



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

Formation Doctorale: SMPI

Discipline: Physique

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

Laboratoire: Physique de solide

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

DERKA OUI I s s a m

**Etude des nanocomposites d'oxydes de vanadium sur du graphène:
Synthèse et Amélioration de leurs performances optoélectroniques**

Soutenue le 06/07/2018 devant le jury composé de:

Pr. Baitoul Mimouna	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz- Fès.	Président
Pr. Benyoussef Abdelilah	Académie des Sciences et Technique Hassan II- Rabat.	Rapporteur
Pr. Zazoui Mimoun	Faculté des Sciences et Techniques- Mohammadia.	Rapporteur
Pr. Bouslykhane Khalid	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz- Fès.	Rapporteur
Pr. Haddou El Ghazi	Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers Casablanca.	Invité
Pr. Zorkani Izeddine	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz- Fès.	Membre
Pr. Khenfouch Mohammed	Université d'Afrique de Sud- CSET-Florida.	Membre
Pr. Jorio Anouar	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz- Fès.	Directeur de thèse

Année universitaire: 2017-2018



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

Thèse De Doctorat Présentée Par: DERKAOUI Issam

Formation Doctorale: SMPI

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

Laboratoire: Physique de solide

Titre: Etude des nanocomposites d'oxydes de vanadium sur du graphène: Synthèse et Amélioration de leurs performances optoélectroniques

Résumé

Les travaux de recherche de cette thèse portent sur la compréhension des mécanismes de croissances et des transitions de phases d'oxydes de vanadium nanostructurés (VO-NPs) et leurs nanocomposites en vue de leurs applications dans le domaine de stockage d'énergie. L'objectif de ce travail est de synthétiser différentes structures et morphologies des VO-NPs et de leurs nanocomposites, de stœchiométrie spécifique et de cristallinité accrue, par des méthodes plus simples et bénéfiques qui permettent d'améliorer leurs performances optiques et électriques. L'importance des paramètres externes tels que le pH, le temps et la température du recuit sont aussi discutées. Ces différents paramètres constituent non seulement des facteurs importants pour contrôler la taille, la forme et la structure du produit final, mais ils permettent également d'améliorer ses propriétés optoélectroniques. Simultanément, l'étude a démontré que l'introduction des nanofeuilles d'oxyde de graphène réduit (rGO) ne se limite pas à la modification des propriétés structurales, morphologiques et vibrationnelles des VO-NPs, mais a eu également un impact significatif sur l'amélioration des performances optiques et électriques des VO-NPs dans rGO/VO-NPs nanocomposites. Ces résultats sont très prometteurs pour l'insertion de ces nanoparticules des VO-NPs ainsi que leurs nanocomposites dans des électrodes pour les batteries lithium-ion (LIBs).

Mots clés: Oxydes de vanadium nanostructurés, Oxyde de graphène réduit, Nanocomposites, Mécanismes de croissances, Propriétés optoélectroniques.

Title: Study of nanocomposites graphene/vanadium oxides NPs: Synthesis and improvement of their optoelectronic performances

Abstract

The researches of this thesis focus on the understanding of growth mechanisms and phase transitions of nanostructured vanadium oxides and their nanocomposites for their energy storage applications. The main purpose of this work is to synthesize various structures and morphologies of VO-NPs and their nanocomposite, with their specific stoichiometry and their enhanced crystallinity, using simple and advantageous procedures that can enhance their optical and electrical performances. The importance of the external parameters such as pH, time, and annealing treatment is also discussed. These different parameters constitute the key factors not only to control the size, shape and structure of the final product, but also to improve its optoelectronic properties. Also, the found results showed that the introduction of reduced graphene oxide nanosheets (rGO) affects not only the structural, morphological and vibrational properties of VO-NPs, but also improves the optical and electrical performance of VO-NPs in the rGO/VO-NPs nanocomposites. These results are very promising for the incorporation of these nanoparticles of VO-NPs and their nanocomposites as electrodes in lithium-ion battery (LIBs).

Keywords: Nanostructured vanadium oxides, Reduced graphene oxide, Nanocomposites, Growth mechanisms, Optoelectronic properties.



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

À mes parents Abderrahmane et Rkia qui m'ont tant apporté,

À mes belles sœurs Safae et Chaymae,

À mon frère Zaid,

À toute ma famille et mes amis,



Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences Dhar El Mahrz-
Centre d'Études Doctorales
"Sciences et Technologies"

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse de doctorat du Centre d'Etude Doctorale «Sciences et Technologies» au sein de la Formation Doctorale: Sciences des Matériaux et Procédés Industriels, spécialité Sciences des matériaux pour l'énergie et l'environnement au sein de la Faculté des Sciences Dhar El Mahrz de Fès, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse M. Anouar Jorio Professeur à l'Université de Sidi Mohamed Ben Abdellah, pour m'avoir soutenu tout au long de cette thèse et de m'avoir confié ce travail. Je le remercie également pour la direction de ce travail et pour avoir supporté mon stress régulier ainsi que pour son savoir dans des domaines scientifiques très diversifiés qui ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

J'aimerais spécialement exprimer ma grande gratitude à mon co-directeur de thèse M. Mohammed Khenfouch, Dr. Chercheur à l'Université d'Afrique de sud CSET, non seulement pour son savoir-faire et son soutien durant le déroulement de la thèse, mais aussi pour ses conseils et sa disponibilité qui ont permis de faciliter grandement les travaux entrepris et d'améliorer leurs qualités de manière manifeste. Encore merci à vous pour le temps que vous m'avez consacré.

Je remercie Mme. Mimouna Baitoul, Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie également M. Izeddine Zorkani, Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès, pour son aide et son soutien constant et pour les échanges fructueux que nous avons entretenus durant mes années de thèse. Je le remercie également d'avoir accepté d'être examinateur de cette thèse.

Je tiens à remercier Professeur Abdelilah Benyoussef, Membre de l'Académie des Sciences et Technique Hassan II Rabat, et M. Mimoun Zazoui, Professeur à la Faculté des sciences et techniques Mohammadia, ainsi que M. Khalid Bouslykhane, Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je les remercie pour leurs remarques et leurs conseils judicieux.



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

Je remercie également M. Haddou El Ghazi, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers Casablanca, pour avoir accepté de faire partie du jury lors de la soutenance de mes travaux.

Je tiens à remercier Monsieur Malik Maaza, Président /Professeur à l'UNISA/iThemba LABS-NRF d'Afrique de Sud et Monsieur Bakang Moses Mothudi, Professeur à l'université d'Afrique de Sud UNISA, d'avoir accepté de m'accueillir au sein de laboratoire UNISA de l'université d'Afrique de Sud dans le cadre de stage de recherche, et pour leurs grands intérêts qu'ils ont accordé à mes travaux.

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), du centre international de physique théorique en Italie (ICTP) et du laboratoire UNISA, qui m'ont marqué par leur générosité professionnelle et leur serviabilité. A vous tous, j'exprime ma profonde gratitude.

Je tiens également à remercier tous mes amis et collègues du laboratoire de physique du solide avec qui j'ai pu passer des moments de partage et d'échange et j'ai savouré le goût de la recherche scientifique, pour leur sympathie et leur esprit d'équipe.

Une mention spéciale sera attribuée à mes très chers amis pour leur soutien et leur humour qui ont été d'un grand soutien.

Je tiens à remercier mes parents, mon frère et mes deux sœurs et ma famille pour leur soutien sans faille tout au long de ces années d'études. A eux je dédie cette thèse. Merci à vous tous de m'avoir fait confiance.

À tous ceux qui me sont chers,



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

Sommaire

Remerciements	i
Sommaire	iii
Liste des Figures	viii
Liste des Tableaux	xii
Liste des abréviations	xiii
Introduction Générale	1
Motivation et Objectif	3
Organisation de la thèse	3
Chapitre I: Revue Bibliographique et Présentation Générale	5
Introduction du Chapitre I	6
I Nanotechnologie et nanomatériaux et nanocomposites	7
I.1 Nanotechnologie	7
I.2 Nanomatériaux	7
I.2.1 Approche ascendante et approche descendante	8
I.2.2 Propriétés des nanomatériaux	8
I.3 Nanocomposites	9
II Oxydes de vanadium à transition de phase	10
II.1 Oxydes de vanadium	10
II.1.1 Diagramme de phase	10
II.1.2 Phases et propriétés	11
II.1.3 Température de transition	13
II.2 Dioxyde de vanadium VO ₂	14
II.2.1 Propriétés structurales de dioxyde de vanadium (VO ₂)	14
II.2.2 Propriétés optoélectronique de dioxyde de vanadium (VO ₂)	18
II.2.3 Changement de la température de transition (T _c)	20
II.3 Méthodes de synthèse	23
II.3.1 Voie hydrothermale	23
II.3.2 Sol-gel	25
II.3.3 Pulvérisation cathodique	25



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

II.3.4	Dépôt par ablation laser (PLD)	26
III	Graphène et ses dérivées	27
III.1	Oxyde de graphène (GO)	27
III.1.1	Histoire et synthèse	27
III.1.2	Méthode d'exfoliation	28
III.2	Oxyde de graphène réduit (rGO)	29
III.2.1	Critères utilisés pour déterminer l'effet de la réduction	30
III.2.2	Stratégies de la réduction de rGO	32
IV	Nanocomposites rGO/VO-NPs et leurs applications dans le domaine de	
	stockage d'énergie	35
IV.1	Synthèse des nanocomposites graphène/NPs	36
IV.2	Synthèse des nanocomposites rGO/VO ₂ (B) et leurs performances	37
	Conclusion	38
	Références	40
Chapitre II:	Synthèse de rGO, VO-NPs et de nanocomposites rGO/VO-NPs	47
	Introduction	48
I	Synthèse d'oxyde de graphène réduit	48
I.1	Oxydation du graphite et synthèse du graphène	48
I.1.1	Mécanisme de croissance	49
I.2	Réduction d'oxyde du graphène	49
I.2.1	Réduction et mécanisme de croissance d'oxyde du graphène par voie chimique	49
II	Synthèse des VO-NPs et de nanocomposites rGO/VO-NPs par voie	
	hydrothermale	50
II.1	Principe et matériel	51
II.1.1	Le réacteur d'autoclave	51
II.1.2	Réactifs et solvants	52
II.2	Synthèse des nanoparticules des oxydes de vanadium par voie hydrothermale	52
II.2.1	Description et mécanisme de croissance	53
II.3	Synthèse de nanocomposites: rGO/VO ₂ +V ₄ O ₉ +V ₆ O ₁₃	57
II.3.1	Description et mécanisme de croissance	58
III	Synthèse de VO-NPs et leurs nanocomposites par voie micro-ondes (SRC)	61
III.1	Principe et matériel	61



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

III.1.1 Micro-ondes SRC	61
III.1.2 Réactifs et solvants	64
III.2 Synthèse des VO-NPs: VO ₂ (R), VO ₂ (B) + V ₆ O ₁₃	65
III.2.1 Description et mécanisme de croissance	65
III.3 Synthèse de nanocomposites: rGO/VO ₂ (R) et rGO/VO ₂ (B) + V ₆ O ₁₃ par micro-ondes SRC	67
Conclusion	67
Références	69
Chapitre III: Etudes des propriétés structurales et morphologies de rGO, VO-NPs et de rGO/VO-NPs nanocomposites	71
Introduction	72
I Etude des propriétés structurales et morphologies de rGO, VO-NPs et rGO/VO-NPs par diffraction des rayons X	72
I.1 Analyse des propriétés structurales et morphologies de l'oxyde de graphène réduit	72
I.1.1 1.1 Structure et morphologie de rGO par DRX et MET	72
I.2 Analyse des propriétés structurales et morphologies des VO-NPs et rGO/VO-NPs par voie hydrothermale	73
I.2.1 Structure et morphologie des VO-NPs par DRX, MEB et MET	73
I.2.2 Structure et morphologie de rGO/VO-NPs par DRX, MEB et MET	77
I.3 Analyse des propriétés structurales et morphologies des VO-NPs et rGO/VO-NPs par voie micro-ondes SRC	80
I.3.1 Structure et morphologie des VO-NPs par DRX et MEB	80
I.3.2 Structure et morphologie de VO ₂ (B) + V ₆ O ₁₃	84
II L'influence des paramètres externes sur la structure et la morphologie des VO-NPs	88
II.1 Effet du pH	88
II.1.1 Contrôle de structure et de morphologie des VO-NPs par la voie hydrothermale	88
II.2 Effet du temps	91
II.2.1 Contrôle de la structure et de la morphologie des VO-NPs par voie micro-ondes SRC	91
II.3 Effet de la température du recuit	93
II.3.1 Contrôle de la structure et de la morphologie des VO-NPs par les deux voies d'élaborations	93
Conclusion	95
Références	96



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

Chapitre IV: Etudes des propriétés vibrationnelles et optoélectroniques des nanocomposites à base des oxydes de vanadium		98
Introduction		99
I Etude des propriétés vibrationnelles de rGO, VO-NPs et rGO/VO-NPs par spectroscopie infrarouge et diffusion Raman		100
I.1	Analyse des propriétés vibrationnelles de l'oxyde de graphène réduit	100
I.1.1	Etude du spectre de rGO par les spectroscopies IR-FT et Raman	100
I.2	Analyse des propriétés vibrationnelles de VO-NPs et rGO/VO-NPs synthétisées par voie hydrothermale	101
I.2.1	1.1 Etude du spectre des VO-NPs par les spectroscopies IR et Raman	101
I.2.2	Etude du spectre de nanocomposite rGO/VO-NPs par les spectroscopies IR et Raman	104
II Etude des propriétés optoélectroniques de rGO, VO-NPs et rGO/VO-NPs		107
II.1	Analyse des propriétés optiques des VO-NPs synthétisées par voie hydrothermale	107
II.1.1	Propriétés optique de rGO, VO ₂ +V ₄ O ₇ et rGO/VO ₂ +H ₂ VO ₃ +V ₆ O ₁₃	107
II.1.2	Spetre de réflectance Uv-Vis des VO-NPs (VO ₂ +V ₄ O ₇) et leurs nanocomposites (rGO/VO ₂ +H ₂ VO ₃ +V ₆ O ₁₃)	109
II.1.3	L'évolution de l'absorbance optique en fonction du pH de nanocomposites: rGO/VO ₂ (A)+VO ₂ (B), rGO/VO ₂ (B) et rGO/VO ₂ (H ₂ O) _{0,5}	109
II.2	Analyse des propriétés électriques des VO-NPs et des nanocomposites synthétisées par voie hydrothermale	111
II.2.1	Propriétés électriques des VO-NPs (VO ₂ +V ₄ O ₇) et leurs nanocomposites.	111
II.2.2	La conductivité électrique en fonctions du pH	112
II.2.3	La conductivité électrique en fonctions de la température du recuit	114
III Etude des propriétés électriques des VO-NPs synthétisées par voie micro-ondes SRC		116
III.1	Analyse des propriétés électriques des VO-NPs synthétisées par micro-ondes SRC	116
III.1.1	Effet du temps sur les propriétés électriques des VO-NPs: VO ₂ (R) et VO ₂ (B) + V ₆ O ₁₃	116
III.1.2	Effet de la température du recuit sur les propriétés électriques des VO-NPs: VO ₂ (R), VO ₂ (B) + V ₆ O ₁₃ , V ₂ O ₅ et VO ₂ (B).	117
IV Mesure de la résistivité et de la conductivité des VO-NPs et rGO/VO-NPs par la méthode quatre pointes en ligne		120
Conclusion		125
Références		126



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

Conclusion Générale et perspective	128
Liste des publications	130
Liste des communications orales & affichés	131



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

Liste des Figures

Figure I-1: Représentation schématique (a) mécanisme de détection de NO_2 sur le nanocomposite $\text{rGO-Cu}_2\text{O}$ [11] et (b) formation de nanocomposites $\text{rGO/V}_3\text{O}_7$ par décomposition micro-explosive du peroxyvanadate d'ammonium [9] _____ 10

Figure I-2: Diagramme de phase binaire vanadium-oxygène V-O avec la série de Magnéli, $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$, surlignée en bleu, tandis que la série de Wadsley, $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$, surlignée en vert [17] _____ 11

Figure I-3: (a) Représentation de la structure de V_2O_5 à partir de polyèdres de coordination VO_5 (les ions V et O se présentent comme des boules grises et rouges, respectivement). (b) Amélioration des performances électrochimiques de la cathode de la batterie de lithium [24] _____ 13

Figure I-4: Certains oxydes de vanadium présentant une transition isolant-métal [26] _____ 14

Figure I-5: Structure de VO_2 (a) rutile (R) à haute température, (b) monoclinique (M_1) à basse température et (c) monoclinique base centrée (M_2) à basse température [27] _____ 15

Figure I-6: Structure cristalline des différents oxydes de vanadium; (a) $\text{VO}_2(\text{B})$, (b) $\text{VO}_2(\text{A})$, (c) $\text{VO}_2(\text{P})$, (d) $\text{VO}_2(\text{D})$, (e) $\text{VO}_2(\text{P})$ et (f) $\text{VO}_2(\text{T})$ _____ 19

Figure I-7: Illustration schématique de la structure de bandes de VO_2 (a) dans l'état isolant et (b) dans l'état métallique [56] _____ 18

Figure I-8: Variation de la résistivité en fonction de la température des différentes phases de VO_2 [58] _____ 19

Figure I-9: Transmission optique de VO_2 (a) à différentes températures et longueurs d'ondes et (b) à différentes longueurs d'ondes au cours du chauffage et du refroidissement [60]. _____ 20

Figure I-10: Mesures de transmittance optique en fonction de la température, (a) films de VO_2 dopé par des anions Tb^{3+} [68] et (b) films de VO_2 dopé par des anions de Fe^{3+} (S1: non dopé, S2: 3,2%, S3: 6,9%, S4: 9,8% et S5: 12%) [72] _____ 21

Figure I-11: Mesures de transmittance et émissivité optiques en fonction de la température, (a) films de VO_2 dopé par des cations Mo^{6+} [73] et (b) films de VO_2 dopé par des anions de W^{6+} [76] _____ 22

