence 20 Hz, respectivement. Ces résultats montrent que la constante diélectrique des films composites est élevée par rapport à celle de la matrice non chargée. Par conséquent, cela pourrait accumuler les charges libres à l'interface graphène-PVK qui améliorent par la suite la permittivité relative ϵ_r [Hua 2003].

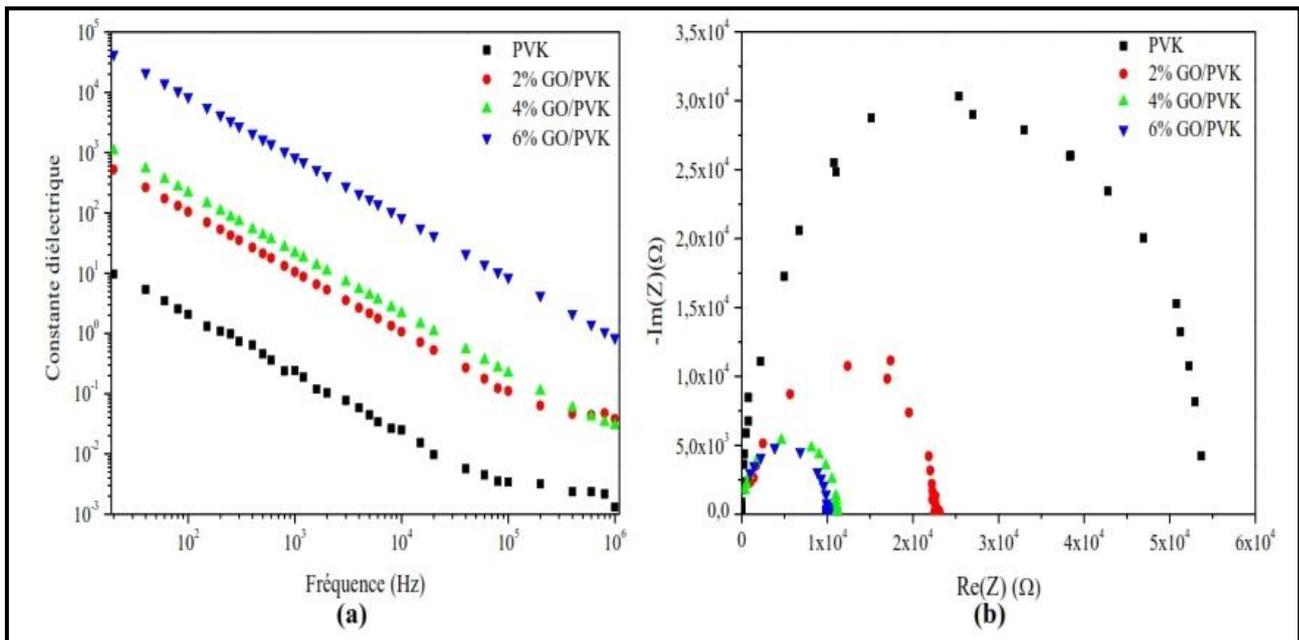


Figure IV. 12 : (a) Constante diélectrique en fonction de la fréquence. (b) Graphe de Nyquist des films composites de GO/PVK

La constante diélectrique des films composites augmente avec la concentration de GO, ce qui prouve une bonne dispersion et une meilleure homogénéisation entre les deux constituants. Dans un travail antérieur [Bindumadhavan 2015], il a été prouvé que la constante diélectrique diminue à partir de certaines concentrations de graphène réduit (1wt%) et cela a été attribuée à l'agrégation du graphène dans la matrice PVK.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode efficace pour l'évaluation de la performance de la couche GO/PVK dans le domaine fréquentiel. Les données de la spectroscopie d'impédance sont analysées en utilisant le graphe de Nyquist qui présente la partie imaginaire Im(Z) de l'impédance en fonction de sa partie réelle Re(Z). Les graphes de Nyquist de la matrice PVK, et des films composites PVK: GO, montrés dans la Fig. IV.12.b

sont des demi-cercles. Les impédances réelles de la matrice PVK et du composite 6wt% GO/PVK, sont $6.5.10^4 \Omega$ et $10^4 \Omega$, respectivement. Ce résultat montre que les films composites sont moins résistifs que la matrice PVK non chargée. Ceci est en bon accord avec une contribution conductrice avec l'ajout du GO, cette diminution de la résistance peut être également due à la formation d'un réseau entre les groupes fonctionnels de GO et les chaînes du polymère PVK.

La Figure IV.13. présente les conductivités électriques de la matrice PVK et du composite GO/PVK, elles sont presque indépendantes de la fréquence. La matrice PVK fait partie de polymères conjugués qui deviennent électriquement conducteurs lors de l'addition des nanocharges donneurs ou accepteurs des électrons. La conductivité de la matrice PVK est d'environ $1.07.10^{-8} \text{ S/m}$ à 20 Hz. Avec l'augmentation de la concentration du GO dans la matrice PVK, la conductivité augmente progressivement. Les nanocharges GO dans la matrice semi-conductrice PVK forment un nanocomposite polymère conducteur. Cette augmentation de la conductivité peut être due à la formation d'un réseau interconnecté entre les deux constituants, qui permet aux électrons de circuler à travers un trajet conducteur dans le composite GO/PVK [Aleshin2015].