Figure I-12: (a) La technologie hydrothermale du 21^{ème} siècle. (b) Carte de température-pression des techniques de procédés de traitement des matériaux [79]; Différentes morphologies de $\text{VO}_2(\text{B})$ synthétisés par le procédé hydrothermal: (c) nanotiges avec une largeur entre 100-400 nm et une longueur de 500 à 2000 nm, (d) nanoceintures d'une longueur allant jusqu'à des dizaines de micromètre et d'un diamètre d'environ 400 nm, (e) nano-anneaux d'un diamètre de 500 nm et d'une épaisseur de 40 nm, (f) Mécanisme de croissance de nanoanneaux, (g) 3D en forme de fleur avec un diamètre de $\approx 1,5 \mu\text{m}$, (h) et (i) des mésocristaux et leur procédé de croissance, respectivement [3] _____ 24

Figure I-13: Schéma illustrant la différence structurelle entre l'oxyde de graphite stratifié et les plaquettes GO exfoliées [91] _____ 29

Figure I-14: Images optiques typiques (a) des films de GO et de rGO [94], (b) des solutions de GO et de rGO [95] et (c, d) Feuilles de GO et de rGO sur un substrat SiO_2/Si de 300 nm [96] _____ 30



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

Figure I-15: Films de rGO à motif obtenu par (a) réduction de flash [108] et (b-e) réduction par laser femtoseconde [109]; Les parties noires des films sont les motifs de l'oxyde de graphène réduit _____	33
Figure I-16 : Images optiques des films GO (a) avant et (b-d) après réduction chimique par différents agents réducteurs : (b) HI, (c) vapeur d'hydrazine, (d) 85% N ₂ H ₄ /2H ₂ O (N ₂ H ₄), 50 mM de solution de NaBH ₄ (NaBH ₄) et 55% HI après avoir été immergé pendant 16 h à température ambiante [94] _____	34
Figure I-17: Présentation schématique des différentes structures des nanocomposites (a) structure encapsulée, (b) structure enveloppée, (c) structure ancrées, (d) structure mixte, (e) structure sandwich et (f) structure en couches _____	36
Figure I-18: Images MEB/MET et performance cyclique de certains nanocomposites graphène/VO ₂ (B): (a) Image MEB du nanocomposite RG(1.0)/VO ₂ (B) du matériau d'électrode [127], (b) Image MET de nanocomposite graphène dopé N/VO ₂ (B) (3D nanofleurs) [132], (c) Image MET d'une tige individuelle de VO ₂ (B) encapsulé par des feuilles de rGO [133], (d) Image MEB de nanocomposite rGO/VO ₂ (B) nanorubans [130], (e) image MEB à fort grossissement d'une nanotige individuel de VO ₂ (B) enveloppé par des feuilles de graphène [134], (f) (g) et (h) performance cyclique des nanocomposites graphène/VO ₂ (B) représentés dans (a) (c) et (e), respectivement _____	37
Figure II-1: Le processus d'oxydo-réduction-exfoliation utilisé pour générer des feuilles individuelles d'oxyde de graphène à partir de graphite _____	49
Figure II-2: Mécanisme de croissance d'oxyde de graphène réduit _____	50
Figure II-3: Réacteur d'autoclave composé; veste extérieure en acier inoxydable et doublure intérieure en téflon _____	51
Figure II-4: Diagramme schématique de la configuration de la synthèse hydrothermale _____	52
Figure II-5: Image de la solution des VO-NPs (VO ₂ (B) + V ₄ O ₇) synthétisées par voie hydrothermale _____	54
Figure II-6: Mécanisme de croissance des VO-NPs synthétisées par voie hydrothermale [22] _____	55
Figure II-7: Mécanisme de croissance des VO-NPs synthétisées par voie hydrothermale à différents pH _____	56
Figure II-8: Images de la solution de nanocomposite rGO/VO ₂ +V ₄ O ₇ +V ₆ O ₁₃ [23] _____	58
Figure II-9: Mécanisme de croissance de nanocomposite par voie hydrothermale [35] _____	59
Figure II-10: Mécanisme de croissance de nanocomposites par voie hydrothermale [36] _____	60
Figure II-11: Schéma descriptif d'un micro-ondes SRC [37] _____	62
Figure II-12: Processus de la technologie micro-ondes SCR [37] _____	63
Figure II-13: Mécanisme de croissance des VO-NPs par voie micro-ondes (SRC) [38] _____	66
Figure II-14: Mécanisme de croissance de nanocomposites rGO/VO-NPs par voie micro-ondes (SRC) _____	68
Figure III-1: (a) Diagramme de diffraction des rayons X de rGO et (b) Image MET de rGO [4] _____	73
Figure III-2: (a) Diagramme de diffraction des rayons X de la phase mixte des VO-NPs: VO ₂ + V ₄ O ₇ et (b) Image MET des VO-NPs [4] _____	74
Figure III-3: Pourcentage des nanoparticules VO ₂ et V ₄ O ₇ [5] _____	74
Figure III-4 : Diagrammes de diffraction des rayons X des VO-NPs synthétisées à différentes concentrations de NaOH _	75



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

Figure III-5: (a) Image MEB du VO_2 (B) synthétisé à $pH = 5$, (b) Image MET des nanofacettes de VO_2 (B) synthétisés à $pH = 5$	76
Figure III-6: Diagrammes de diffraction des rayons X de VO_2 (B) après le recuit à différentes températures pendant 3 heures	77
Figure III-7: Diagramme de diffraction des rayons X de nanocomposite $rGO/VO_2+H_2VO_3+V_6O_{13}$ (b) Image MET de nanocomposite $rGO/VO_2+H_2VO_3+V_6O_{13}$ [4]	78
Figure III-8: Pourcentage des VO-NPs dans le nanocomposite: H_2VO_3 , VO_2 et V_6O_{13} [5]	78
Figure III-9: Diagramme de diffraction des rayons X de nanocomposites $rGO/VO-NP$ synthétisés à différentes concentrations de NaOH. Les signes *, * et \times désignent les phases de VO_2 (B), VO_2 (A) et $VO_2 (H_2O)_{0,5}$ respectivement [11]	79
Figure III-10: Images MEB des nanocomposites $rGO/VO-NPs$ synthétisés à différentes concentrations de NaOH [11]	80
Figure III-11: Diagrammes de diffraction des rayons X des VO-NPs synthétisées à différents temps [12]	81
Figure III-12: Images MEB des VO-NPs synthétisées à différents temps [12]	82
Figure III-13: Diagrammes de diffraction des rayons X de VO_2 (R) après le traitement thermique à différentes températures pendant 3 heures [12]	83
Figure III-14: (a) Image MEB de dioxyde de vanadium VO_2 (R), (b) Image MEB de pentoxyde de vanadium V_2O_5 après le traitement thermique pendant 3 heures à $500^\circ C$ [12]	84
Figure III-15: Diagrammes de diffraction des rayons X des VO-NPs synthétisées par voie micro-ondes SRC à différents temps, (a) 30 et (b) 60 minutes	85
Figure III-16: Images MEB des VO-NPs synthétisés à différents temps	86
Figure III-17: Diagrammes de diffraction des rayons X des VO-NPs après le recuit à différentes températures pendant 3 heures, (a) phase amorphe de 30 minutes et (b) phase mixte de 60 minutes	86
Figure III-18: Images MEB (a) VO_2 (B)+ V_6O_{13} et (b) VO_2 (B) après le recuit à $500^\circ C$ pendant 3 heures	87
Figure III-19: La taille des cristallites en fonction de pH ; (a) VO-NPs et (b) $rGO/VO-NPs$ [11]	90
Figure III-20: La taille des cristallites en fonction de la température du recuit des VO-NPs synthétisées: (a) par voie hydrothermale à $pH = 5$ (VO_2 (B)), (b) et (c) synthétisées par voie micro-ondes SRC à 90 (VO_2 (R)) et 60 minutes(VO_2 (B)+ V_6O_{13}), respectivement	94
Figure IV-1: (a) Spectre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier pour le film de rGO et (b) Spectres Raman dans le domaine des basses et hautes fréquences pour le film de rGO [2]	100
Figure IV-2: (a) Spectre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier pour le film des VO-NPs: $VO_2 + V_4O_9$ et (b) Spectres Raman dans le domaine des basses et hautes fréquences pour le film des VO-NPs [16]	102
Figure IV-3: Spectre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier pour les films des VO-NPs synthétisés à différents pH	103



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

Figure IV-4: (a) Spectres d'absorption infrarouge à transformée de Fourier de rGO et rGO/ $VO_2+H_2VO_3+V_6O_{13}$ et (b) Spectres Raman dans le domaine des basses et hautes fréquences de rGO et de nanocomposite [25]	105
Figure IV-5: Spectre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier pour les films des rGO/VO-NPs à différents pH [25]	106
Figure IV-6: Spectres d'absorption optique de (a) rGO, (b) $VO_2+V_4O_7$ et (c) rGO/ $VO_2+H_2VO_3+V_6O_{13}$	107
Figure IV-7: Spectres de réflectance optique de (a) VO-NPs et (b) rGO/VO-NPs	109
Figure IV-8: Spectres d'absorption normalisée des films nanocomposites rGO/VO-NPs à différents concentration de NaOH	110
Figure IV-9: Caractéristiques électriques courant-tension (I-V) des VO-NPs ($VO_2+V_4O_7$) et leurs nanocomposites rGO/VO-NPs	111
Figure IV-10: Caractéristiques électriques courant-tension (I-V) des VO-NPs synthétisés par voie hydrothermale à différents pH.	112
Figure IV-11: Caractéristiques électriques courant-tension (I-V) des rGO/VO-NPs synthétisés par voie hydrothermale à différents pH	113
Figure IV-12: Caractéristiques électriques courant-tension (I-V) de VO_2 (B) synthétisé par voie hydrothermale à différentes température pendant 3 heures	114
Figure IV-13: Caractéristiques électriques courant-tension (I-V) des rGO/VO-NPs synthétisés par voie hydrothermale à différentes température	115
Figure IV-14: Caractéristiques électriques courant-tension (I-V) des VO-NPs synthétisés par voie micro-ondes SRC à différents temps	117
Figure IV-15: Caractéristiques électriques courant-tension (I-V) des VO-NPs synthétisés par voie micro-ondes SRC à différentes température	119
Figure IV-16: Schéma descriptif du principe de la mesure de résistivité avec 4 pointes en ligne (couleur noir bleu)	120
Figure IV-17: Valeurs de la conductivité et de la résistivité des VO-NPs et leurs nanocomposites	124



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

Liste des Tableaux

<i>Tableau I-1: Structures cristallines et propriétés électriques pour les phases du système vanadium-oxygène ^a</i>	12
<i>Tableau I-2: Systèmes cristallines, stabilité, groupes d'espace et paramètres de maille des différentes phases du dioxyde de vanadium VO₂.</i>	17
<i>Tableau I-3: Méthodes de synthèse des nanocomposites graphène/VO₂(B) et leurs principales applications.</i>	38
<i>Tableau II-1: Les structures de VO₂ (A) + VO₂ (B), VO₂ (B) et VO₂ (H₂O)_{0.5} en fonction du pH [36]</i>	60
<i>Tableau II-2: Les conditions de synthèse; le temps de rampe et de maintien, la puissance, la température et la pression des films des oxydes de vanadium obtenus [38]</i>	66
<i>Tableau III-1: Conditions de synthèse, phases cristallines et tailles des films des VO-NPs et de rGO/VO-NPs nanocomposites obtenus</i>	89
<i>Tableau III-2: Différentes phases et tailles des VO-NPs synthétisées à différents temps</i>	91
<i>Tableau III-3: Différentes phases et tailles des VO-NPs synthétisées par les deux voies d'élaborations après le traitement thermique pendant trois heures</i>	93
<i>Tableau IV-1: Facteurs correctifs C en fonction des dimensions de l'échantillon et des pointes équidistances</i>	121
<i>Tableau IV-2: Valeurs calculés des épaisseurs, des résistivités et des conductivités des VO-NPs et rGO/VONPs en fonction du pH, température et du temps</i>	122

Liste des abréviations

0D : Zéro Dimensionnel	NTC : Nanotubes de Carbone
1D : Unidimensionnel	PLD : Pulsed Laser Deposition
2D : Bidimensionnel	PT : Pression-Température
3D : Tridimensionnel	PTFE : Polytetrafluoroéthylène
AFM : Atomic Force Microscope	RF : Radio Frequency
CVD : Chemical Vapor Deposition	rGO : Reduced Graphene Oxide
DC : Direct Current	SC : Surchauffée Supercritique
DRX : Diffraction des Rayons X	SCPs : Supercapacitors
FWHM : Full width at half maximum	SRC : Single Reaction Chamber
GO : Graphene Oxide	TEGO : Thermally Expanded Graphen Oxide
ICDD : International Centre for Diffraction Data	TEM : Transmission Electron Microscopy
IR : Infrarouge	UHV : Ultra-Vide
IR-FT : Infrarouge à transformée de Fourier	UV : Ultraviolet
I-V : Curent-Voltage	V ₂ O ₃ : Vanadium Sesquioxide
JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards	V ₂ O ₅ : Trivanadium Pentoxide
LIBs : Litium Ions Battery	V ₃ O ₅ : Trivanadium Pentoxide
LiCoO ₂ : Dioxyde de cobalt et de lithium	V ₃ O ₇ : Trivanadium Heptaoxide
MEB : Microscope Electronique à Balayage	V ₄ O ₇ : Tetravanadium Septoxide
MEGO : Microwave Expanded Graphite Oxide	V ₄ O ₉ : Tetravanadium Nonaoxide
MET : Microscope Electronique à Transmission	V ₅ O ₉ : Pentavanadium Nonaoxide
MIT : Metal-Insulator Transition	V ₆ O ₁₃ : Hexavanadium Tridecaoxide
MWI : Microwave Irradiation	Vis : Visible
NPs : Nanoparticules	VO : Vanadium Monoxide
	VO ₂ : Vanadium Dioxide
	VO-NPs Nanoparticules des oxydes de vanadium
	XPS : Spectrométrie Photoélectronique X

Introduction Générale

Depuis plusieurs années, les métaux de transition dont les propriétés de transition de phase remarquables suscitent un énorme intérêt pour de nombreuses applications dans de nombreux domaines. La famille des oxydes de métaux de transition, et en particulier celle des oxydes de vanadium, possède une transition de phase isolant-métal (MIT), c'est pourquoi il est intéressant d'étudier ces oxydes pour comprendre les mécanismes de croissance et les processus physiques fondamentaux qui peuvent servir pour différentes applications.

Découvert en 1959 par F.J. Morin, et depuis, le dioxyde de vanadium (VO_2) est présenté comme un matériau prometteur en raison de sa transition de phase isolant-métal - d'un état isolant à basse température à un état métallique en le chauffant au-delà de 68°C -, qui s'accompagne d'une transition de phase structurale. Cette transition de phase de VO_2 expliquerait d'un point de vue optique la diminution de la transmittance et l'augmentation de la réflectance lorsque le VO_2 est à l'état métallique. De plus, au niveau des propriétés électriques, elle est responsable d'une variation remarquable de résistivité électrique entre les deux états isolant et métal, qui peut atteindre jusqu'à 5 ordres de grandeur. En raison de sa température de transition qui se rapproche de la température ambiante (68°C), le VO_2 possède d'excellentes propriétés thermochromiques et électrochimiques, qui lui confèrent un potentiel d'exploitation dans de nombreux domaines d'applications en particulier pour le stockage d'énergie, ce qui contribuera à une commercialisation future de VO_2 .

Actuellement, des recherches intenses ont été relancées sur l'étude des oxydes de vanadium nanostructurés (VO-NPs) avec différentes morphologies, telles que les nanotiges, nanofils, nanotubes et les nanoceintures. Ou En raison de leurs remarquables propriétés structurelles, physico-chimiques et optoélectroniques, qui diffèrent de celles des matériaux massifs, ainsi que leurs importances dans de nombreuses applications. Du fait de la demande accrue des oxydes de vanadium nanostructurés (VO-NPs), diverses méthodes de préparation ont été développées telles que la déposition chimique en vapeur (CVD), le processus sol-gel, les micro-ondes, la pulvérisation cathodique et la déposition par ablation laser pulsé (PLD). Contrairement aux nombreuses méthodes avancées qui permettent de préparer une grande variété de formes, le coût des instruments est beaucoup moins élevé pour les méthodes hydrothermales. D'un point de vue environnemental, les méthodes hydrothermales sont plus écologiques. La synthèse hydrothermale est une solution prometteuse pour une production à grande échelle et à faible coût avec une grande pureté et homogénéité du produit, une symétrie cristalline et des composés métastables avec des propriétés uniques, qui peuvent être utiles pour un large éventail d'applications, y compris le stockage et la conversion de l'énergie.

En 2010, Geim et Novoselov ont remporté le prix Nobel de physique pour des expériences révolutionnaires sur un matériau bidimensionnel appelé graphène. Depuis, beaucoup d'études ont été faites sur ce matériau presque complètement transparent et les chercheurs essaient de mieux comprendre ses propriétés uniques. Le graphène est un membre de la famille du carbone présenté sous forme des feuillets de carbone à deux dimensions (2D) en structure en nid d'abeilles, ce qui en fait le matériau le plus mince du monde jusqu'à présent. Il présente un comportement semi-métallique, excellentes propriétés mécaniques (module d'Young élevé de près de 1 TPa), une grande surface spécifique (jusqu'à $2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) et une grande mobilité des porteurs de charge (jusqu'à $20.000 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) à température ambiante.

Les chercheurs ont utilisé plusieurs techniques pour faciliter la manipulation du graphène et éviter la formation d'agglomérats causée par des interactions d'empilement π - π qui peuvent restreindre ses applications. La voie chimique est considérée comme la solution la plus prometteuse, permettant une oxydation du graphite par l'introduction chimique de nouveaux groupes fonctionnels sur la surface du graphène pour former un nouveau matériau appelé l'oxyde de graphène (GO). L'élimination de ces groupes fonctionnels existant dans l'oxyde de graphène, en utilisant un agent réducteur, permettant de produire un matériau hautement conducteur appelé oxyde de graphène réduit (rGO), utilisé pour améliorer la conductivité électronique et pour modifier la performance électrochimique des matériaux d'électrode. La voie chimique pour se rendre au rGO à partir de GO et les propriétés de liaison sélective de ce dernier ouvrent la porte à la création de matériaux nanocomposites pour leurs applications.

Le développement des nanocomposites innovants utilisant des précurseurs commerciaux à faible coût est une étape essentielle dans l'évolution des systèmes de stockage/conversion d'énergie électrochimique de nouvelle génération. A cet égard, les nanocomposites à base de rGO sont d'excellents candidats comme matériaux pour les dispositifs énergétiques et les électrodes LIBs, principalement en raison de leur conductivité électrique élevée, de leur grande surface spécifique, de leur mobilité électron/chaleur à grande vitesse et de leur assez bonne résistance mécanique. Entre les nombreux types de matériaux composites à base de graphène, les nano-hybrides rGO/VO-NPs, combinent des propriétés exceptionnelles et peuvent entraîner des propriétés particulières en raison de l'effet synergétique entre eux. Par conséquent, la dispersion de ces nanomatériaux des oxydes métalliques sur des surfaces de graphène nanofeuillets pourrait non seulement empêcher l'agrégation ou combiner leurs propriétés, mais aussi fournir d'autres nouvelles propriétés en raison de l'interaction entre les nanoparticules des oxydes de vanadium et le graphène. Ces nanocomposites rGO/VO-NPs sont très prometteurs pour le stockage d'énergie et ont suscité un intérêt croissant de la communauté scientifique et de leurs partenaires industriels du monde entier.

Motivation et Objectif

La motivation de cette thèse réside dans le fait que des nombreuses questions importantes concernant les mécanismes de croissance des oxydes de vanadium nanostructurés et leurs nanocomposites rGO/VO-NPs restent encore en suspens. En particulier, la synthèse par voie hydrothermale représente un défi, en raison que le contrôle de la structure, de la taille et de la morphologie des films synthétisés reste difficile. Certaines des questions essentielles qui contribuent à ce défi sont liées aux processus d'oxydation / réduction des VO-NPs. Le contrôle et l'identification des paramètres intervenant lors du processus de croissance des VO-NPS et leurs nanocomposites rGO/VO-NPs pourraient fournir une base précieuse pour mieux comprendre les changements des propriétés optoélectroniques associés à ces paramètres.

L'objectif principal de cette étude repose sur la synthèse et la compréhension des mécanismes de croissance des oxydes de vanadium (VO-NPs) et leurs nanocomposite rGO/VO-NPs en variant différents paramètres externes. Pour cela, nous présenterons deux méthodes simples et bénéfiques dans le but de contrôler le pH, le temps et la température du recuit afin d'obtenir de stœchiométrie spécifique et de cristallinité accrue. Toutefois, l'objectif n'est pas seulement d'obtenir l'amélioration des propriétés structurales, morphologiques, vibrationnelles et optoélectroniques des VO-NPs et leurs nanocomposites en y incorporant de l'oxyde de graphène réduit, mais aussi de chercher à comprendre les paramètres externes qui contrôlent l'amélioration des propriétés des films synthétisés, ainsi que d'optimiser leurs performances en vue de leurs utilisations dans des dispositifs technologiques comme les électrodes pour les batteries lithium (LIBs).

Organisation de la thèse

La thèse est répartie en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à une présentation bibliographique des différents volets de l'étude: un bref aperçu sur les nanomatériaux et les nanocomposites ainsi que leurs procédés de synthèse. Une présentation de quelques généralités sur les oxydes de vanadium à transition de phase, en particulier le VO₂, leurs caractéristiques/propriétés remarquables et les méthodes de synthèse. Une description détaillée de certains travaux récents réalisés sur l'exfoliation et la réduction du GO, ainsi que les propriétés des nanocomposites rGO/VO-NPs et leurs développement dans de nombreux domaines d'applications en particulier pour le stockage d'énergie.

Le deuxième chapitre est dédié à la description des méthodes d'élaborations -voies hydrothermale et micro-ondes SRC- utilisées pour synthétiser les nanoparticules des oxydes de

vanadium (VO-NPs) et leurs nanocomposites (rGO/VO-NPs), ainsi que le contrôle des différents paramètres tels que le pH, le temps et la température du recuit utilisés.

Le troisième chapitre décrit l'étude des propriétés structurales et morphologies des VO-NPs et leurs nanocomposites synthétisés par les deux méthodes d'élaborations, ainsi que l'influence des différents paramètres externes contrôlant la taille, la structure et la morphologie des VO-NPs et leurs nanocomposites.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des propriétés vibrationnelles et optoélectroniques des films de VO-NPs et leurs nanocomposites. Dans un premier temps, nous détaillerons l'influence des sollicitations extérieurs et de rGO sur la modification/amélioration des propriétés vibrationnelles et optiques des nanocomposites, puis nous présenterons les propriétés électriques des films synthétisés par les deux voies d'élaborations. Enfin, les mesures électriques des films synthétisés, effectuées à l'aide de la méthode de quatre points en lignes avec un saut de résistivité allant jusqu'à six ordres de grandeur, seront présentées. Nos résultats offrent la possibilité d'utiliser les VO-NPs et leurs nanocomposites dans de nombreux domaines, y compris les électrodes pour les batteries lithium-ion (LIBs).

La dernière partie de ce manuscrit sera dédiée à la conclusion générale suivie de quelques perspectives.

Chapitre I: Revue Bibliographique et Présentation Générale

Introduction du Chapitre I

Les nanostructures unidimensionnelles (1D) des oxydes de vanadium avec des morphologies différentes, telles que les nanotiges, nanofils, nanotubes et les nanoceintures, présentent un intérêt particulier vu leur large éventail d'états d'oxydation (de +2 à +5) dans le système vanadium-oxygène [1]. Ainsi, grâce à leurs propriétés structurales, physico-chimiques et optoélectroniques remarquables qui diffèrent significativement de celles des matériaux massifs en raison de leur taille limitée et de la densité élevée des sites de surface de coin ou de bord [2]. Ces propriétés peuvent être utiles pour une large gamme d'applications, en particulier pour le stockage d'énergie contribuant ainsi à une commercialisation future des oxydes de vanadium [3].

Le graphène est connu comme un membre de la famille du carbone composé d'atomes de carbone sp^2 liés et disposés dans un réseau en nid d'abeille bidimensionnel, ce qui en fait le matériau le plus mince du monde jusqu'à présent. Cependant, les feuilles de graphène décorées par des oxydes des métaux nanostructurés combinent des propriétés exceptionnelles et peuvent entraîner des propriétés particulières en raison de l'effet synergétique entre elles. Par conséquent, la dispersion de ces nanomatériaux des oxydes métalliques sur des surfaces de graphène nanofeuillets pourrait non seulement empêcher l'agrégation ou combiner leurs propriétés, mais aussi fournir d'autres nouvelles propriétés en raison de l'interaction entre les nanoparticules des oxydes métalliques et le graphène [4], [5].

Le premier chapitre sera dédié à une étude bibliographique générale concernant l'état de l'art sur le graphène, la famille des oxydes de vanadium et leurs nanocomposites. La première partie vise à exposer les propriétés remarquables de nanomatériaux et de nanocomposites ainsi que leurs procédés de synthèse. La seconde partie sera consacrée à l'étude des oxydes de vanadium à transition de phase, qui peuvent présenter des propriétés optoélectroniques et électrochimiques requises pour de nombreuses applications dans de nombreux domaines en particulier dans le domaine de stockage d'énergie. Parmi ces oxydes, le matériau le plus étudié est le dioxyde de vanadium VO_2 qui présente une transition isolant-métal à une température proche de l'ambiante avec un saut de résistivité pouvant atteindre cinq ordres de grandeur. De manière plus générale, nous présenterons également les structures cristallographiques majeures de ce composé ainsi que ses propriétés optoélectroniques où les mécanismes de la transition de phase seront présentés. Un bref aperçu de quelques travaux réalisés sur le dopage et les méthodes de synthèses de films minces de VO_2 sera également présenté. Dans la troisième partie, une présentation détaillée de certains travaux récents réalisés sur l'exfoliation et la réduction du GO sera bien discutée. Nous présenterons enfin l'intérêt de l'intégration des nanomatériaux innovants tels que le dioxyde de vanadium (VO_2)

et l'oxyde de graphène réduit (rGO) dans le développement et l'amélioration des propriétés électrochimiques d'électrodes des batteries lithium-ion (LIBs).

I Nanotechnologie et nanomatériaux et nanocomposites

I.1 Nanotechnologie

La nanotechnologie est la manipulation de la matière à l'échelle atomique et moléculaire. Elle permet de créer de nombreux nouveaux matériaux et dispositifs possédants au moins une dimension de 1 à 100 nanomètres. Cette science consiste à étudier le contrôle de la formation de structures bidimensionnelles et tridimensionnelles des éléments constitutifs à l'échelle nanométrique [6]. La réduction des matériaux à l'échelle nanométrique présente des propriétés différentes de celles des matériaux macroscopiques. En effet, des substances opaques deviennent transparentes (cuivre), des matériaux stables deviennent combustibles (aluminium), des matériaux insolubles deviennent solubles (or) [7]. Par ailleurs, un certain nombre de propriétés physiques changent par rapport aux systèmes macroscopiques. Par exemple, l'augmentation du rapport surface/volume modifiant les propriétés mécaniques, thermiques et catalytiques des constituants. Ces nouveaux matériaux jouent également un rôle important dans le secteur industriel et leurs propriétés inhabituelles ont entraîné une progression nanotechnologique dans différents domaines tels que l'électronique, la biomédecine, la pharmacie, la cosmétique, l'analyse environnementale, la catalyse, les applications médicales et biologiques [6],[7].

En plus de ces applications, il a été démontré que les nanostructures peuvent généralement se catégoriser en nanoparticules inorganiques, y compris celles à base d'oxydes métalliques (oxyde de vanadium, oxyde de zinc, oxyde de fer, dioxyde de titane et oxyde de cérium), les métaux (vanadium, or, argent, zinc et fer), les points quantiques (sulfure de cadmium et séléniure de cadmium) et les matériaux à base de carbone tels que les fullerènes, les nanotubes de carbone (NTC), le graphène, l'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène réduit (rGO) [7].

I.2 Nanomatériaux

Pour les nanomatériaux, la définition la plus simple est attribuée à leur taille, En effet, tout matériau peut être classé comme nanomatériau si la taille de ses composants est inférieure à 100 nm pour au moins une dimension. Une autre définition plus spécifique stipule que les nanomatériaux ont des propriétés qui dépendent intrinsèquement de leur taille, et que ces propriétés peuvent être significativement différentes par rapport aux propriétés des micro-matériaux. Principalement, il existe deux approches majeures conduisant à la production de nanomatériaux appelées les techniques ascendantes (bottom-up) et descendantes (top-down). L'approche ascendante est

préférable en nanotechnologie, alors que l'approche descendante n'est utilisée que dans des cas minoritaires et sa principale application réside dans les technologies conventionnelles [6].

Au niveau de la dimensionnalité, on peut distinguer entre (i) les structures à zéro dimension (0D) telles que les points quantiques (ii) les structures unidimensionnelles (1D) comprenant les nanotiges, nanotubes et nanoceintures ou (iii) les structures bidimensionnelles (2D) telles que les films minces [7]. Les procédés conduisant à des structures hiérarchiques tridimensionnelles (3D) ne sont pas encore clairement compris et attirent donc beaucoup d'attention de la communauté des chercheurs [8].

I.2.1 Approche ascendante et approche descendante

Les techniques ascendantes et descendantes représentent différentes façons de synthétiser les nanostructures. Le broyage, contrairement à la synthèse d'une dispersion colloïdale par la technique ascendante, est l'exemple typique d'une méthode descendante pour la fabrication de nanoparticules. Ces deux approches jouent un rôle important dans le secteur industriel moderne ainsi que dans le domaine des nanotechnologies. Évidemment, les deux approches présentent des avantages et des inconvénients. Le principal problème associé aux méthodes descendantes, comme la lithographie ou le broyage, est la présence de défauts structuraux et d'impuretés superficielles. Ce qui influencerait considérablement les propriétés physiques et la chimie de surface des nanomatériaux, puisque le rapport surface/volume dans les nanostructures et les nanomatériaux est donc un paramètre crucial [6], [7].

Le processus ascendant permet l'assemblage ou le positionnement d'atomes ou de molécules de façon précise qui se base sur des procédés d'élaboration principalement physico-chimiques. La chimie des polymères est un excellent exemple de ce processus, où il est bien connu que les polymères sont synthétisés en reliant des petites séquences individuelles appelées monomères par polymérisation. Similairement, dans le mécanisme de croissance des cristaux, les atomes, les ions et les molécules s'assemblent dans leur structure cristalline successivement lors du contact avec la surface de croissance. Dans le cas des nanomatériaux, les possibilités de l'approche descendante sont très limitées, parce que pratiquement tous les moyens utilisés sont trop volumineux pour manipuler ces petits objets. Tandis que, les procédés ascendants promettent également la fabrication de nanostructures bien cristallisées et de composition chimique plus homogène par rapport aux procédés descendants, ils sont donc généralement plus favorables et avantageux [7].

I.2.2 Propriétés des nanomatériaux

Les propriétés uniques des matériaux nanostructurés dépendent principalement de leurs caractéristiques de surface, contrairement aux matériaux massifs, puisque leur nombre d'atomes

surfactive n'est pas négligeable. Cette énorme augmentation des atomes de surface en volume devrait démontrer pourquoi nous prévoyons des changements importants au niveau des propriétés physiques et chimiques des matériaux nanostructurés par rapport à leurs homologues massifs. De plus, la surface spécifique et l'énergie de surface sont fortement influencés par la taille du matériau, ce qui entraîne souvent une instabilité thermodynamique ou une métastabilité. Par conséquent, un tel système instable tend souvent à réduire l'énergie de surface par l'agglomération, le frittage ou ce qu'on appelle le "mûrissement d'Ostwald" [7].

Un bon exemple où la nanostructuration peut modifier de façon significative les propriétés des matériaux est le changement de l'absorption optique de rayons UV de TiO_2 provoqué par l'augmentation et la diminution de la taille. Généralement pour le TiO_2 , les valeurs maximales d'absorption des rayons UV peuvent être ajustées dans la gamme de 200 à 550 nm en faisant varier la taille de particules. La diminution de la taille des particules de TiO_2 entraîne un déplacement significatif vers le bleu et un déplacement vers le rouge dans le sens inverse du changement de la taille. L'utilisation de ces particules ultrafines de TiO_2 absorbant les rayons UV conduirait à un nanocomposite parfaitement transparent dans la région visible [6].

I.3 Nanocomposites

Les nanocomposites sont des matériaux composites comportant au moins une phase qui présente un caractère nanométrique. Selon toute vraisemblance, le plus ancien type de nanocomposite est celui avec des nanoparticules plus ou moins sphériques contenues dans un vase en verre d'or, constitué d'une matrice de verre avec des nanoparticules d'or produites par les Assyriens au 17^{ème} siècle avant Jésus Christ.

Généralement, les trois principaux types de nanocomposites diffèrent en termes de dimensionnalité de la deuxième phase, qui peut être formée par des nanoparticules isolées (0D), des nanotubes, des nanotiges et des nanoceintures (1D), ou par des couches empilées (2D) [6]. Le développement progressif et la disponibilité des nanomatériaux promettent des nouveaux nanocomposites plus performants utilisables dans de nombreuses applications telles que l'électronique, la pharmacie, la médecine et la science des matériaux. Un domaine d'intérêt particulier est le développement des nanocomposites graphène-oxydes métalliques. Le graphène a été largement intégré avec différentes oxydes métalliques comme V_3O_7 [9], VO_2 [10], Cu_2O [11], TiO_2 [12], Mn_3O_4 [13], ZnO [14], Cr_2O_3 [15] et Fe_2O_3 [16]. Quelques nanocomposites à base de graphène qui ont été synthétisés récemment sont illustrés dans la Figure I-1.

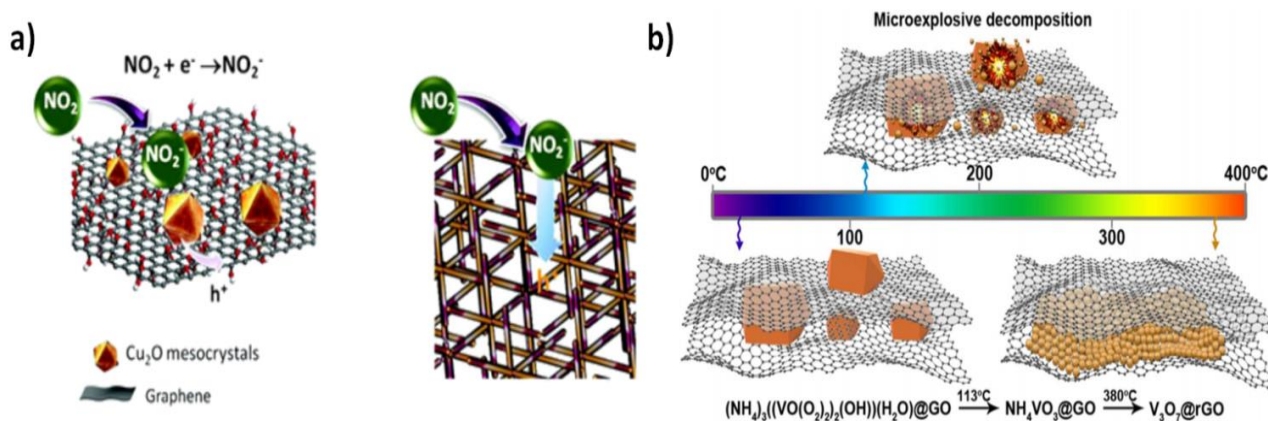


Figure I-1: Représentation schématique (a) mécanisme de détection de NO_2 sur le nanocomposite rGO- Cu_2O [11] et (b) formation de nanocomposites rGO/ V_3O_7 par décomposition micro-explosive du péroxovanadate d'ammonium [9]

II Oxydes de vanadium à transition de phase

II.1 Oxydes de vanadium

Les oxydes de métaux de transition dont les propriétés de transition de phase remarquables suscitent un énorme intérêt pour de nombreuses applications dans de nombreux domaines. La famille des oxydes de métaux de transition, et en particulier celle des oxydes de vanadium, possède une transition de phase isolant-métal, c'est pourquoi il est intéressant d'étudier ces oxydes et notamment le dioxyde de vanadium VO_2 qui présente une transition qui se rapproche de la température ambiante (68°C). Bien que ces matériaux fassent depuis les années 1970 le sujet de nombreuses recherches scientifiques, il existe de multiples contradictions dans la littérature, la diversité morphologie des microstructures et de leurs processus de synthèse explique le manque de cohérence. Pour cette raison, les résultats rapportés doivent être analysés de façon critique, surtout si la structure n'a été connue qu'à l'aide d'une seule technique de caractérisation. De plus, tous les paramètres de dépôt ne sont malheureusement pas toujours mentionnés dans la majorité des articles publiés et leur géométrie a influencé la valeur des différents paramètres à utiliser.