Dang et al. [Dang 2009] ont mis en évidence que l'augmentation de la conductivité de PVK et des nanocomposites graphène/PVK en fonction de la fréquence, indique un comportement isolant de ces nanocomposites.

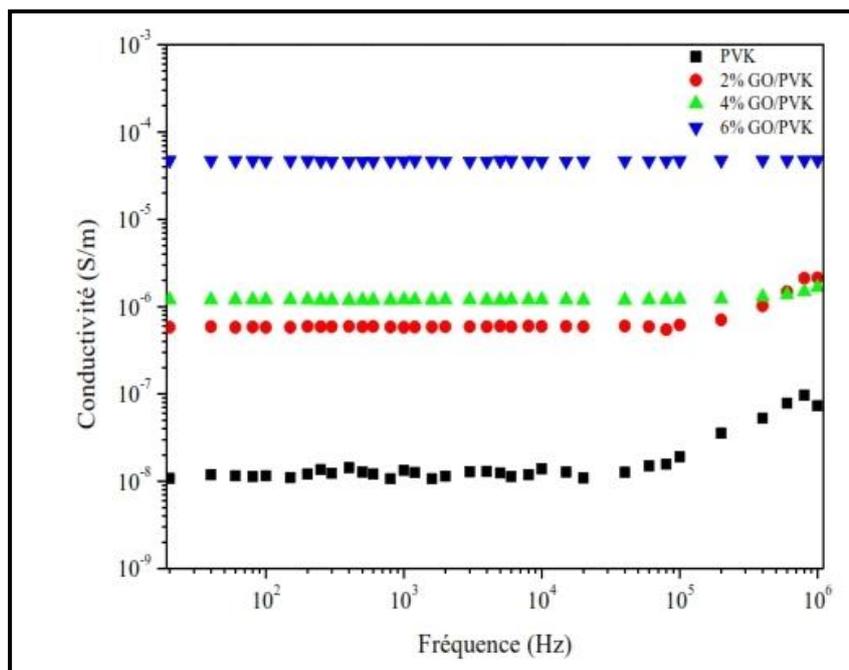


Figure IV. 13 : Conductivité électrique en fonction de la fréquence des films nanocomposites GO/PVK.

Dans d'autres travaux [Advincula 2015], les polymères semi-conducteurs sont transformés en composites conducteurs par addition des nanocharges de MWCNT avec une concentration importante ou avec un seuil de la percolation critique. Cependant, la conductivité des composites MWCNT/PVK présente une forte augmentation par rapport aux films GO/PVK qui peut être due à la faible conductivité de GO. Dans le cas de GO, la structure conductrice de charges est diminuée par les défauts du réseau perturbé par l'oxygénation [Bao 2011].

IV.3.4. Propriétés optiques

La Figure IV.14.a présente les spectres d'absorption de la matrice PVK et des films composites GO/PVK. Le pic d'absorption du polymère PVK situé à 345 nm correspond aux transitions électroniques $n-\pi^*$ dans les groupes carbazoles [Sonone 2014, Aleshin2015, Bindumadhavan 2015]. L'introduction du GO dans la matrice polymère augmente l'absorption dans la gamme spectrale supérieure à 350 nm, et entraîne l'apparition de l'absorption " queue " dans la région visible du spectre. Cette augmentation de l'absorption pour les nanocomposites GO/PVK peut être attribuée à l'augmentation de l'interaction en transfert de charge entre les nanocharges GO et la matrice polymère PVK. De même, Goa et al. [Goa 2010] ont reporté le même comportement dans le cas de PVK chargé par les fullerènes.