II.1.1 Diagramme de phase

Comme tous les oxydes de métaux de transition, l'oxyde de vanadium comporte un plus grand nombre de phases stables en raison de son orbite de valence 3d du métal. Comme la différence d'énergie entre les orbitales d^{n-1} , d^n et d^{n+1} est faible, différents états d'oxydation sont possibles. Les principaux oxydes tels que VO , VO_2 , V_2O_3 et V_2O_5 ne possèdent qu'une seule valence V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} et V^{5+} , respectivement.

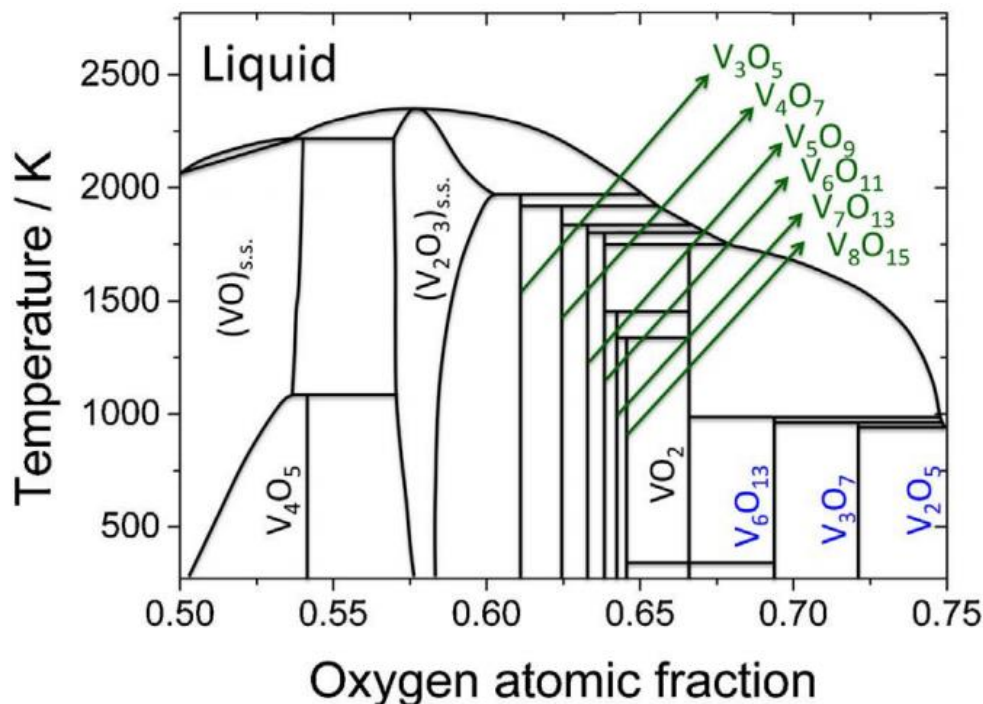


Figure I-2: Diagramme de phase binaire vanadium-oxygène V-O avec la série de Magnéli, V_nO_{2n+1} , surlignée en bleu, tandis que la série de Wadsley, V_nO_{2n-1} , surlignée en vert [17]

Il existe également une diversité d'oxydes de valence mixte. Les phases de Wadsley comportent des valences mixtes entre V^{4+} et V^{5+} comme le V_6O_{13} [18], tandis que les phases de Magnelli comprennent un mélange entre V^{3+} et V^{4+} tel que le V_4O_7 [19]. La présence de lacunes d'oxygène dans les mailles permet de créer ces phases mixtes. Lorsqu'ils sont présents en concentrations assez importantes, les lacunes se coordonnent pour former des plans de contrainte qui déforment la symétrie du cristal. Par conséquent, la stœchiométrie est différente et ne comporte pas une densité élevée de défauts ponctuels [20]. Le diagramme de phase binaire vanadium-oxygène est illustré dans la Figure I-2, ce diagramme montre la présence éventuelle de près de vingt phases stables d'oxyde de vanadium [17]. Le degré d'oxydation du vanadium des différents oxydes se situe entre +II (phase VO) et +V (phase V_2O_5). Lors de la synthèse d'un oxyde de vanadium donné, la multitude de composés intermédiaires nécessite un contrôle très précis de la composition de l'oxygène pour éviter la formation de couches polyphasées [21].

II.1.2 Phases et propriétés

Les oxydes de vanadium de composition chimique V_nO_{2n-1} sont positionnés entre les phases V_2O_3 et VO_2 sur le diagramme de phases vanadium-oxygène. Cette séquence de phases est dite phases de Magnéli. En raison de ce défaut d'oxygène, la structure rutile de la maille cristalline est légèrement déformée. Les phases de Magnéli se caractérisent toutes par une structure cristalline dérivée de la structure rutile haute température du VO_2 .

Tableau I-1: Structures cristallines et propriétés électriques pour les phases du système vanadium-oxygène ^a

Phases à valence unique de l'oxyde de vanadium								
Phase	% O	Système cristallin	Stabilité	Condition	Paramètre de maille	Groupe d'espace	Densité (g/cm ³)	Résistivité (Ω.cm)
VO ₂ (M)	66.6	Monoclinique	Méta-stable	T<68 °C	a=5.75 b=5.42 c=5.38 β=122.6°	P2 ₁ /c	4.57	16
VO ₂ (R)	66.6	Tétraгонаle	Stable	T>68 °C	a = b = 4.55, c = 2.85	P4 ₂ /mnm	4.65	
V ₂ O ₃	60	Trigonale corundum	Stable	T>-108 °C	a=b=4.97 c=14.003	R $\bar{3}$ c	4.87	0.005
V ₂ O ₅	71.4	Orthorhombique	Stable	T<280 °C	a=11.51 b=3.56 c=4.37	Pmmn	3.36	50-1000
Phases de Wadsley de l'oxyde de vanadium V _n O _{2n+1}								
Phase	% O	Système cristallin	Conditions	Paramètre de maille		Groupe d'espace	Densité (g/cm ³)	Résistivité (Ω.cm)
V ₃ O ₇	70	Monoclinique		a=21.92 b=3.67 c=18.34; β=95.61°		C2/c	3.61	
V ₆ O ₁₃	68.4	Monoclinique	T>-123°C	a=11.92 b=3.68 c=10.14; β=100.88°		C2/m	3.885	1250
V ₄ O ₉	69.2	Orthorhombique		a=10.35 b=8.15 c=16.55		Cmcm	3.777	
Phases de Magnéli de l'oxyde de vanadium V _n O _{2n-1}								
V ₄ O ₇	63.6	Triclinique	T>-23°C	a=5.509 b=7.008 c=12.256 α=95.10° β=95.17° γ=109.25°		P $\bar{1}$ (C ₁ ¹)	6.211	15
V ₅ O ₉	64.3	Triclinique	T>-138°C	a=5.472 b=7.003 c=8.727 α=97.49° β=112.40° γ=109.1°		C ₁ $\bar{1}$ -A $\bar{1}$	4.735	250
V ₃ O ₅	62.5	Monoclinique	T<157°C	a=10.03 b=5.04 c=9.85 β=137.9		C _{2h} ⁴ -P2/c	4.643	50

^a Ces informations ont été tirées de la base de données [22]

Dans les phases Wadsley, il y a une sous-stœchiométrie de l'oxygène et le degré d'oxydation du vanadium est alors compris entre +IV et +V. Actuellement différentes phases V₆O₁₃, V₄O₉ et V₃O₇ sont synthétisées sous forme des films minces en tant que cathode dans les batteries au lithium [23],[24]. Les structures cristallines et les propriétés électriques pour les phases du système V-O sont présentées dans le Tableau I-1, il existe encore d'autres phases faiblement oxygénées et non-stœchiométriques de l'oxyde de vanadium (V₃O₄, V₇O₃, V₈O).

D'un point de vue chimique, les oxydes de vanadium sont des excellents catalyseurs en raison de sa chimie riche et diversifiée qui repose sur deux facteurs: la variété des états d'oxydation du vanadium et la variabilité des géométries de coordination de l'oxygène. Le V₂O₅ représente l'oxyde le plus saturé (état d'oxydation élevé), et par conséquent celui qui est le plus stable dans le système V-O. La structure V₂O₅, comprend une courte distance V=O (liaison vanadyle: 1,57 Å) et quatre liaisons V-O (liaisons "basales": entre 1,7 et 2 Å). Alors que la sixième liaison V-O (2,8 Å) assure une coordination pseudo-octaédrique complète. Le motif de base se compose de deux polyèdres reliés par une arête. Ces polyèdres sont enchaînés en double zig-zag le long de l'axe (b). Ils sont reliés entre eux par des sommets le long de l'axe (a) comme le montre la Figure I-3.a. Le V₂O₅ est un matériau facilement déposé, il fait partie des matériaux intéressants en termes de propriétés physico-chimiques, électriques et optiques. En raison de sa structure en couches, le V₂O₅

possède une grande capacité de stockage ionique ce qui le rend prometteur pour les systèmes de stockage d'énergie [23],[24] (Figure I-3.b).

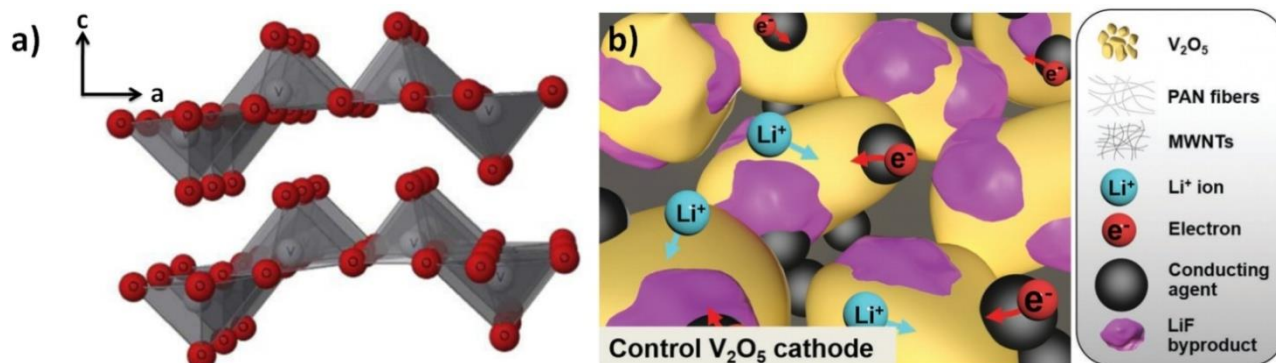


Figure I-3: (a) Représentation de la structure de V_2O_5 à partir de polyèdres de coordination VO_5 (les ions V et O se présentent comme des boules grises et rouges, respectivement). (b) Amélioration des performances électrochimiques de la cathode de la batterie de lithium [24]

Dans une perspective industrielle, il est considéré un des précurseurs principaux des alliages de vanadium et il est largement utilisé en tant que catalyseur industriel [25]. En 2001, le V_2O_5 était un important composé chimique industriel dont la production mondiale annuelle était de 165 millions de tonnes pour un montant d'environ 8 milliards de dollars américains.

II.1.3 Température de transition

Pour chaque forme cristalline, les oxydes de vanadium présentent une composition spécifique, plusieurs de ces derniers présentent une transition isolant-métal à une température donnée tels que VO_2 , V_3O_5 , V_4O_7 , V_2O_3 , etc. Cette transition peut avoir lieu sous différentes sollicitations externes en appliquant une température, un courant ou une pression, accompagnée d'une transition structurelle et d'une modification importante de leurs propriétés optoélectroniques. La Figure I-4 ci-dessous indique les températures de transition caractéristiques de quelques oxydes de vanadium.

Malgré les nombreux efforts réalisés afin de comprendre leur comportement électronique, les oxydes de vanadium posent encore de nombreuses questions ouvertes. Cela s'applique entièrement au VO_2 en termes de la nature de la transition de phase. Certains auteurs ont relié sa transition de phase à la théorie de Mott-Hubbard, tandis que d'autres l'ont attribué au couplage électron-phonon (théorie de Peierls) basé sur la variation de la symétrie cristalline. Il y en a d'autres qui affirment également que la transition métal-isolant dans le VO_2 possède un caractère combiné, qui présente les caractéristiques des transitions de Mott et de Peierls. Le débat semble encore en suspens.

V_3O_5	➤➤➤➤	157°C
VO_2	➤➤➤➤	68°C
V_4O_7	➤➤➤➤	-23°C
V_6O_{11}	➤➤➤➤	-96°C
V_2O_3	➤➤➤➤	-108 °C
V_5O_9	➤➤➤➤	-138 °C
V_8O_{15}	➤➤➤➤	-203°C
V_7O_{13}	➤➤➤➤	pas de MIT

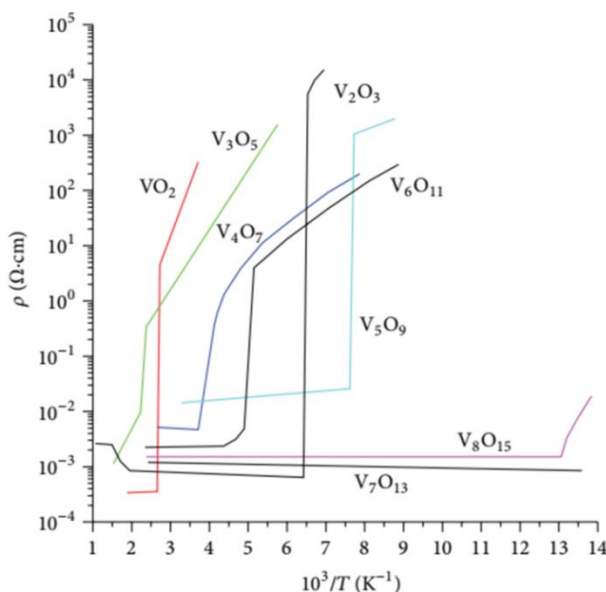


Figure I-4: Certains oxydes de vanadium présentant une transition isolant-métal [26]

Le matériau le plus étudié est le dioxyde de vanadium VO_2 qui présente une transition isolant-métal à une température proche de l'ambiante. Une description détaillée de VO_2 est donnée dans la suite de ce chapitre.

II.2 Dioxyde de vanadium VO_2

II.2.1 Propriétés structurales de dioxyde de vanadium (VO_2)

a Phase haute température VO_2 (R)

Le dioxyde de vanadium, VO_2 , est l'oxyde dont les propriétés thermochromiques et électrochimiques sont les plus étudiées [3],[10]. Ce composé est connu par sa transition isolant-métal à la température critique (T_c) de 68 °C, qui s'accompagne d'une transition de phase structurale entre une phase isolante à basse température vers une phase métallique à haute température. Au-dessus de la température de transition ($T > T_c$), le VO_2 présente un caractère métallique et la structure ressemble à celle de TiO_2 de type rutile et d'une phase R. Dans le VO_2 (R) (Figure I-5.a), six atomes d'oxygène de valence -II, forment un octaèdre VO_6 , entourent chaque atome de vanadium de valence +IV [27]. Les atomes de vanadium sont situés au centre et aux sommets de la maille. L'octaèdre du centre de maille a pivoté de 90° par rapport aux octaèdres des sommets de la maille et les distances V-V le long des chaînes caractéristiques étaient de 2,85 Å. La composition totale est VO_2 puisque chaque atome d'oxygène est un coin de deux autres octaèdres voisins. Dans ce cas, le VO_2 (R) possède un caractère métallique, opaque et reflète le rayonnement infrarouge. Le groupe d'espace et les paramètres de maille pour le VO_2 (R) sont: ($P4_2/mnm$) et ($a_R = b_R = 4,55$ Å, $c_R = 2,85$ Å et $\beta = 90,00^\circ$) [28], [29], respectivement.

b Phase basse température: VO₂(M₁)

La phase isolante est produite en dessous de la température de transition, le dioxyde de vanadium possède une structure monoclinique avec une phase notée M₁ ou encore M. Le VO₂(M₁) est formé par une distorsion de la structure tétragonale [30], les atomes de vanadium sont liés et inclinés par rapport à l'axe c_R de la phase tétragonale R en formant des chaînes zig-zag au lieu des chaînes tétragonales, ce qui permet la création de paires d'atomes de vanadium métalliques V-V de plus courte longueur de 2,62 Å et la formation de deux distances interatomiques vanadium-oxygène distinctes notées V-O₁ (1,77 Å) et V-O₂ (2,01 Å) [31] (Figure I-5.b). Le VO₂(M₁) présente un caractère isolant transparent aux rayons infrarouges et transite vers la phase de VO₂(R) lorsque la température devient supérieure à T_c (68 °C). Le groupe d'espace et les paramètres de maille pour le VO₂(M₁) sont: (P2₁/c) et (a_{M1} = 5,75 Å, b_{M1} = 4,54 Å, c_{M1} = 5,38 Å et β_{M1} = 122,6°) [32], [33], respectivement.