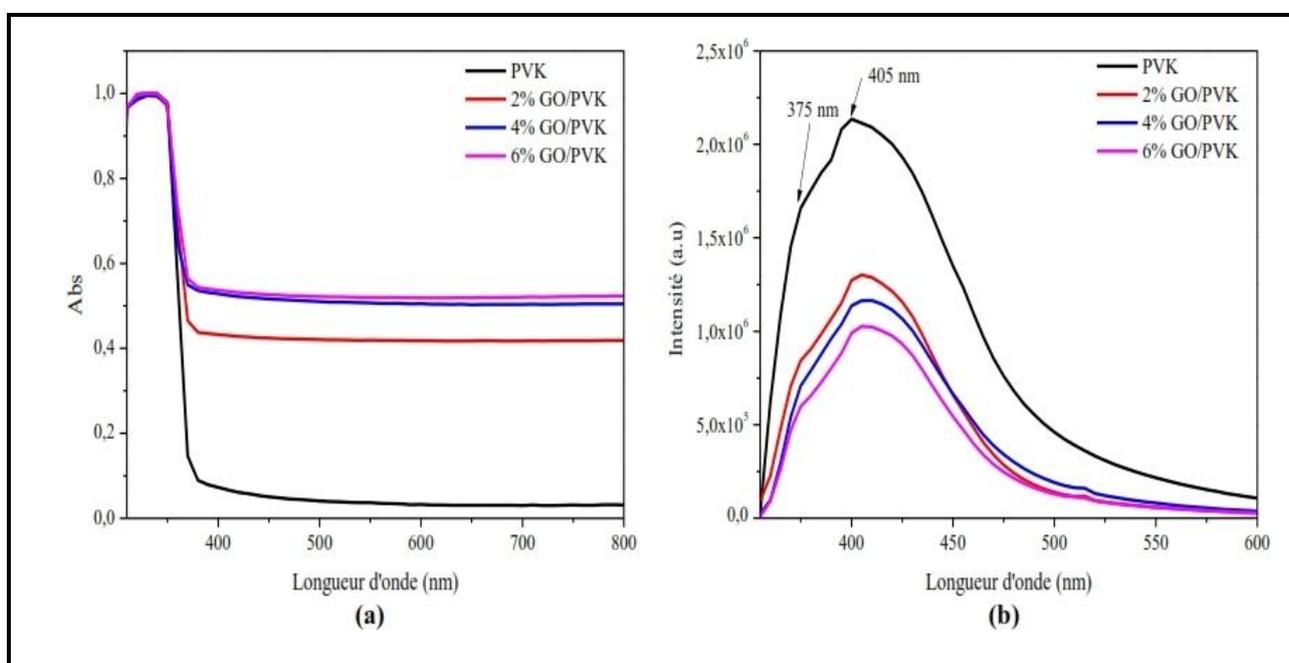


Figure IV. 14 : Spectres (a) Absorption optique (b) Photoluminescence des composites GO/PVK avec différentes concentrations de GO.

La Figure IV.14.b présente les spectres PL de la matrice PVK non chargée et des films GO/PVK. Le PVK est un polymère présentant un spectre d'émission, qui couvre toute la région bleue, dû à la présence des groupes carbazoles. Comme montré dans la Figure IV.14.b, le spectre PL de la matrice PVK contient des bandes à 375 nm et à 405 nm, attribuées au processus radiatif dans les groupes carbazoles chromophores. Cependant, les bandes à 514 nm pour les films composites GO/PVK ont été attribuées à la formation des réseaux de transfert de charges entre les deux constituants. Grazulevicius et al. [Grazulevicius 2003] ont montré que les deux paires d'électrons de l'atome d'azote présents dans les molécules de PVK participent au transfert de charges avec les électrons de C=C (sp^2) du graphène. En augmentant le taux de GO, un déplacement très faible de la bande à 375 nm vers le bleu a été observé, dû à l'augmentation du gap [Gao 2010]. Les mêmes observations ont été reportées dans le cas des nanocomposites PVK/SWCNT [Baibarac 2007].

Les spectres PL obtenus peuvent montrer un transfert de charges entre les groupes carbazoles de la matrice PVK et les groupes fonctionnels oxygénés du GO, qui se manifeste dans les spectres PL des films GO/PVK avec différentes concentrations. Il est intéressant de noter qu'avec l'ajout de GO, la diminution de la luminescence observée, est attribuée à l'effet quenching de la PL, dû au transfert des électrons-trous à partir des chaînes de la matrice polymère vers le graphène [Aleshin 2015, Advincula 2015]. Cependant, Wang et al. [Wang 2000] ont montré que cette diminution peut être due aussi à la présence de la matrice PVK enrobée autour des nanofeuillets de graphène qui mène à un transfert de charges à l'interface entre le polymère et les nanocharges.

IV.3.5. Caractérisation de la cellule organique à base de GO/PVK

IV.3.5.1. Méthode de préparation de la cellule

Des substrats en verre de 12 × 12 mm revêtus par ITO, ont été pré-nettoyés par ultrasons pendant 15 minutes à chaque fois avec de l'éthanol, de l'acétone et de l'isopropanol, dans cet ordre. La solution de GO/PVK a été déposée sur le verre ITO, suivie par l'élimination du solvant sous azote et à température ambiante pendant 24h. Les épaisseurs des films composites de 200 nm ont été mesurées par un profilomètre mécanique DEKTAK XT. Afin d'obtenir un dispositif d'une structure empilée sous forme ITO/GO : PVK/Ag, nous avons déposé une couche électrode d'argent (Ag) de 250 nm par l'évaporation sur la surface du film GO/PVK sous pression et sous vide de 10^{-7} Torr, comme représenté sur la Fig. IV.15.

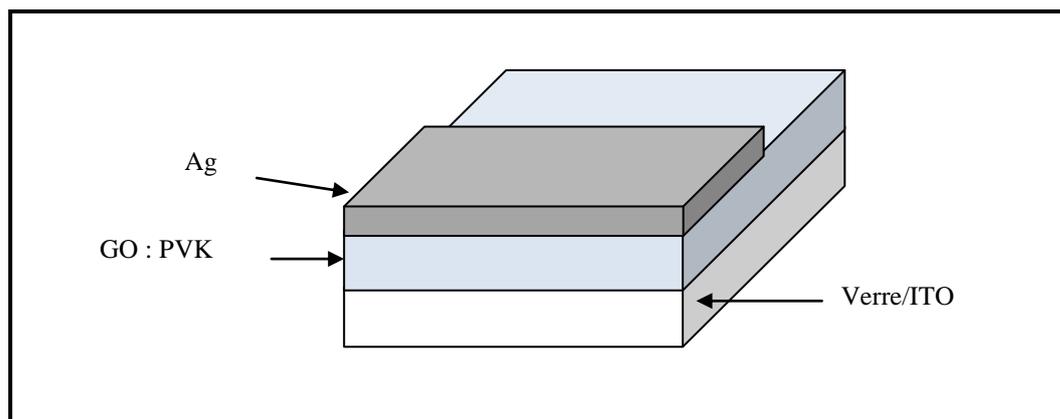


Figure IV. 15 : Structure d'une cellule organique ITO/GO:PVK/Ag

IV.3.5.2. Caractéristiques Courant-Voltage (J-V)