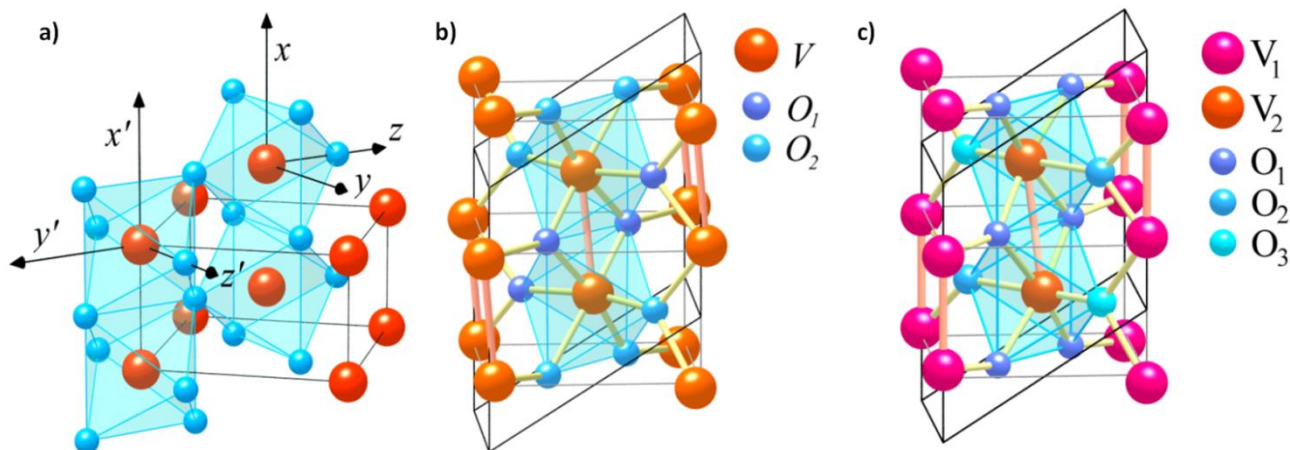


Figure I-5: Structure de VO₂ (a) rutile (R) à haute température, (b) monoclinique (M₁) à basse température et (c) monoclinique base centrée (M₂) à basse température [27]

c Phase basse température: VO₂(M₂)

Le VO₂(M₂) peut être cristallisé à basse température, ce qui est généralement stabilisé par l'application d'une basse tension de manière uniaxiale ou d'un faible dopage de VO₂ pendant de la croissance [32], [33]. La phase M₂ peut être stabilisée par perturbations minimales [34], sa structure est celle de monoclinique VO₂(M₁), mais la moitié des liaisons métalliques en zigzag V-V sont alignées et restent frustrées le long de l'axe a_{M2} (Figure I-5.c). En raison des distorsions, deux chaînes caractéristiques des liaisons courtes V₁-V₁ (2,65 Å) et longues V₂-V₂ (2,93 Å) se caractérisent la phase M₂. Dans la phase M₂, il faut noter l'existence de six distances interatomiques différentes vanadium-oxygène notées V₁-O₁, V₁-O₂, V₁-O₃, V₂-O₁, V₂-O₂ et V₂-O₃, de longueurs respectives 1,868 Å, 1,852 Å, 2,089 Å, 1,931 Å, 2,127 Å et 1,726 Å. Ceci permet d'ouvrir le gap et à doubler le paramètre de maille c, ou le comportement est celui de l'état isolant. Le groupe d'espace et les paramètres de maille pour le VO₂(M₂) sont: (C2/m) et (a_{M2} = 9,07, b_{M2} = 5,80 Å, c_{M2} = 4,53 Å

et $\beta_{M2} = 91,9^\circ$) [32], respectivement. Il est important de noter que le $\text{VO}_2(\text{M}_2)$ possède un état isolant, qui est transparent aux rayons infrarouges.

d Autres phases à basse température: $\text{VO}_2(\text{B})$, $\text{VO}_2(\text{A})$, $\text{VO}_2(\text{C})$, $\text{VO}_2(\text{D})$, $\text{VO}_2(\text{P})$

À l'exception de $\text{VO}_2(\text{R})$ et $\text{VO}_2(\text{M})$, de nombreuses phases telles que $\text{VO}_2(\text{B})$, $\text{VO}_2(\text{A})$, $\text{VO}_2(\text{C})$, $\text{VO}_2(\text{D})$, $\text{VO}_2(\text{P})$ et $\text{VO}_2(\text{T})$ ont été synthétisées par différentes méthodes de synthèse. En conséquence, divers paramètres tels que la pression uniaxiale, le dopage, le temps, la température du recuit et le pH peuvent également donner naissance aux multiformes phases métastables de VO_2 [35].

La phase métastable $\text{VO}_2(\text{B})$ est la phase la plus obtenue par voie hydrothermale. Il se compose de couches de coins déformés et des octaèdres de VO_6 partageant des arêtes qui forment une structure de tunnel [36] (Figure I-6.a). En raison de la grande abondance du vanadium, de sa bénignité environnementale et de son faible coût, le $\text{VO}_2(\text{B})$ est un matériau attrayant pour diverses applications en particulier comme matériau électrode dans les batteries au lithium [37], [38].

Le $\text{VO}_2(\text{A})$ est une phase métastable et sa structure est constituée d'une charpente tridimensionnelle d'octaèdres VO_6 (Figure I-6.b) [39]. Plusieurs études ont montré que le $\text{VO}_2(\text{A})$ possède une transition de phase réversible à $T_c = 162^\circ\text{C}$ [40]. Cette haute température critique rend le $\text{VO}_2(\text{A})$ moins attrayant que le $\text{VO}_2(\text{M})$ dans toutes les applications d'économie d'énergie. Cependant, La phase (A) a également reçu récemment une attention considérable pour ses propriétés électrochimiques favorables et ses applications prometteuses dans les batteries au lithium [41], [29]. Il convient de noter que la majorité des travaux expérimentaux sont concentrés sur la synthèse des phases $\text{VO}_2(\text{B})$, $\text{VO}_2(\text{M})$ ou $\text{VO}_2(\text{R})$, mais la phase métastable $\text{VO}_2(\text{A})$ a été obtenue exclusivement par voie hydrothermale [42]. Seules quelques expériences sont rapportées afin d'expliquer la transition de phase de $\text{VO}_2(\text{B})$ à $\text{VO}_2(\text{A})$ [43]. Par conséquent, la synthèse de la phase pure de $\text{VO}_2(\text{A})$ reste toujours un grand défi.

Depuis plus de soixante ans, les efforts se sont fortement concentrés sur l'analyse structurale de la phase paramontroseite, en raison de sa structure en forme de tunnel [44], [45]. Le dioxyde de vanadium paramontroseite $\text{VO}_2(\text{P})$ possède une forme de tunnel régulière, dans laquelle les octaèdres VO_6 sont reliés en chaînes doubles dont les chaînes doubles relient les coins les uns entre eux pour former une structure du tunnel avec des sections rectangulaires [45] (Figure I-6.c). La fascination pour le $\text{VO}_2(\text{P})$ provient également de son comportement structural indiquant un comportement potentiellement conducteur. Par conséquent, le paramontroseite $\text{VO}_2(\text{P})$ possède des propriétés de conductivité électrique prometteuses à la température ambiante, ce qui facilite l'intercalation / désintercalation dans les batteries au lithium [46].

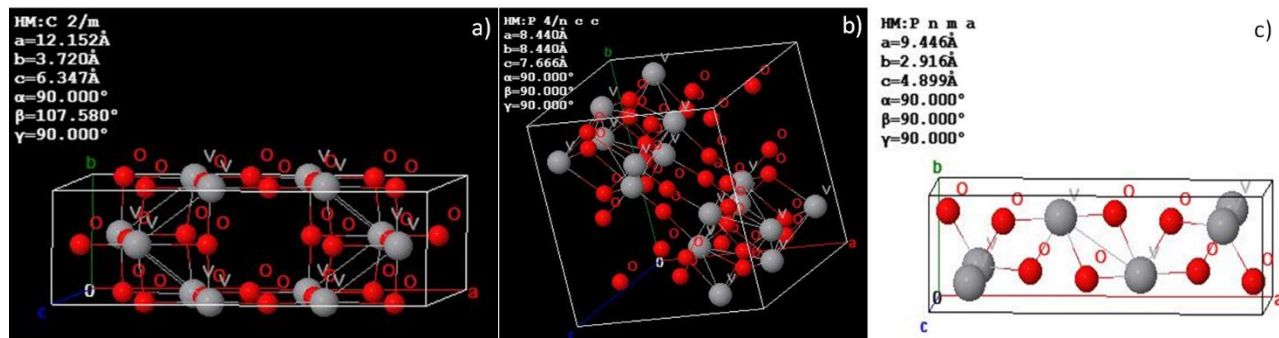


Figure I-6: Structure cristalline des différents oxydes de vanadium; (a) $VO_2(B)$, (b) $VO_2(A)$ et (c) $VO_2(P)$

En 2011, pour la première fois, Xie et al ont synthétisé des microstructures de $VO_2(D)$ par voie hydrothermale [47]. Li et al synthétisent des nanoparticules $VO_2(D)$ avec une morphologie qui semble aux étoiles par l'utilisation du métavanadate d'ammonium, NH_4VO_3 , comme source principale et de l'acide formique, CH_2O_2 , autant que agent réducteur [48]. Le monoclinique $VO_2(D)$ métastable avec une caractéristique antiferromagnétique possède les mêmes structures et énergie de formation que celle de $VO_2(M)$. Les deux précédentes études ont ainsi synthétisé des nanoparticules de $VO_2(M)$ présentant d'excellentes performances thermochromes grâce à l'utilisation d'un traitement post-hybridation de $VO_2(D)$ [47], [48]. Néanmoins, peu d'études ont été consacrées à la compréhension de la formation de $VO_2(D)$ dans des conditions hydrothermales, il a été constaté que le $VO_2(D)$ pourrait se transformer en $VO_2(R)$ à la température de transition de $T_c = 320^\circ C$. Plus récemment, des nanostructures de $VO_2(D)$ avec une variété de morphologies ont été synthétisées avec succès grâce d'une méthode hydrothermale simple et évolutive. [49]. Une nouvelle phase monoclinique $VO_2(C)$ a été synthétisée par un procédé chimique [50]. Cette phase (C) représente une autre transition de phase isolant-métal dans la famille du dioxyde de vanadium.

Finalement, le triclinique $VO_2(T)$ est considéré comme une phase transitoire dont les caractéristiques sont celles des phases M_1 et M_2 [51]. Le groupe d'espace et les paramètres de maille des différents dioxydes de vanadium sont résumés dans le Tableau I-2.

Tableau I-2: Systèmes cristallines, stabilité, groupes d'espace et paramètres de maille des différentes phases du dioxyde de vanadium VO_2

Phases	Système cristallin	Stabilité	Groupe d'espace	Paramètres de maille		Réf
				Constantes de réseau (Å)	Angles	
$VO_2(R)$	Tétragonal	Stable	$P4_2/mnm$	$a = b = 4.55, c = 2.85$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,	[29]
$VO_2(M)$	Monoclinique	Métastable	$P2_1/c$	$a = 5.75, b = 4.52, c = 5.38$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta = 122.6^\circ$	[52]
$VO_2(M_2)$	Monoclinique	Métastable	$C2/m$	$a = 9.07, b = 5.80, c = 4.53$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta = 91.9^\circ$	[32]
$VO_2(A)$	Tétragonal	Métastable	$P4_2/nm$	$a = b = 8.43, c = 7.68$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,	[39]
$VO_2(B)$	Monoclinique	Métastable	$C2/m$	$a = 12.03, b = 3.69, c = 6.42$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta = 106.6^\circ$	[36]
$VO_2(P)$	Paramonsite	Métastable	$Pbnm$	$a = 4.95, b = 9.33, c = 2.89$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	[46]
$VO_2(D)$	Monoclinique	Métastable	$P2_1/c$	$a = 4.58, b = 5.58, c = 4.95$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta = 89.82^\circ$	[48]
$VO_2(C)$	Tétragonal	Métastable	$I4/mmm$	$a = b = 3.72, c = 15.42$	$\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$	[50]

II.2.2 Propriétés optoélectronique de dioxyde de vanadium (VO₂)

a Structure de bandes

Le comportement de la structure de bandes de VO₂ change également en fonction de la température [53]. À l'état métallique, la formation de VO₂ en phase (R) détruit les liaisons métalliques V-V, ce qui entraîne l'absence de la bande interdite. Cette structure rutile révèle l'existence d'une bande liante 3d_{||} et d'une autre bande anti-liante 3d_{||}*. Simultanément, le recouvrement de la bande de conduction et de valence facilite le déplacement des électrons formant des paires électron-trou. Cette apparition des porteurs de charges dans le VO₂ expliquerait d'un point de vue optique la diminution de la transmittance et l'augmentation de la réflectance lorsque le VO₂ est à l'état métallique.

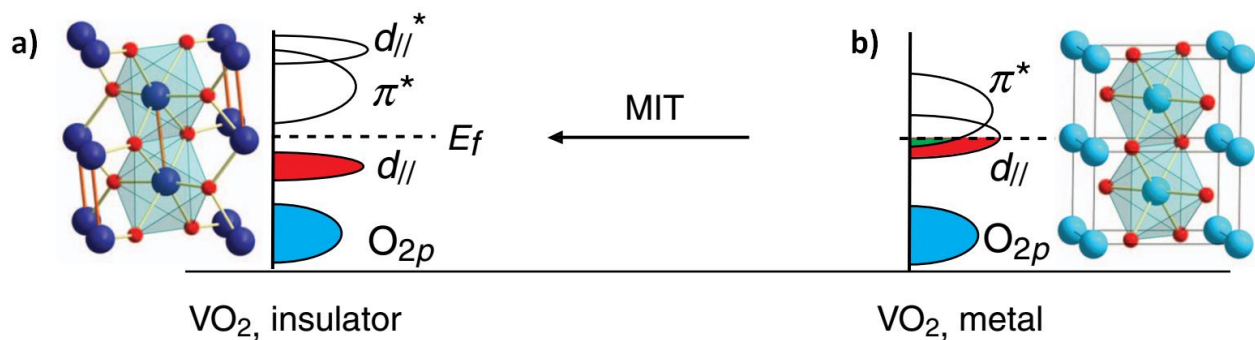


Figure I-7: Illustration schématique de la structure de bandes de VO₂ (a) dans l'état isolant et (b) dans l'état métallique [56]

En revanche, à basse température, le VO₂ est en état isolant, la bande 3d_{||} est répartie en deux bandes, une bande liante 3d_{||} se remplit à faible énergie, une autre bande anti-liante 3d_{||}* reste vide à une énergie plus élevée [54] et la bande anti-liante 3d_{||}* qui est atteinte à énergie plus élevée. À l'état isolant, la formation de forte liaison métalliques V-V permettant de briser la symétrie et de changer la structure de VO₂. Ces liaisons métalliques étant la cause de la séparation de la bande d_{||} et de la naissance de la bande interdite (E_g) qui sépare la bande de conduction (vide d'électrons) et la bande de valence (pleine d'électrons). La Figure I-7 présente la structure de bandes de VO₂ où la bande interdite à l'état isolant est de 0.6 eV [55], [56].

b Propriétés électriques

La transition isolant-métal du dioxyde de vanadium entraîne un changement de la structure de bandes s'accompagne d'une modification significative de ses propriétés électriques. Elle est responsable d'une variation remarquable de résistivité électrique entre les deux états isolant-métal, qui peut atteindre jusqu'à 5 ordres de grandeur [57], [58].

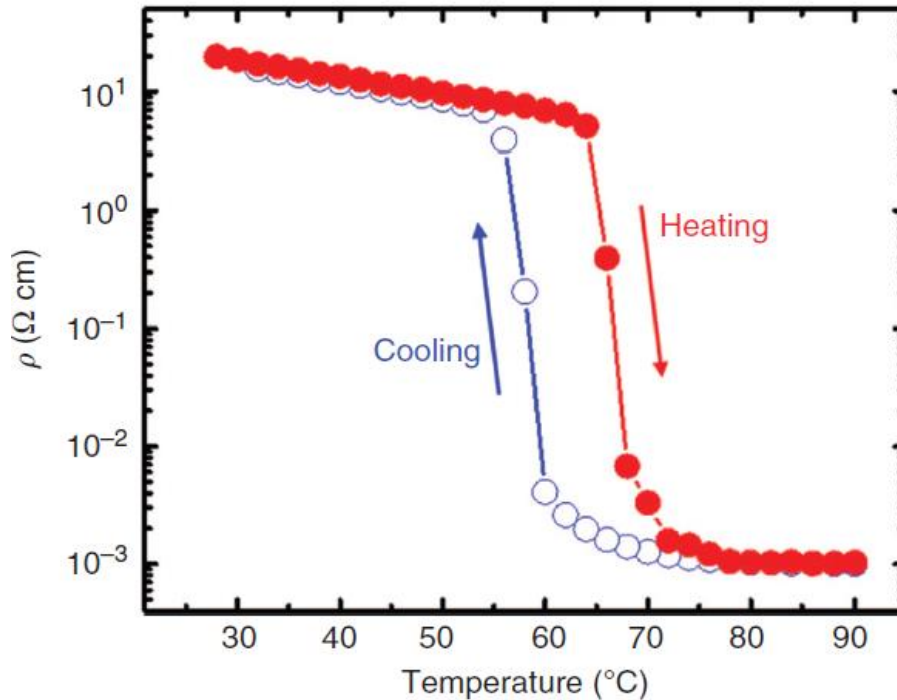


Figure I-8: Variation de la résistivité en fonction de la température des différentes phases de VO₂ [58]

Comme illustré dans la Figure I-8, le VO₂ (état isolant) possède une résistivité électrique élevée à température ambiante. Lorsque la température augmente, la résistivité électrique du VO₂ diminue de 4 à 5 ordres de grandeur et le matériau devient métallique [58]. De nombreuses études antérieures avaient constaté ce changement de phase lors du chauffage de VO₂ (M₁) à VO₂ (R) à une température de 68 °C [59], [60].

Ce que l'on observe en chauffage, on le retrouve lors du refroidissement du VO₂ avec toutefois une légère hystérésis traduite par une variation non réversible en termes de température. Ce changement de résistivité du VO₂ est de type volatile, c'est-à-dire qu'en l'absence des sollicitations extérieures, le matériau revient à son état initial, dans ce cas sa résistance augmente avec la diminution de la température jusqu'à ce que le matériau soit de nouveau dans son état isolant initial, qui se caractérise par une haute résistivité.

c Propriétés optiques

Les modifications de propriétés électroniques et électriques de VO₂ pendant de la transition de phase s'accompagnent de changements des propriétés optiques, pour lesquelles le VO₂ est transparent dans le domaine des hyperfréquences à l'état isolant ($T < 68^{\circ}\text{C}$), et devient réfléchissant et opaque dans cette même gamme de longueurs d'onde à l'état métallique ($T > 68^{\circ}\text{C}$).