Les densités de courant des dispositifs à base de GO/PVK en fonction de la tension appliquée, avec une quantité croissante de GO, ont été présentées dans la Figure IV.16.a. L'asymétrie des courbes de J-V est due à la différence entre les deux électrodes qui sont l'ITO (~ 4,8 eV) et l'argent (~ 4,5 eV). Les densités du courant ont été augmentées faiblement par l'ajout des nanocharges GO dans le dispositif. Les dispositifs contenant 6wt% GO, présentent de meilleures performances. Les courbes J-V en échelle logarithmique du dispositif fabriqué avec la matrice PVK comme couche active, montrent un dispositif de faible conductivité attribuée à la nature isolante du PVK. Après l'ajout du GO dans la matrice PVK, une petite augmentation de la conductivité électrique a été observée, mais pas une commutation « switching » de la conductance. L'effet du « switching » de la conductance a été observé pour des concentrations élevées de GO jusqu'à 9-10 wt% [Aleshin 2015].

L'effet du « switching » de la conductance de cette couche active, peut être attribuée aux électrons piégés par les nanofeuillets du graphène. Les mouvements des électrons de la matrice PVK aux nanocharges GO par le transfert de charges intramoléculaires, donnent lieu à une meilleure conductivité du composite [Hwang 2017].

Avec la faible concentration du GO dans les composites, PVK est l'élément dominant et présente la couche active dans les dispositifs actuels. Par rapport au niveau LUMO de PVK (2,2 eV), le graphène présente un niveau d'énergie élevé (4,9 eV) qui sert à piéger et à

transporter les électrons. Lorsque la tension est appliquée, les électrons sont injectés dans les matériaux composites et piégés par le graphène.

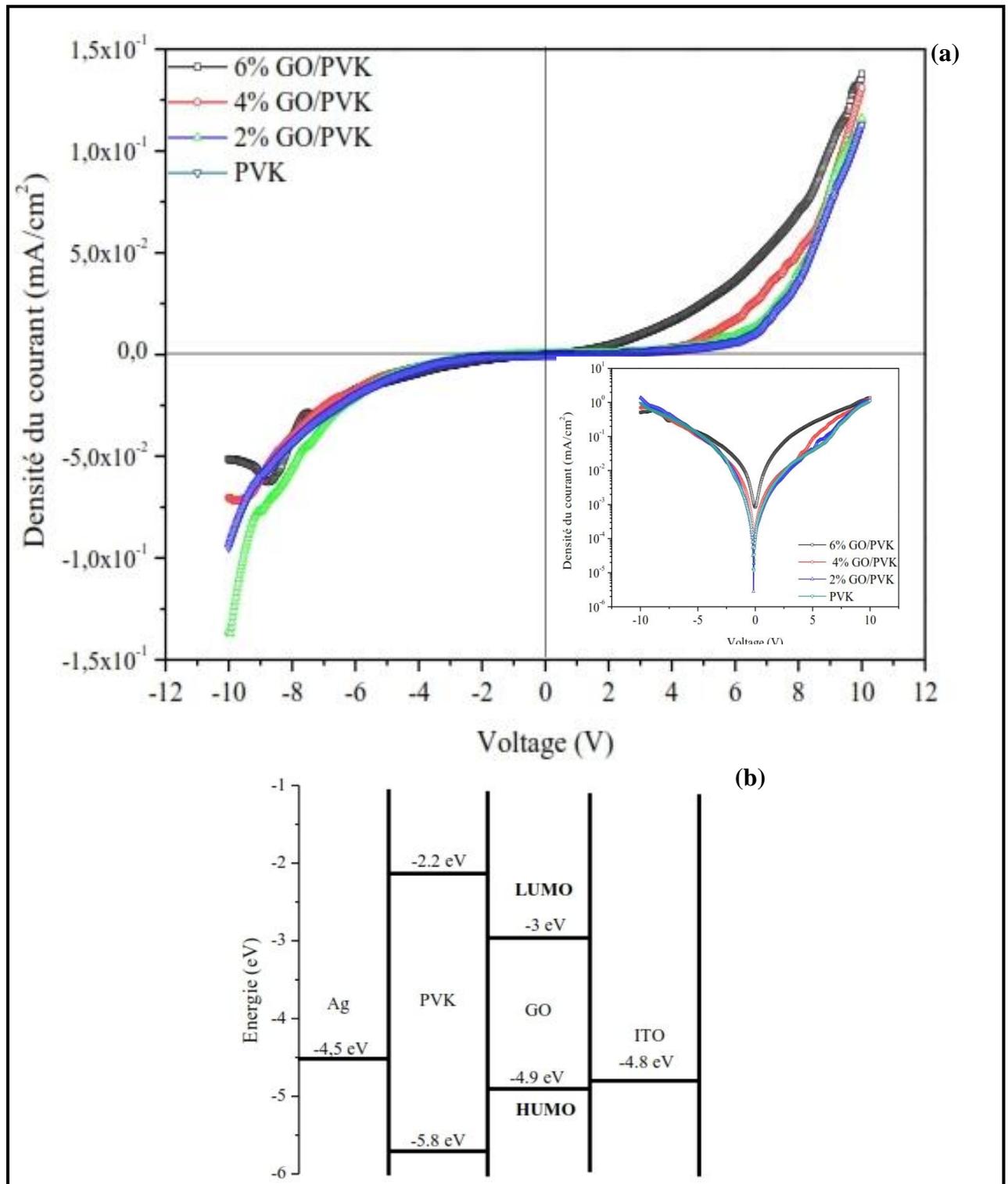


Figure IV. 16 : (a) courbes de J-V des composites GO/PVK et (b) Diagramme des énergies de chaque constituant de la cellule ITO/GO : PVK/Ag

Zhang et al ont montré que lorsque la concentration du graphène augmente dans les composites, la distance entre les nanofeuilles du graphène est réduite et les réseaux conjugués sont formés, et le graphène peut entrer en contact direct avec les deux électrodes, éliminant l'espace entre les couches près de l'interface PVK / Ag. Par conséquent, la plupart des centres de piège des électrons est remplie et rend les dispositifs hautement conducteurs [Zhang 2012]. Néanmoins, notre dispositif présente une faible conductivité et aucun « switching » de la conductance n'a été observé. Il faut noter que 6% ne donne pas un quenching total et donc, il faudra insérer des concentrations plus importantes pour favoriser la dissociation des paires électrons-trous, et par conséquent, améliorer l'efficacité du dispositif.

IV.4. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons montré l'efficacité des nanofeuillets du graphène à améliorer les propriétés électriques de la matrice PEDOT : PSS. Un dispositif solaire organique d'une performance de 3.06% pour les films de 3 wt% GO/PEDOT : PSS a été réalisé ; ce qui représente 43% par rapport à une cellule basée sur la matrice PEDOT : PSS seule. Le composite GO/PEDOT : PSS est une couche prometteuse pour les applications photovoltaïques organiques.

Une structure ITO/GO : PVK/Ag en intégrant à la fois une matrice semi-conductrice organique PVK et des nanofeuillets de GO avec des électrodes ITO et Ag ; a été aussi développée. La conductivité électrique et la commutation de la conductance peuvent être observées pour des concentrations élevées de GO dans la matrice PVK en favorisant le transfert de charges et la dissociation des paires électrons-trous, ce qui améliore l'efficacité de ce dispositif. Un transfert de charges entre les groupes carbazoles du PVK et les groupes oxygénés du GO a été montré par les mesures de la photoluminescence, qui se manifeste dans l'émission bleu-verte des films composites GO/PVK.

Référence-Chapitre IV

Advincula R. (2015), Patent N°US 8932671.

Aleshin AN, Shcherbakov IP, Komolov AS, Petrov VN, Trapeznikova IN. (2015), *Org. Elect.*, Vol. 16, pp. 186–194.

Baibarac M, Baltog I, Lefrant S, Gomez-Romero P. (2007), *J. Polym.*, Vol. 48, pp. 5279-5285 (2007).

Bakour A, Baitoul M, Faulques E, Wéry J. (2016), *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, Vol. 74, pp.1-4.

Bao C, Guo Y, Song L, Hu Y. (2011), *J. Mater. Chem.*, Vol. 21, pp. 13942-13950.

Basavaraja C, Jo EA, Huh DS, (2010), *Mater. Lett.* Vol. 64, pp. 762-770.

Bindumadhavan K, Roy S, Srivastava SK, Nayak BB. (2015), *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 15, pp. 3733–3742.

Bubnova O, Khan ZU, Malti A, Braun S, Fahlman M, Berggren M, Crispin X. (2011), *Nat. Mater.*, Vol.10, pp. 429–433.

Burroughes JH, Bradley DD C, Brown AR, Marks RN, Mackay K, Friend RH, Burns PL, Holms AB. (1990), *Nature*, Vol. 347, pp. 539-541.

Campoy-Quiles M, Ferenczi T, Agostinelli T, Etchegoin PG, Kim Y, Anthopoulos TD, Stavrinou PN, Bradley DC, Nelson J. (2008), *Nat. Mater.*, Vol. 7, pp. 158-164.

Chang H, Wang G, Yang A, Tao X, Liu X, Shen Y, Zheng Z. (2010), *Adv. Funct. Mater.*, Vol.20, pp. 2893–2902.

Chen Y, Huang ZE, Cai RF. (1996), *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* Vol.34, pp. 631-640.

Chou TR, Chen SH, Chiang YT, Lin YT, Chao CY. (2015), *J. Mater. Chem. C*, Vol. 3, pp. 3760-3766.

Dang ZM, Zhou T, Yao SH, Yuan JK, Zha JW, Song HT, Li JY, Chen Q, Yang WT, Bai JJ. (2009), *Adv. Mater.* Vol. 21, pp. 1-5.

De S, Higgins TM, Lyons PE, Doherty EM, Nirmalraj PN, BlauWJ, Boland JJ, Coleman JN. (2009), ACS Nano, Vol. 3, pp. 1767–1774 (a).

De S, Lyons PE, Sorel S, Doherty EM, King PJ, Blau WJ, Nirmalraj PN, Boland JJ, Scardaci V, Joimel J, et al. (2009), ACSNano, Vol. 3, pp. 714–720 (b).

El-Agez TM, Taya SA, El Tayyan AA, Abdellatif MS, Afghjani A. (2013), Phys. Rev. Res. Intern., Vol. 3(4), pp. 306-320.