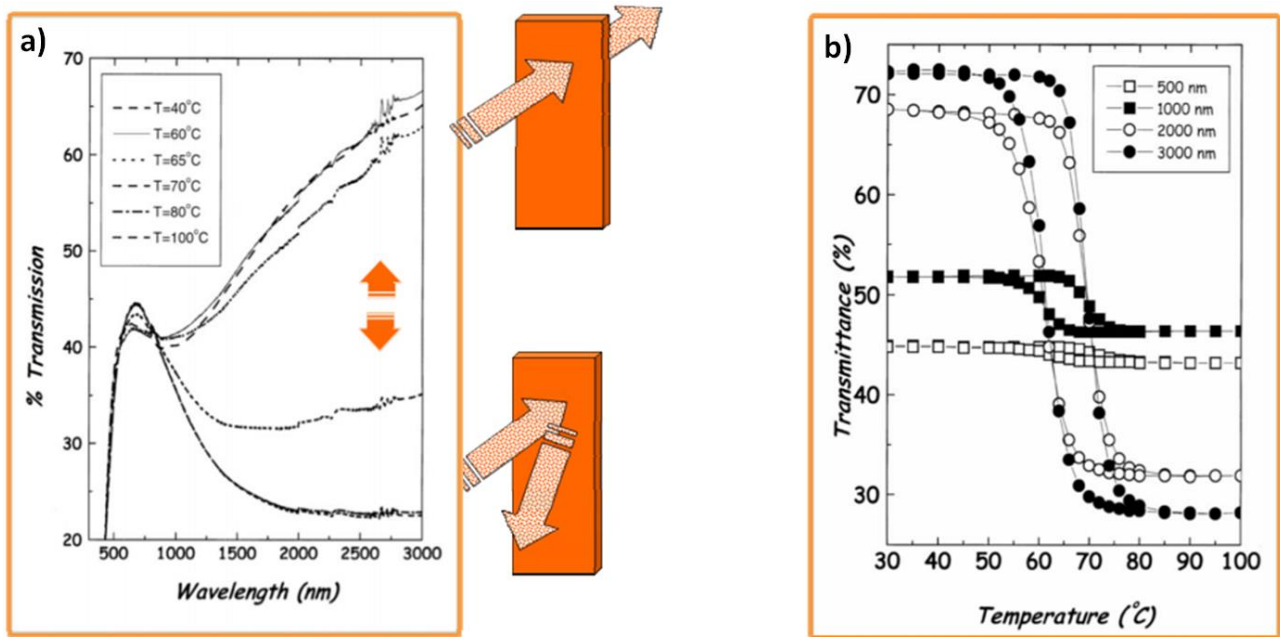


Figure I-9: Transmission optique de VO₂ (a) à différentes températures et longueurs d'ondes et (b) à différentes longueurs d'ondes au cours du chauffage et du refroidissement [60]

La Figure I-9.a montre la variation de la transmittance optique du film de VO₂ déposé par PLD sur un substrat de quartz. Comme indiqué sur cette Figure, la transmission optique dépend fortement de la température dans la région spectrale infrarouge et ne subit aucune modification significative dans la région visible. À une longueur d'onde de 3000 nm, la transmission optique varie entre 22 % et 65 % lorsque le VO₂ passe de l'état isolant à l'état métallique à $T_c \sim 68^\circ\text{C}$ [60].

La Figure I-9.b illustre la variation de la transmittance optique du même film de VO₂ en fonction de la température à différentes longueurs d'ondes; deux se trouvent dans le visible et deux autres se situent dans le proche infrarouge. On peut constater que la transition de phase dans le visible n'affecte globalement pas les propriétés optiques de VO₂, il a été rapporté que la modification des propriétés optiques de VO₂ durant de la transition de phases entraîne également une modification de ses indices optiques n (l'indice de réfraction) et k (le coefficient d'extinction), notamment dans le domaine infrarouge [61]. En raison de ses propriétés de transition optique, VO₂ a été développé pour des applications innovantes dans divers domaines et pour répondre aux besoins actuels, notamment dans le domaine des fenêtres intelligentes [3], [60], [62].

II.2.3 Changement de la température de transition (T_c)

Diverses sollicitations extérieures peuvent contribuer à l'activation de la transition de phase du VO₂. On peut activer cette transition thermiquement [59], [63], [64] (en appliquant une température), de façon électrique (en appliquant une tension ou un courant) [65], en exerçant d'une pression [66] ou encore en appliquant une excitation optique [67]. En raison de la facilité de mise en œuvre, l'activation thermique est la plus souvent utilisée jusqu'à présent. Il est indispensable, dans

certaines applications, de diminuer ou d'augmenter la température de transition. Dans ce but, il peut y avoir différentes solutions. La meilleure solution consiste à doper le VO₂ par différents éléments. Le dopage a donc pour but de modifier la température de transition, à la lumière de ces changements, un grand nombre d'éléments dopants sont testés afin de modifier cette température.

❖ Dopage de VO₂

De nombreux travaux ont été effectués sur le dopage de VO₂, l'introduction des faibles quantités d'impuretés entraîne une déformation de la maille et modifie la densité des porteurs de charge, ce qui permet de modifier les propriétés et les zones de stabilité des phases. Généralement, on distingue deux types de dopants; les dopants de type p (accepteurs d'électrons) à faible degré d'oxydation (Ge³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Tb³⁺) qui augmentent la température de transition, tandis que les dopants de type n (donneurs d'électrons) à haut degré d'oxydation (W⁶⁺, Mo⁶⁺, Nb⁵⁺) réduisent cette température.

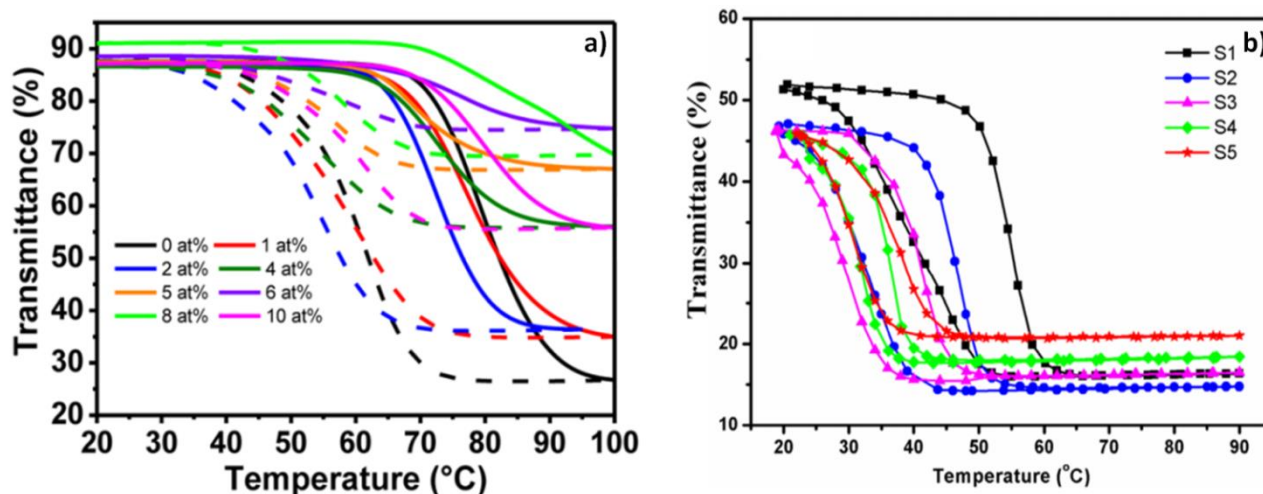


Figure I-10: Mesures de transmittance optique en fonction de la température, (a) films de VO₂ dopé par des anions Tb³⁺ [68] et (b) films de VO₂ dopé par des anions de Fe³⁺ (S1: non dopé, S2: 3,2%, S3: 6,9%, S4: 9,8% et S5: 12%) [72]

Si l'on prend Tb³⁺ comme exemple d'un anion dopant de type p (accepteur), conformément à Ning Wang et al [68], il en résulte une augmentation de la température de transition jusqu'à 79,4 °C pour le film de VO₂ dopé (6%) (Figure I-10.a) avec une amélioration de leurs propriétés thermochromes se traduisant par une augmentation du contraste du film. D'autres études sur les dopants accepteurs démontrent l'augmentation de la température de transition dans le cas de monocristal ou de la poudre de VO₂ [69], [70]. Inversement, dans le cas des films minces de VO₂ l'effet des dopants n'est pas évident et s'est avéré controversé, il a été constaté que le dopage des films de VO₂ par des atomes de Al et Fe conduit à des conséquences contradictoires. Le dopage par des anions Al³⁺ obtenus sur des couches minces de VO₂ conduit à une diminution de T_c (40 °C) [71] qui s'accompagne d'une dégradation des propriétés électriques et d'une perte de la symétrie de VO₂ lorsque le pourcentage d'Al dans les films est plus important. Alors que les films dopés aux anions

de Fe^{3+} montrent une augmentation de la transmittance optique de 34,8% (films non dopé (S1)) à 36,8% (films dopé au Fe (S5) de 12%), qui résulte de la diminution de la taille des grains et de l'augmentation du taux de V^{5+} [72]. Notamment, les films dopé au Fe (S4) de 9,8+% possèdent la température de transition la plus basse de l'ordre de 33,5 °C (Figure I-10.b), Ces remarquables propriétés thermochromes indiquent que le dopage par du Fe est un moyen efficace pour répondre à la demande de films de VO_2 dans les fenêtres intelligentes.

La substitution d'un ion V^{4+} par des cations de valence plus élevée, tels que Nb^{5+} , W^{6+} et Mo^{6+} , donne lieu au même système $\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ [54]. Selon des études menées par Carlos Batista et al [73], le dopage par Mo^{6+} permet une augmentation de la densité électronique due à la délocalisation des électrons, le transfert de deux électrons 3d vers des ions V formant deux nouvelles liaisons, $\text{V}^{3+}-\text{Mo}^{6+}$ et $\text{V}^{3+}-\text{V}^{4+}$. L'introduction d'électrons supplémentaires dans la bande d du vanadium dissocie la liaison $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$, déstabilise la phase isolante et abaisse la température de transition. Le film de VO_2 dopé du Mo (0.11 %) montre une diminution de T_c de l'ordre de 32 °C (Figure I-11.a) [73].

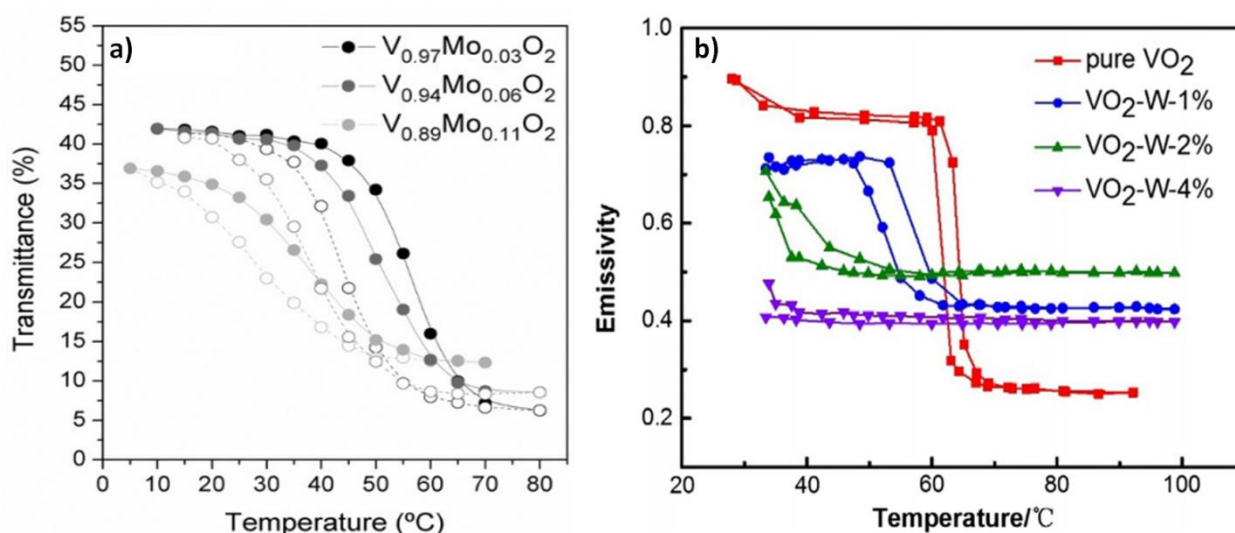


Figure I-11: Mesures de transmittance et émissivité optiques en fonction de la température, (a) films de VO_2 dopé par des cations Mo^{6+} [73] et (b) films de VO_2 dopé par des anions de W^{6+} [76]

Dans le cas de Nb, l'ion Nb^{4+} substitue l'ion V^{4+} dans la liaison $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$, en raison du transfert de charge, une liaison $\text{V}^{3+}-\text{Nb}^{5+}$ se forme [74]. Selon Zhu et all [74], des films de VO_2 dopés avec du Nb sont synthétisés avec succès sur des substrats de verre par pulvérisation ionique à une température de substrat allant de 380 °C à 420 °C. Ce dopage a pour effet d'abaisser la température de transition (40 °C) grâce à l'introduction d'électrons supplémentaires dans la bande d du vanadium, ce qui stabilise la phase métallique [74].

Le tungstène (W) était considéré comme le dopant le plus efficace parmi les dopants de type donneurs, permettant une réduction de la température de transition. W agit sur la diminution de T_c de manière identique à celle de Mo, autrement dit en introduisant des électrons supplémentaires dans la bande d du vanadium qui provoquent un transfert de charge de W à V [75]. La méthode sol

gel a été utilisée afin d'obtenir différents films dopé au tungstène à différentes concentrations 1%, 2% et 3%, consistant à utiliser de la poudre de V_2O_5 et de la solution de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ en tant que précurseurs inorganiques [76]. Ces auteurs ont démontré que la température de transition de VO_2 pur est d'environ 68 °C, et qu'elle réduite de 55 °C et 35 °C pour un dopage de VO_2 -W-1% et de VO_2 -W-2%, respectivement. En plus, au-dessus de 25 °C la courbe d'émissivité optique de VO_2 -W-4% en fonction de la température est presque horizontale, ce qui indique que la transition se réalise en dessous de 25 °C et s'accompagne d'une dégradation des propriétés électriques et optiques. Ces auteurs démontrent que la température de transition des films de VO_2 peut être abaissée à la température ambiante en dopant efficacement avec des cations de W^{6+} (Figure I-11.b).

II.3 Méthodes de synthèse

La nécessité d'élaborer des oxydes de vanadium nanostructurés, pour répondre au besoin de l'évolution des nanosciences et nanotechnologies, a stimulé le développement de diverses méthodes de synthèse des nanomatériaux. Dans ce but, nous présentons un bref aperçu sur la voie hydrothermale qui permet d'obtenir une grande variété de morphologies et de tailles de nanoparticules avec un faible coût. Ainsi nous décrivons brièvement les techniques de dépôt de films minces des oxydes de vanadium les plus importantes.

II.3.1 Voie hydrothermale

La technique hydrothermale est l'un des outils les plus importants pour le traitement des matériaux avancés, notamment en raison de ses avantages dans le traitement des matériaux nanostructuraux pour une grande variété d'applications technologiques telles que l'électronique, l'optoélectronique, la catalyse, la céramique, le stockage de données magnétiques, la biomédecine, etc. La technique hydrothermale ne se contente pas d'élaborer des nanoparticules homogènes monodispersées, mais elle est aussi l'une des méthodes les plus attrayantes pour la synthèse des matériaux nano-hybrides et nanocomposites. Le traitement hydrothermal peut être défini comme toute réaction hétérogène en présence de solvants aqueux dans des conditions de pression et de température élevées pour dissoudre et recristalliser (récupérer) des matériaux qui sont relativement insolubles dans des conditions ordinaires. Cependant, il subsiste toujours une certaine confusion concernant l'utilisation du terme hydrothermal. Par exemple, les chimistes utilisent de préférence un terme, solvothermal, c'est-à-dire toute réaction chimique en présence d'un solvant non aqueux ou d'un solvant dans des conditions supercritiques ou quasi supercritiques. Par ailleurs, l'intérêt croissant pour l'amélioration de la cinétique des réactions hydrothermales à l'aide de réactions micro-ondes, ultrasonores, mécaniques et électrochimiques sera distinct [77], [78]. Globalement, la technologie hydrothermale du 21^{ème} siècle a offert de nouvelles perspectives qui sont illustrées dans

la Figure I-12.a. Elle relie toutes les technologies majeures telles que la géotechnologie, la biotechnologie, la nanotechnologie et la technologie des matériaux avancés.

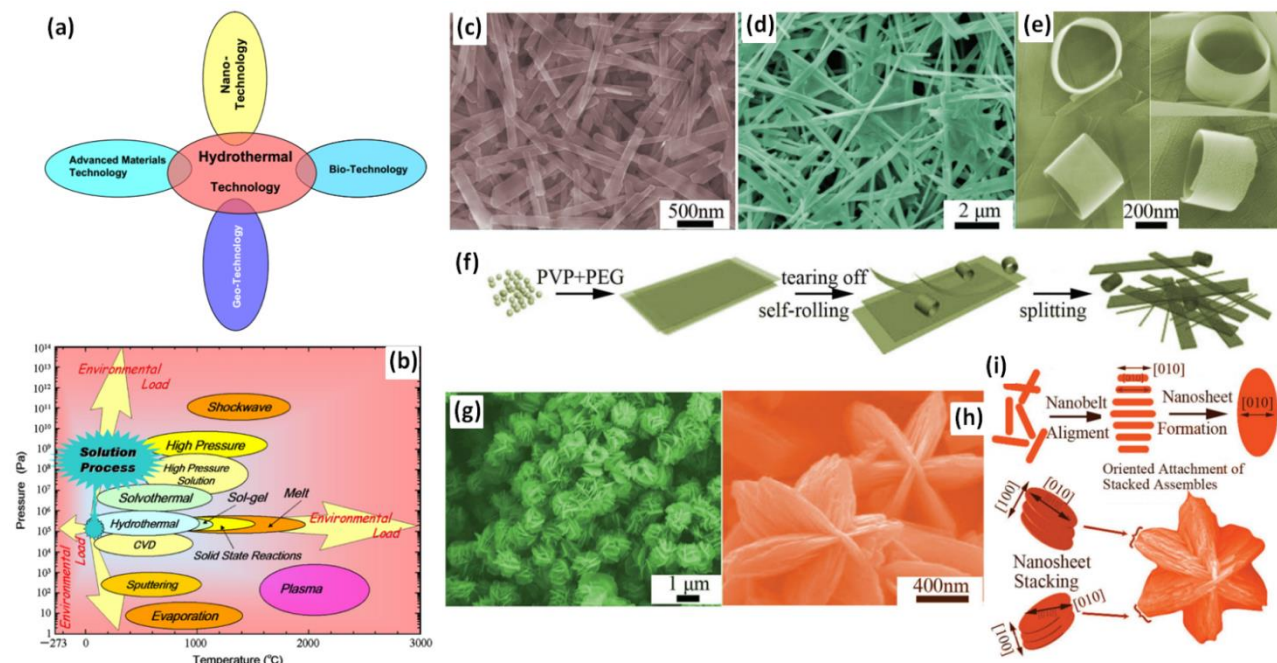


Figure I-12: (a) La technologie hydrothermale du 21^{ème} siècle. (b) Carte de température-pression des techniques de procédés de traitement des matériaux [79]; Différentes morphologies de VO₂(B) synthétisés par le procédé hydrothermal: (c) nanotiges avec une largeur entre 100-400 nm et une longueur de 500 à 2000 nm, (d) nanocéintures d'une longueur allant jusqu'à des dizaines de micromètre et d'un diamètre d'environ 400 nm, (e) nano-anneaux d'un diamètre de 500 nm et d'une épaisseur de 40 nm, (f) Mécanisme de croissance de nanoanneaux, (g) 3D en forme de fleur avec un diamètre de ≈1,5 μm, (h) et (i) des mésocristaux et leur procédé de croissance, respectivement [3]

Le traitement hydrothermal des matériaux fait partie des solutions de traitement surchauffées. La Figure I-12.b montre la carte pression-température (PT) des différentes techniques de synthèse des matériaux [79]. La synthèse hydrothermale est une méthode appropriée pour obtenir des nanoparticules d'oxyde de vanadium. Comparé à de nombreuses méthodes avancées qui peuvent préparer une grande variété de formes, le coût de l'instrumentation est beaucoup plus bas pour les méthodes hydrothermales.