Gao L, Congju L, (2010), J. Lumin. Vol. 130, pp. 236-245.

Garnett EC, Cai W, Cha JJ, Mahmood F, Connor ST, Greyson CM, Cui Y, McGehee MD. (2012), Nat. Mater, Vol. 11, pp.241–249.

Geim AK, Novoselov KS. (2007), Nat. Mater, Vol.6, pp. 183–191.

Goumri M, Khenfouch M, A, Wéry J, Baitoul M. (2016), Appl. Phys. A, Vol. 122, pp. 212-219.

Grazulevicius JV, Stroehriegl P, Pielichowski J, Pielichowski K, (2003), Prog. Polym. Sci. Vol. 28, pp. 1297-1303.

Ha YH, Nikolov N, Pollack SK, Mastrangelo J, Martinand BD, Shashidhar R. (2004), Adv. Funct. Mater, Vol. 14(6), pp. 615-623.

Hsiao YS, Whang WT, Chen CP, Chen YC. (2008), J. Mater. Chem. Vol. 18, pp. 5948–5955.

Hua J, Chen D, Jing X, Xu L, Yu Y, Zhang Y. (2003), J. Appl. Polym. Sci. Vol. 87, pp. 606-614.

Hwang EH, Adam S, Sarma SD. (2007), Phys. Rev. Lett., Vol. 98, pp 1-4.

Kim GH, Hwang DH, Woo SI. (2012), Phys. Chem, Vol.14, pp. 3530–3536.

Kim GH, Shao L, Zhang K, Pipe KP. (2013), Nat. Mater, Vol.12, pp. 719–723.

Lee JY, Connor ST, Cui Y, Peumans P. (2008), NanoLett., Vol. 8, pp. 689–692.

Li F, Cai K, Shen S, Chen S. (2014), Synt. Met, (2014), Vol. 197, pp. 58–61.

Ling QD, Lim SL, Song Y, Zhu CX, Chan DSH, Kang EY, Neoh KG. (2007), Langmuir, Vol. 23, pp. 312-319.

Liu G, Zhuang X, Neoh KG, Chen Y, Kang ET, Zhang B, Zhu J. (2009), Appl. Phys. Lett, Vol. 95, pp. 253301-253310.

Maity A, Ray SS. (2008), J. Nanosci. Nanotechnol, Vol. 8, pp. 1728-1737.

Osterholm A, Lindfors T, Kauppila J, Damlin P. (2012), Electrochim. Acta, Vol. 83, pp. 463-470.

Park T, Park C, Kim B, Shin H, Kim E. (2013), Energy Env. Sci, Vol. 6, pp.788–792.

Pasha A, Roy AS, Murugendrappa MV. et al. (2016), J. Mater. Sci: Mater Electron, Vol. 27, pp. 8332-8336.

Pei S, Zhao J, Du J, Ren W, Cheng HM. (2010), Carbon, Vol. 48, pp. 4466-4475.

Senawi SA, Kasim A, Razali WAW, Mohamed R, Ridzwan HJM. (2011), Sol. Sta. Sci. Technol, Vol. 19, pp. 200-206.

Song Y, Ling QD, Lim SL, Teo EYH, Tan YP, Li L, Kang ET, Chan DSH, Zhu C.(2007), IEEE Electron DeviceLett, Vol. 28, pp. 107-110.

Sonone RS, Raut VM, Murhekar GH. (2014), Inter. J. Adv. Res. Chem. Sci, Vol. 1, pp. 87-94.

Thinh PX, Basavaraja C, Huh DS. (2011), 18TH International Conference on composite materials.

Wang S, Yang S, Yang C, Li Z, Wang J, Ge W, (2000), J. Phys. Chem. B, Vol. 104, pp.50-59.

Wu H, Kong D, Ruan Z, Hsu PC, Wang S, Yu Z, Carney TJ, Hu L, Fan S, Cui Y. (2013), Nat. Nanotechnol, Vol. 8, pp. 421–425.

Yin B, Liu Q, Yang L, Wu X, Liu Z, Chen Y. (2010), J. Nanosci. Nanotechnol, Vol. 10, pp.1934–1938.

Yoo D, Kim J, Kim JH. (2014), Nano Res, Vol. 7(5), pp. 717–730.

Yu C, Choi K, Yin L, Grunlan JC. (2011), ACSNano, Vol. 8, pp.57885–7892.

Yue D, Cui R, Ruan X, Huang H, Guo X, Wang Z, Gao X, Yang S, Dong J, Yi F, Sun B. (2014), Org. Elect, Vol. 15, pp. 3482–3486.

Zhang Q, Pan J, Yi X, Li L, Shang S. (2012), Org. Elect, Vol.13, pp. 1289–1295.

Zhang X, Chang D, Liu J, Luo Y. (2010), J. Mater. Chem, Vol. 20, pp. 5080–5080.

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié la physico-chimie des nanomatériaux de carbone et de différents polymères. Le but de ce travail était la production des nanocomposites à matrices polymères de hautes performances mécaniques, thermiques, électriques et optiques par l'utilisation du graphène et ses dérivés avec différentes matrices pour produire des dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques.