D'un point de vue environnemental, les méthodes hydrothermales sont plus respectueuses de l'environnement que beaucoup d'autres méthodes [3], [78], mais elles ne surveillent pas les produits pendant la réaction et ne permettent pas de réaliser des réactions simultanées. Le traitement hydrothermal permet d'obtenir une grande variété de morphologies et de tailles de particules. Cette méthode est prometteuse pour la production à grande échelle et à faible coût avec une grande pureté et homogénéité du produit, une symétrie cristalline et des composés métastables avec des propriétés uniques [3], [79].

Dans une étude récente, Ming Li et al, ont choisi la voie hydrothermale afin de synthétiser différents polymorphes de VO₂ tels que le VO₂ (B), VO₂ (D), VO₂ (P), VO₂ (M) et VO₂ (R) avec des morphologies contrôlées permettent de multiples fonctionnalités dans les fenêtres intelligentes à

haut rendement énergétique grâce à leurs fascinantes propriétés thermochromes. [35]. Les Figure I-12 (c-i) présentent différents morphologies de VO₂ (B) synthétisés par le procédé hydrothermal.

II.3.2 Sol-gel

La méthode sol-gel a été largement utilisée pour le dépôt de films de VO₂ en raison de ses nombreux avantages, tels que le faible coût, le dépôt sur de grandes surfaces et la facilité du dopage des métaux. Le procédé sol-gel est une technique chimique humide pour la fabrication de matériaux (généralement un oxyde métallique) à partir d'une solution chimique contenant des précurseurs colloïdaux (sol). Le sol évolue ensuite vers la formation d'un réseau inorganique contenant une phase liquide (gel). L'approche sol-gel est une technique intrinsèquement basse température qui permet de contrôler finement la composition chimique du produit, car même de petites quantités de dopants peuvent être introduites directement dans le sol, qui est transféré sur les films lors de la méthode de revêtement ultérieure [80]. Un processus de séchage sert à éliminer la phase liquide du gel, formant ainsi un matériau poreux, puis un traitement thermique (recuit) peut être effectué afin de favoriser la cristallisation et la densification. Le sol précurseur dans le cas de VO₂ est généralement déposé sur le substrat souhaité pour former un film (par exemple spin-coating). Différents oxydes de vanadium peuvent être synthétisés sélectivement avec des structures de phase contrôlables utilisant le procédé sol-gel [81].

II.3.3 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique, sous ses nombreuses formes, est le procédé de dépôt physique en phase vapeur le plus courant pour la croissance de films minces de dioxyde de vanadium (VO₂). Les films minces de dioxyde de vanadium ont été synthétisés dans la première fois au moyen de pulvérisation cathodique réactive en 1967 [82]. Ces auteurs ont fabriqué leurs films par pulvérisation ionique réactive d'une cible au vanadium dans une atmosphère d'argon-oxygène. D'autres méthodes de pulvérisation améliorées utilisées pour faciliter le processus de dépôt comprennent la pulvérisation cathodique RF et DC et la pulvérisation magnétron. Les avantages des procédés de pulvérisation cathodique sont l'uniformité du film, l'extensibilité à des substrats de plus grande taille et l'efficacité du dépôt par rapport aux autres méthodes. La forme la plus simple de pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible par des ions énergétiques (généralement des ions d'argon). Si les ions positifs ont assez d'énergie, ils vont éjecter des atomes de la cible qui viennent se déposer sur le substrat, formant ainsi une couche mince. Ces sources se caractérisent par une décharge magnétiquement assistée, dans laquelle un aimant permanent définit des lignes de flux magnétique perpendiculairement au champ électrique appliqué à partir de la source DC ou RF, et

qui est donc parallèle à la surface de la cible. Le champ magnétique concentre et intensifie le plasma, dans l'espace immédiatement au-dessus de la cible, en piégeant les électrons près de la surface de la cible. Cet effet magnétron se traduit par un bombardement ionique accru par les ions Ar, et donc par des taux de pulvérisation beaucoup plus élevés pour les décharges DC et RF. Après des analyses plus poussées par Rozgonyi et Hensler [83], deux types de pulvérisation réactive RF et DC ont été étudiés par Duchene et al [84]. Des résultats similaires ont été obtenus dans les deux cas, mais comme la pulvérisation RF était plus adaptée au dépôt des oxydes isolants et présentait des avantages par rapport à la pulvérisation DC, elle est devenue la méthode préférée pour le dépôt de VO₂. Pour normaliser la fabrication par pulvérisation cathodique de films minces de VO₂ en dépôt par pulvérisation, de nombreuses études ont détaillé l'influence des paramètres de dépôt par pulvérisation (la température, la pression partielle d'oxygène, le taux d'émission plasmatique de l'oxygène et du vanadium) sur la structure et les propriétés optoélectroniques du VO₂.

II.3.4 Dépôt par ablation laser (PLD)

Le dépôt par ablation laser couramment appelé Pulsed Laser Deposition (PLD), une autre technique de dépôt physique en phase vapeur, est une technique relativement récente dans le monde des dépôts de couches minces, et qui est largement utilisé dans la croissance d'oxydes. Dans le PLD, un faisceau laser à impulsions de haute puissance est focalisé sur une cible de la composition désirée à l'intérieur de la chambre ultra-vide (UHV). Le matériau vaporisé de la cible est déposé sous forme de film mince sur un substrat, par exemple une plaquette de silicium, face à la cible. Ce processus peut se produire sous ultravide ou sous pression de gaz contrôlée tel que l'oxygène qui est couramment utilisé lors du dépôt d'oxydes.

L'ablation laser à impulsions en tant que technique de dépôt a été pratiquée à la fin des années 1980 et elle a été utilisée pour la première fois pour le dépôt de VO₂ par Singh et al. en 1993 [85]. Ils ont utilisé un laser KrF (248 nm) pour abattre une cible métallique au vanadium dans une chambre de dépôt UHV avec une atmosphère d'Ar et d'O₂ (10:1) et une température du substrat d'environ 500°C. La pression partielle d'oxygène s'est avérée critique pour la préparation de la phase de VO₂ pur, car pas moins de treize phases différentes allant de V₄O à V₂O₅ pourraient exister dans le système vanadium-oxygène. Les échantillons déposés ont été recuits pendant environ une heure à la même température et pression pour obtenir le VO₂ qui se caractérise par des températures et des pressions élevées. Peu de temps après, Kim et Kwok [85] ont signalé qu'ils avaient réussi à déposer des films de VO₂ de haute qualité sur le saphir par PLD à haute température sans traitement post-recuit. Maaza a été le premier à démontrer la croissance de VO₂ à température ambiante par PLD, avec des transitions de phase assez nettes aux environs de 70°C, bien qu'il n'ait

pas encore été reproduit par un autre groupe [86]. En 2004, Suh et al [87] ont décrit l'effet de la nucléation et de la croissance des nanoparticules et des films minces de VO₂ par PLD sur la température de transition isolant-métal. Récemment, Un dispositif de mémorisation à base de couches minces de VO₂, déposés sur des substrats de silicium et d'or, a été fabriqué avec succès par la technique PLD [88].

III Graphène et ses dérivées

En 2010, Geim et Novoselov, physiciens de l'Université de Manchester, ont remporté le prix Nobel de physique pour des expériences révolutionnaires sur un matériau bidimensionnel appelé graphène. Depuis, beaucoup d'études ont été faites sur ce matériau presque complètement transparent et les chercheurs essaient de mieux comprendre ses propriétés uniques. Le graphène est connu comme un membre de la famille du carbone composé d'atomes de carbone sp² liés et disposés dans un réseau en nid d'abeille bidimensionnel, ce qui en fait le matériau le plus mince du monde jusqu'à présent. Il présente un comportement semi-métallique, qui est confirmé par l'existence d'un petit chevauchement entre les bandes de valence et de conductance dans le graphène.

L'une des raisons pour lesquelles le graphène est si digne d'être étudié est qu'il a d'excellentes propriétés mécaniques avec un module d'Young élevé de près de 1 TPa. Il possède une grande mobilité des porteurs de charge jusqu'à 20.000 m² V⁻¹ s⁻¹ à température ambiante en raison de son réseau de conjugaison π - π bidimensionnel étendu et a également une grande surface spécifique allant jusqu'à 2600 m²g⁻¹. Ces propriétés fascinantes font du graphène un candidat prometteur pour des applications dans des dispositifs électroniques tels que les transistors et les cellules solaires.

Cependant, il est difficile de manipuler le graphène, en raison de sa tendance à former des agglomérats et précipité lorsqu'il est dissous dans l'eau et tout solvant organique en raison des interactions d'empilement π - π qui pourraient limiter ses applications. Afin de surmonter ce problème, les chercheurs ont utilisé plusieurs techniques différentes de synthèse et la plus prometteuse est l'oxydation du graphite par l'introduction chimique de nouveaux groupes fonctionnels sur la surface du graphène en formant un nouveau matériau, l'oxyde de graphène.

III.1 Oxyde de graphène (GO)

III.1.1 Histoire et synthèse

L'histoire de la formation de l'oxydation du graphite remonte à quelques premières études. Le premier exemple bien connu est survenu en 1859 où le chimiste britannique Brodie explorait la

structure du graphite par l'étude de sa réactivité chimique. Parmi les différentes réactions qu'il a effectué, il a procédé à l'ajout du chlorate de potassium (KClO_3) et de l'acide nitrique fumant (HNO_3) à une coulis de graphite [89]. Brodie a démontré que le matériau résultant était composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, nommé oxyde de graphite. Récemment, plusieurs méthodes ont été employées pour synthétiser l'oxyde de graphène et ils ont tous démontré que l'oxydation présente de fortes variations, en fonction non seulement des oxydants utilisés, mais aussi de la source de graphite et les conditions de réaction. La méthode Hummer et Offeman est la méthode la plus courante applicable dans différentes approches [90]. Les chercheurs ont mis au point une méthode plus fiable, plus rapide et plus efficace qui consiste à mélanger du graphite avec un mélange de permanganate de potassium (KMnO_4) et d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4). La source la plus courante de graphite utilisé pour les réactions chimiques, est le graphite en paillettes, il est considéré comme un minéral naturel purifié pour éliminer la contamination hétéroatomique [91]. De plus, le graphite en paillettes contient de nombreux défauts localisés dans sa structure, pouvant servir de points sources pour le processus d'oxydation. Par conséquent, la complexité du graphite en paillettes et les défauts rendent la compréhension des mécanismes d'oxydation très difficile.

III.1.2 Méthode d'exfoliation

L'oxyde de graphite est exfolié à l'aide de diverses méthodes permettant d'obtenir l'oxyde de graphène (GO). Ces techniques seront discutées en détail par la suite.

a Exfoliation à base de solvant

Dans cette technique, la nature hydrophile et l'espacement inter-couche élevé de l'oxyde de graphite favorisent l'exfoliation directe dans l'eau qui est assistée par une exfoliation mécanique comme les ultrasons ou l'agitation, à des concentrations allant jusqu'à 3 mg/ml, pour former des suspensions colloïdales de GO.

La Figure I-13 illustre la différence entre l'oxyde de graphite et les plaquettes de GO exfoliées au niveau structurales. En comparaison avec les plaquettes de GO produites après sonication, l'agitation mécanique est une autre voie pour produire des plaquettes de GO monocouche de dimensions latérales et de rapports d'aspect beaucoup plus importants que les plaquettes GO produites après sonication. Cependant, il a été rapporté que l'agitation magnétique permet d'exfolier l'oxyde de graphite de façon très lente et à faible rendement [91].

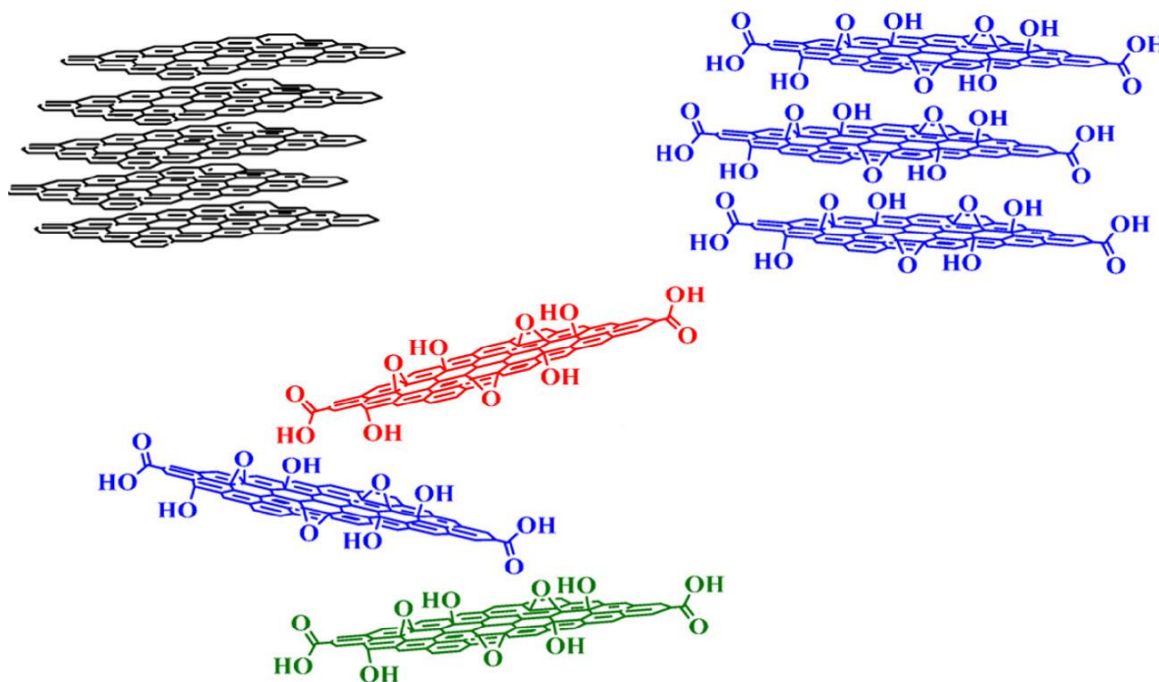


Figure I-13: Schéma illustrant la différence structurelle entre l'oxyde de graphite stratifié et les plaquettes GO exfoliées [91]

b L'exfoliation thermique

L'oxyde de graphite est aussi exfolié par chauffage rapide, ce qui permet d'obtenir l'oxyde de graphène expansé thermiquement (TEGO). Dans cette méthode d'exfoliation, la poudre sèche est typiquement chargée dans un tube de quartz puis soumise à un traitement thermique par chauffage à 400 °C ou plus. Le réchauffement rapide provoque l'évolution de diverses espèces de petites molécules (CO, CO₂, eau) et augmente la pression interne, ce qui a pour conséquence de séparer les feuilles de graphite et d'obtenir un matériau de grande surface avec une faible densité apparente [91].

c Exfoliation par micro-ondes

Le procédé d'exfoliation peut également être effectué par rayonnement micro-ondes, ce qui donne un matériau apparenté appelé oxyde de graphène expansé par micro-ondes (MEGO). De manière significative, il a été rapporté que si les plaquettes de GO sont susceptibles de conserver la structure chimique de l'oxyde de graphite, l'exfoliation thermique et micro-ondes peuvent être considérés également comme des techniques de réduction [92].

III.2 Oxyde de graphène réduit (rGO)

La réduction de GO ne se limite pas seulement à l'élimination des groupes oxygénés liés au graphène et à la suppression d'autres défauts de réseau à l'échelle atomique, mais vise également à récupérer le réseau conjugué du réseau graphitique. Ces changements de structure entraînent la récupération de la conductivité électrique et d'autres propriétés du graphène. Puisque la réduction

peut modifier considérablement la microstructure et les propriétés de GO, certains changements évidents peuvent être directement observés ou mesurés pour évaluer l'effet réducteur des différents processus de réduction.

III.2.1 Critères utilisés pour déterminer l'effet de la réduction

a Caractéristiques visuelles

L'observation optique est un moyen direct de visualiser les changements de GO avant et après la réduction. Dans la mesure où un processus de réduction peut améliorer considérablement la conductivité électrique de GO, l'augmentation de la concentration et de la mobilité des porteurs de charge permet d'améliorer la réflexion de la lumière incidente, ce qui confère à un film de rGO d'une brillance métallique comparativement à son film précurseur GO de couleur brune et de semi-transparence (Figure I-14.a). La réduction à l'état colloïdal par réduction chimique, notamment la réduction par l'hydrazine, entraîne généralement une précipitation noire à partir de la suspension jaune-brune de GO, ce qui est probablement le résultat d'une augmentation des propriétés hydrophobes du matériau causée par une diminution des fonctions polaires à la surface des feuilles de GO [93].