L'étude a été consacrée, d'une part, à la préparation des échantillons nanocomposites à matrice isolante PVA par la méthode des mélanges en solution et par la réduction in-situ des dérivés du graphène, et d'autre part, à la fabrication des films nanocomposites à base de polymères conducteurs PEDOT : PSS et semi-conducteurs PVK. Ces derniers ont été utilisés comme des couches de collecte et de transfert de trous à l'électrode dans des cellules photovoltaïques organiques.

L'oxydation du graphite représente une méthode efficace pour produire l'oxyde de graphène après un procédé d'ultrasonication, et qui assure une meilleure dispersion et exfoliation de ce dernier dans la matrice PVA, en raison des interactions interfaciales entre les groupes oxygénés de GO et les groupes hydroxyles de la matrice PVA. Les groupes oxygénés jouent un rôle primordial dans la dispersion de GO dans la matrice PVA et la réduction chimique ou thermique in-situ de ces groupes après la dispersion, assure l'exploitation des propriétés intrinsèques du graphène dans les nanocomposites à matrice PVA.

Les techniques de caractérisation expérimentales, notamment, le MEB, le MET, la DRX, la diffusion Raman et l'IRTF; ont montré le niveau de la dispersion et de la distribution des nanofeuillets de graphène et ceux d'oxyde de graphène dans la matrice PVA, confirmant le transfert de charges entre les deux constituants. Les analyses expérimentales telles que l'ATG et le DSC, ont montré l'effet des nanocharges sur la stabilité thermique et sur la cristallisation de la matrice PVA. Les propriétés mécaniques de la matrice PVA, ont été améliorées par l'addition de faibles fractions massiques des nanofeuillets de l'oxyde de graphène (<2%). La photoluminescence stationnaire a montré que GO présente une large bande d'émission bleu-rouge, due à la présence des groupes oxygénés. L'émission PL des composites s'améliore par l'introduction de la matrice PVA et se dégrade par la réduction chimique et thermique.

Nous avons montré que la conductivité s'améliore avec l'augmentation des nanocharges et montrent que la réduction thermique est le processus le plus efficace pour avoir une meilleure conductivité électrique. Une étude optique et électrique comparative a été effectuée entre les nanocomposites à base de graphène et ceux à base de nanotubes de carbone. Cette étude a montré que la mauvaise dispersion des NTC dans la matrice ne favorise pas l'exploitation des propriétés des nanotubes de carbone dans les nanocomposites. Cette étude montre l'efficacité des nanofeuillets du graphène à améliorer les propriétés physico-chimiques de la matrice PVA isolante. Ces excellentes propriétés peuvent élargir les applications de la matrice PVA dans les domaines industriels.

Les cellules solaires organiques d'une structure inversée à base des couches de GO/PEDOT: PSS, ont été réalisées. Les couches à base des composites jouent le rôle d'un transporteur de trous à l'électrode. Les cellules ont montré une efficacité de 3.06% pour une fraction massique de 3% de GO. La conductivité de la matrice PEDOT : PSS a été augmentée par l'ajout de DMSO et de GO, malgré la présence des groupes fonctionnels oxygénés. Le composite GO/PEDOT : PSS est une couche prometteuse pour les applications photovoltaïques organiques.

Une structure ITO/GO : PVK/Ag, en intégrant à la fois une matrice semi-conductrice organique PVK et des nanofeuillets de GO avec des électrodes ITO et Ag, a été développée. Le composite GO/PVK est une couche active formée par des accepteurs/donneurs d'électrons permettant la photo-génération des électrons-trous à partir des excitons. Cette couche joue également le rôle d'un transporteur de charges aux électrodes, ce qui améliore l'efficacité de ce dispositif. Un transfert de charges entre les groupes carbazoles du PVK et les groupes oxygénés du GO, a été montré par les mesures de la photoluminescence, qui se manifeste dans l'émission bleu-verte des films composites GO/PVK. Les améliorations obtenues au niveau des propriétés de ces couches peuvent élargir les champs d'application des polymères conducteurs et semi-conducteurs.

Perspectives

De nombreux résultats prometteurs ont été aboutis au cours de cette thèse, ouvrant la voie à plusieurs perspectives dans les domaines des nanocomposites basés sur les nanocarbone (oxyde de graphène, graphène et nanotubes de carbone).

- Il serait intéressant d'utiliser l'oxyde de graphène réduit thermiquement et chimiquement in-situ pour la fabrication de nouvelles éprouvettes nanocomposites à matrice PVA de propriétés mécaniques améliorées.
- Ce qui concerne les films composites à base des nanotubes de carbone, il est nécessaire d'évaluer les propriétés électriques et mécaniques en utilisant des nanotubes de carbone modifiés par un surfactant pour augmenter leurs dispersions dans les matrices polymères (PVA, PEDOT : PSS, PVK).
- Il serait également intéressant d'évaluer les cellules photovoltaïques en utilisant des couches de GO/ PEDOT : PSS avec un recuit sous température inférieure à 200°C pour exploiter la meilleure conductivité de GO réduit thermiquement.
- Enfin, il serait aussi nécessaire d'évaluer les mesures électriques des cellules organiques à base des couches GO/PVK réduites chimiquement et thermiquement, sans oublier les propriétés morphologiques, structurales et vibrationnelles de ces films nanocomposites.

Publications & Conférences

Liste des Publications

- M. **Goumri**, B. Lucas, B. Ratier, M. Baitoul: Inverted polymer solar cells with a graphene/poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate)(PEDOT:PSS) hole transport layer.(En soumission).
- R. Hatel, M. **Goumri**, B. Ratier, M. Baitoul: Graphene derivatives/Fe₃O₄/polymer nanocomposite films: Optical and electrical properties. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 193, (2017), pp. 156-163.
- M. **Goumri**, C. Poilane, P. Ruterana, B. Bendoudou, J. Wéry, A. Bakour, M. Baitoul: Synthesis and characterization of nanocomposites films with graphene oxide and reduce graphene oxide nanosheets. *Chinese Journal of Physics*, Vol. 55, (2017), pp. 412–422.
- M. **Goumri**, B. Lucas, B. Ratier, M. Baitoul,: Electrical and optical properties of reduced graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites: A comparative study. *Optical Materials*, Vol. 60, (2016), pp. 105-113.
- M. **Goumri**, J. Wéry, A. Bakour, M. Khenfouch, M. Baitoul: Tuning the luminescence and optical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide fonctionnalized with PVA. *Applied Physics. A*, Vol.122, (2016), pp.212-219.

Liste des Conférences

- *Communications Nationales :*

10-12 Nov. 2015: Formation en communication scientifique destinée aux doctorants marocains des filières « **Energie éolienne, Biomasse, Efficacité énergétique et Stockage de l'énergie** » à la Cité d'Innovation de Fès, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah –Fès.

19-21 Déc. 2014 : Participation à l'« **Ecole Expérimentale et Approche Quantique EC2EAQ** ». Faculté de Médecine-Fès.

29 Sep- Oct. 2014 : Participation à l'Ecole de la Microscopie Electronique 2014 à la Cité d'Innovation de Fès par une communication par affiche : « **Controlling the photoluminescence of graphene oxide/Poly (vinyl alcohol) nanocomposites films** ».

25 Juin 2013: Participation à la Journée Doctorale 2013 à la Faculté Des Sciences Dhar El Mahraz-Fès par une communication par affiche : “**Synthesis and characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide.**”

- *Communications Internationales :*

19-21 Nov. 2015 : Participation aux Douzièmes Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux (JMSM-2015) à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès par une communication par affiche : « **Electrical and optical properties of reduced graphene oxide /Poly (vinyl alcohol) composites** ».

28-30 Oct. 2014 : Participation au 1^{er} Colloque Franco-Marocain sur les Energies Renouvelables (COFMER'01) à Rabat par une communication orale : « **Propriétés optiques des films composites à base d'oxyde de graphène et de Poly (vinyl alcool)** ».

7-8 Mai 2014: Participation au 1st International Workshop on Advanced Materials and Energy Applications (FIWAMEA) à Meknès par une communication par affiche: “**Vibrational, structural and thermal properties of Poly (vinyl alcohol) nanocomposites based on graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by an ecological process**”.

Résumé

Les travaux de cette thèse portent sur la compréhension des interactions aux interfaces dans les nanocomposites en vue de leurs applications dans les dispositifs électroniques. Les nanocomposites à matrices polymères de hautes performances thermomécaniques, optiques et électriques, ont été fabriqués en utilisant les nanocharges comme l'oxyde de graphène (GO), l'oxyde de graphène réduit (RGO) et les nanotubes de carbone (NTC). L'étude a porté sur des nanocomposites à matrice isolante (PVA), conductrice (PEDOT : PSS), et à matrice de polymère semi-conducteur (PVK). Les propriétés mécaniques, thermiques, optiques et électroniques des matrices polymères ont été améliorées par l'addition de faibles fractions massiques de nanocharges, ce qui peut élargir les champs d'application de ces nanocomposites dans plusieurs domaines industriels. Les films nanocomposites à matrice PEDOT : PSS et PVK, ont été utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques et électroniques. L'amélioration de l'efficacité du dispositif photovoltaïque à base de la matrice PEDOT : PSS est due à une meilleure collecte des trous de la couche GO/PEDOT : PSS. La couche active GO/PVK du dispositif électronique joue le rôle d'un transporteur de charges aux électrodes, ce qui améliore la performance de ce dispositif.

Mots-clés : Graphène, Nanotube de carbone, Matrice polymère, Nanocomposite, Propriétés optiques, Interactions aux interfaces, Dispositifs optoélectroniques.

Abstract

The works of this thesis focus on the understanding of interactions at interfaces in nanocomposites for their applications in electronic devices. Polymer matrix based nanocomposites of high thermomechanical, optical and electrical performances, have been manufactured by using nanocharges such as graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (RGO) and carbon nanotubes (NTC). The study focused on nanocomposites of insulating matrix (PVA), conductive matrix (PEDOT: PSS), and semiconductor polymer matrix (PVK). The mechanical, thermal, optical and electronic properties of the polymer matrices have been improved by the addition of low mass fractions of the nanofillers, which can broaden the application fields of these nanocomposites in several industrial fields. The nanocomposite films based on PEDOT: PSS and PVK matrix have been used in the manufacture of photovoltaic and electronic cells. The improvement of the photovoltaic device efficiency based on the PEDOT: PSS matrix is due to a better collection of holes of the GO / PEDOT: PSS layer. The GO / PVK active layer of the electronic device plays the significant role of a charges carrier to electrodes, which improves the performance of this device.

Keywords: Graphene, Carbon nanotube, Polymer matrix, Nanocomposite, Optical properties, Interfaces interactions, Optoelectronic devices.