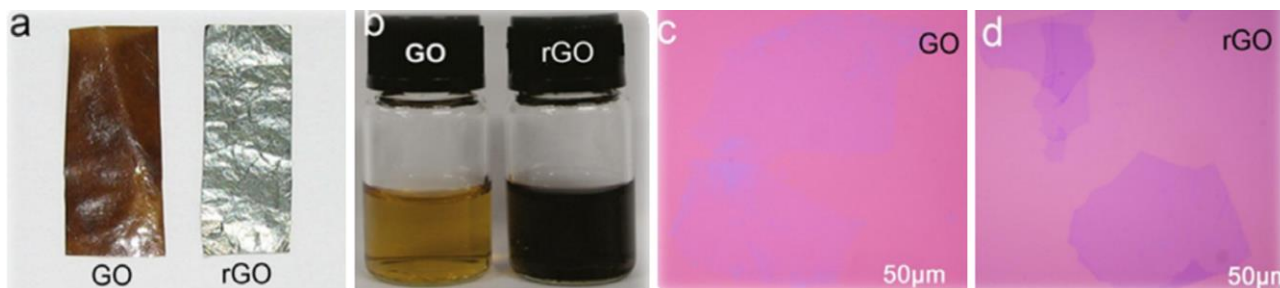


Figure I-14: Images optiques typiques (a) des films de GO et de rGO [94], (b) des solutions de GO et de rGO [95] et (c, d) Feuilles de GO et de rGO sur un substrat SiO₂/Si de 300 nm [96]

Pour améliorer le traitement du rGO, certaines stratégies ont été proposées pour maintenir l'état colloïdal en ajoutant des surfactants ou en ajustant les propriétés des solvants. Comme montré dans la Figure I-14.b, le changement de couleur en noir représente une caractéristique visible de l'effet de réduction, ce changement est également observé, par microscopie optique, sur des feuilles GO/rGO déposées sur substrat de SiO₂/Si. Dans les Figure I-14. c-d, les feuilles GO préparées sont presque transparentes et présentent un contraste optique très subtil avec le substrat, ce qui confirme le caractère isolant des feuilles de GO. Les petites régions bleues près des arêtes, qui correspondent à des épaisseurs plus élevées, sont attribuées au pliage de partie de bords couramment observées [96], tandis qu'après réduction, les feuilles du rGO présentent un contraste nettement amélioré vis-à-

vis du substrat, qui est le même que celui des feuilles de graphène vierges reposant sur le même substrat.

b Conductivité électrique

Le graphène possède une conductivité électrique élevée, une feuille de graphène de quelques couches (épaisseur < 3 nm) a une résistance superficielle (R_s) d'une surface carrée d'environ 400 Ω /sq (ohms par carré) à 27 °C [97]. Récemment, Bae et al ont rapporté la production de films de graphène (rGO) par CVD. Dans leur travail, ils ont synthétisé un film conducteur transparent à base de graphène composé de 4 couches a une résistance de feuille d'environ 30 Ω /sq avec une transparence d'environ 90% [98]. Puisque le but de la réduction est de restaurer la haute conductivité du graphène, la conductivité électrique du rGO est un critère direct pour juger la qualité des différentes méthodes de réduction. La conductivité électrique de rGO peut être décrite de plusieurs manières différentes; la conductivité d'une feuille individuelle (R_{s-is}), d'un assemblage en couche mince des feuilles (R_{s-f}), celle des poudres (σ_p) et en masse (σ) [93], [97].

c Rapport atomique carbone / oxygène (rapport C/O)

Selon la méthode de préparation, GO avec des compositions chimiques allant de $C_8O_2H_3$ à $C_8O_4H_5$, correspondant à un rapport C/O de 4:1 à 2:1, respectivement [99], [100]. Après réduction, le rapport C/O peut être amélioré à environ 12:1 dans la majorité des études [101], [102]. Le rapport C/O est généralement obtenu par des mesures d'analyse élémentaire par combustion, ainsi que par des analyses de spectrométrie photoélectronique X (XPS). Il a été prouvé que les données obtenues par la méthode de l'analyse élémentaire sont raisonnablement cohérentes avec celles de spectrométrie XPS. De plus, les spectres XPS peuvent donner des informations supplémentaires sur les structures chimiques de GO et rGO. Puisque ce sont les p-électrons du carbone sp^2 qui déterminent largement les propriétés optiques et électriques des matériaux à base de carbone [103].

D'autres techniques d'analyse, telles que la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à transmission (TEM) et la microscopie à force atomique (AFM), sont également utilisées pour montrer les changements de structure et de propriété de GO après réduction. Ces analyses peuvent donner des informations plus détaillées sur la structure de GO et rGO, et permettent de comprendre les mécanismes des processus de réduction, toutefois, dans la plupart des cas, ces résultats ne sont pas aussi clairs pour montrer l'effet de réduction tout comme les paramètres mentionnés précédemment.

III.2.2 Stratégies de la réduction de rGO

a Réduction thermique

❖ Traitement thermique

GO peut être réduit uniquement par un traitement thermique. Durant les premières recherches sur le graphène, le chauffage rapide (>2000 C/min) était généralement utilisé pour exfolier l'oxyde de graphène afin d'obtenir l'oxyde de graphène réduit [101], [104]. Le mécanisme d'exfoliation consiste principalement en l'expansion soudaine des gaz CO ou CO₂ libérés dans les espaces entre les feuilles de graphène lors du chauffage rapide de GO. Du fait de l'augmentation rapide de la température, les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène fixés sur le plan du carbone se décomposent en gaz qui créent une pression énorme entre les couches empilées. Par conséquent, le chauffage rapide réduit également les feuilles de graphène fonctionnalisées en décomposant les groupes contenant de l'oxygène à des températures élevées. Cependant, cette procédure ne permet de produire que des feuilles de graphène de petite taille et plissées [104]. Indépendamment de la température du recuit, l'atmosphère du recuit est importante pour la réduction du recuit thermique de GO. Étant donné que la gravure de l'oxygène va considérablement augmenter à des températures élevées, l'oxygène sous forme de gaz devrait être éliminé pendant le recuit. Par conséquent, la réduction est généralement effectuée dans le vide [105], ou dans une atmosphère inerte [106] ou réductrice [106], [107]. La réduction du GO par recuit à haute température est très efficace. Mais le recuit thermique présente l'inconvénient d'une température élevée, ce qui signifie une grande consommation d'énergie et aussi la nécessité de conditions de traitement critiques.

❖ Micro-ondes et photo-réduction

Le recuit thermique est généralement réalisé par irradiation thermique. Comme autre possibilité, certaines ressources de chauffage non conventionnelles ont été essayées pour réaliser la réduction thermique, y compris l'irradiation par micro-ondes (MWI) [92] et la photo-irradiation [108], [109]. L'avantage le plus important de l'irradiation par micro-ondes par rapport aux procédés de chauffage conventionnels est de chauffer uniformément et rapidement les substances traitées. D'autres méthodes de réduction basées sur l'irradiation ont été rapportées comme la réduction des films de GO par flash, réalisée à partir d'une lampe au xénon comme celle d'un appareil photographique. L'énergie photographique émise par la lampe flash à courte distance peut produire 9 fois l'énergie thermique nécessaire pour chauffer GO au-dessus de 100 °C, ce qui devrait être suffisamment important pour provoquer des réactions de désoxygénation et facilite la fabrication

directe de dispositifs électroniques à base de films de rGO [92] comme indiqué dans la Figure I-15.a.

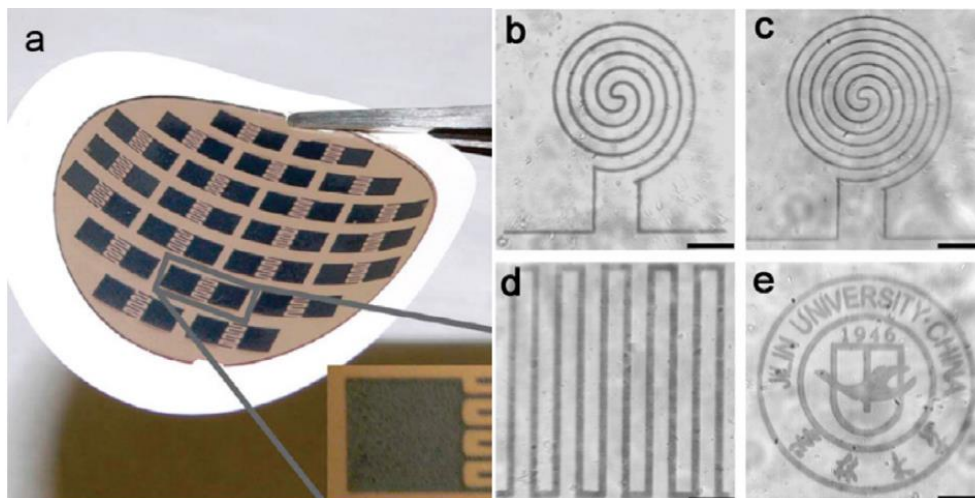


Figure I-15: Films de rGO à motif obtenu par (a) réduction de flash [108] et (b-e) réduction par laser femtoseconde [109]; Les parties noires des films sont les motifs de l'oxyde de graphène réduit

Une amélioration supplémentaire de la photo-réduction et de la fabrication de films à motifs a été réalisée par irradiation laser femtoseconde comme le proposent Zhang et al [109]. Par conséquent, cette procédure peut produire des films de rGO avec une conductivité beaucoup plus élevée que 256 S/cm, alors que les films à motifs de rGO peuvent être dessinés au moyen d'un laser pré-programmé sur le film GO afin de former des circuits plus complexes et plus délicats, comme illustré dans les Figure I-15 b-e.

b Réduction chimique

❖ Réduction des réactifs chimiques

Généralement, la réduction par des agents réducteurs chimiques peut se faire à température ambiante ou par chauffage modéré. Par conséquent, les exigences en termes d'équipement et d'environnement sont moindres que celles du traitement thermique, ce qui rend la réduction chimique plus économique et facilement accessible pour la production de graphène en grande quantité.

Pour la première fois, Stankovich et al. ont utilisé l'hydrazine pour réduire le GO [93]. En outre, d'autres études se sont concentrées sur la réduction de GO par dérivés de l'hydrazine, par exemple l'hydrate d'hydrazine et le diméthyle d'hydrazine [110], [111], qui peut être obtenue en ajoutant ces réducteurs à une dispersion aqueuse de GO pour obtenir des nanofeuilles de graphène agglomérés. Les hydrures métalliques, par exemple l'hydruure de sodium, le borohydrure de sodium (NaBH_4) et l'hydruure de lithium-aluminium, ont été acceptés comme agents réducteurs puissants de rGO. De plus, l'oxyde de graphène réduit peut être synthétisé en utilisant l'acide hydro-iodique (HI)

comme agent réducteur. Cette réduction par HI peut se réaliser en utilisant l'oxyde de graphène sous forme de colloïde, de poudre ou de film dans un milieu gazeux ou en solution à température ambiante [112]. La Figure I-16 montre une comparaison de la réduction de GO par différents agents réducteurs.

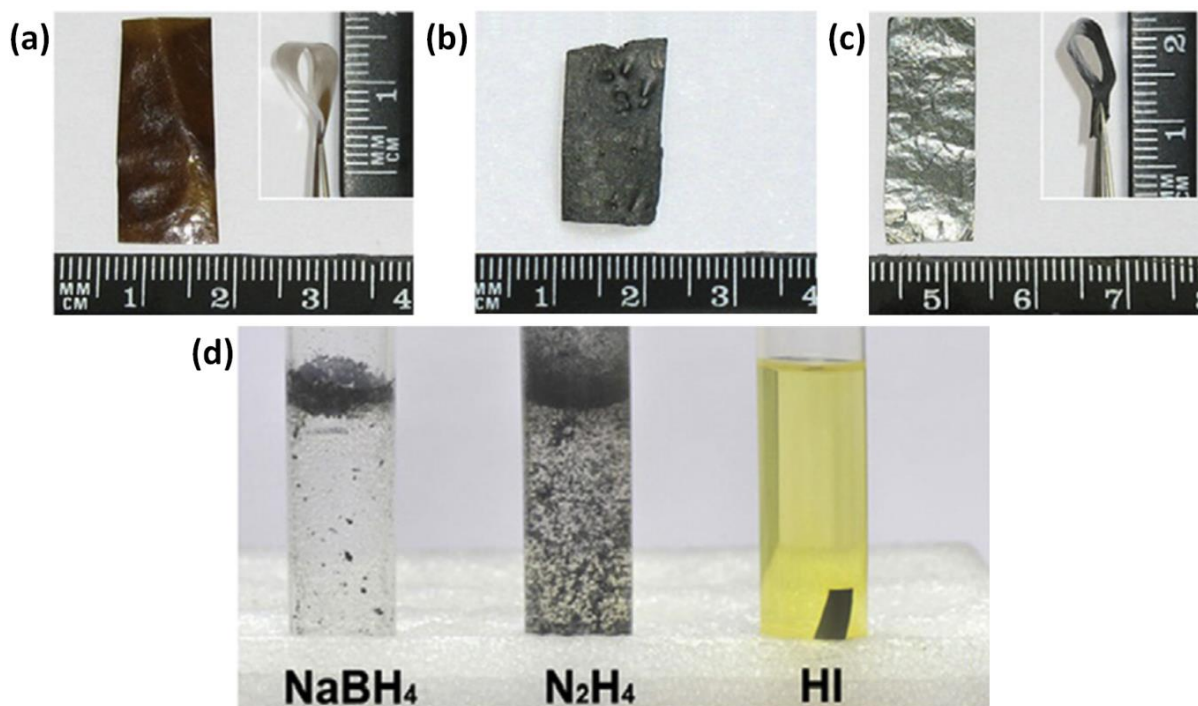


Figure I-16 : Images optiques des films GO (a) avant et (b-d) après réduction chimique par différents agents réducteurs : (b) HI, (c) vapeur d'hydrazine, (d) 85% $N_2H_4/2H_2O$ (N_2H_4), 50 mM de solution de $NaBH_4$ ($NaBH_4$) et 55% HI après avoir été immergé pendant 16 h à température ambiante [94]

❖ Réduction de photocatalyseur

A la différence de la réduction photothermique décrite ci-dessus, GO peut également être réduit par des réactions photochimiques à l'aide d'un photocatalyseur comme le TiO_2 . Récemment, Williams et al. ont rapporté la réduction de GO dans un état colloïdale à l'aide de nanoparticules de TiO_2 sous irradiation (UV). A l'aide de cette technique, des feuilles de rGO peuvent fonctionner comme collecteur de courant pour faciliter la séparation des paires électron/trou dans certains dispositifs photovoltaïques [113], [114].

❖ Réduction électrochimique

L'élimination des groupes fonctionnels de l'oxygène électrochimiquement est également une excellente méthode pour réduire le GO [115], [116]. La réduction électrochimique des feuilles ou films GO peut être réalisée dans une cellule électrochimique normale à l'aide d'une solution tampon aqueuse à température ambiante. La réduction ne requiert généralement pas d'agent chimique spécial et elle est principalement causée par l'échange d'électrons entre GO et les électrodes. Cette

méthode est très attrayante grâce à sa flexibilité, sa facilité de manipulation et son mécanisme non toxique tout en évitant l'utilisation de réducteurs nuisibles.

❖ **Réduction solvothermale**

Une autre nouvelle méthode de réduction chimique est la réduction solvothermale [117]. Un procédé solvothermal est effectué dans un récipient fermé de sorte que le solvant peut être porté à une température dépassant largement son point d'ébullition par l'augmentation de la pression due au chauffage [117]. Dans un processus solvothermal, l'eau surchauffée supercritique (SC) peut jouer le rôle d'agent réducteur et offre une alternative à la chimie verte aux solvants organiques [118]. Les résultats montrent que l'eau SC non seulement enlève les groupes fonctionnels dans les feuillets de GO, mais aussi récupère partiellement le réseau conjugué dans le plan carboné. La méthode de réduction solvothermale présente le mérite de pouvoir produire une dispersion stable des feuilles de rGO, ce qui est avantageux pour diverses applications.

❖ **Réduction en plusieurs étapes**

Les stratégies de réduction présentées ci-dessus se réalisent dans la plupart des cas en une seule étape. Dans le but d'améliorer ou d'optimiser l'effet de réduction pour certaines applications particulières, une réduction en plusieurs étapes a été proposée [119], [120]. Ainsi, Eda et al [120] ont constaté que la pré-réduction par la vapeur d'hydrazine pouvait effectivement diminuer la température du recuit nécessaire pour obtenir la bonne réduction d'un film GO. La combinaison de la réduction de GO par l'hydrazine et celle du traitement thermique à basse température (200 °C) pourrait produire un film de rGO ayant une meilleure conductivité que celui produit par traitement thermique à 550 °C, ce qui est important pour les dispositifs flexibles fixés sur des substrats polymères.

IV Nanocomposites rGO/VO-NPs et leurs applications dans le domaine de stockage d'énergie

Le développement d'électrodes des batteries lithium-ion (LIBs) utilisant des méthodes de synthèse simples et moins coûteuses et des précurseurs à faible coût constitue un pas indispensable à l'avancement de la prochaine génération de systèmes de stockage et de conversion électrochimiques de l'énergie. A cet égard, les nanocomposites à base de graphène présentent un intérêt particulier en raison de leur conductivité électrique élevée, surface spécifique importante, ainsi que leur résistance mécanique relativement forte. Parmi les nombreux types de matériaux composites à base de graphène, les nanocomposites graphène/oxydes de vanadium nanostructurés sont les plus prometteurs dans le domaine du stockage d'énergie et suscitent un intérêt croissant de

la part des communautés scientifiques et industrielles. L'objectif de cette section est principalement de donner un bref aperçu des développements des matériaux nanocomposites graphène/VO-NPs dans le domaine de stockage d'énergie en particulier pour les électrodes des batteries lithium-ion.

IV.1 Synthèse des nanocomposites graphène/NPs

Dans la majorité des cas, des approches descendantes ont été utilisées afin de synthétiser des nanocomposites graphène/NPs nanostructurés. La fonctionnalisation chimique du graphène ou des NPs sera effectuée en premier lieu, ensuite les NPs seront conjuguées à la surface des feuilles de graphène par interaction covalente ou non covalente [121], [122]. Les différentes structures de nanocomposites graphène/NPs sont présentées dans la Figure I-17. Une structure encapsulée est constituée d'une seule NP encapsulée par une seule feuille de graphène (Figure I-17.a), alors qu'une structure enveloppée se réfère au cas où plus d'une NP est couverte par plusieurs feuilles de graphène (Figure I-17.b) [123]. Ces structures encapsulées et enveloppées de graphène présentent de nombreux avantages, notamment la réduction de l'agglomération de ces nanoparticules et l'augmentation des propriétés électriques, électrochimiques et optiques des NPs contenues dans le nanocomposites.

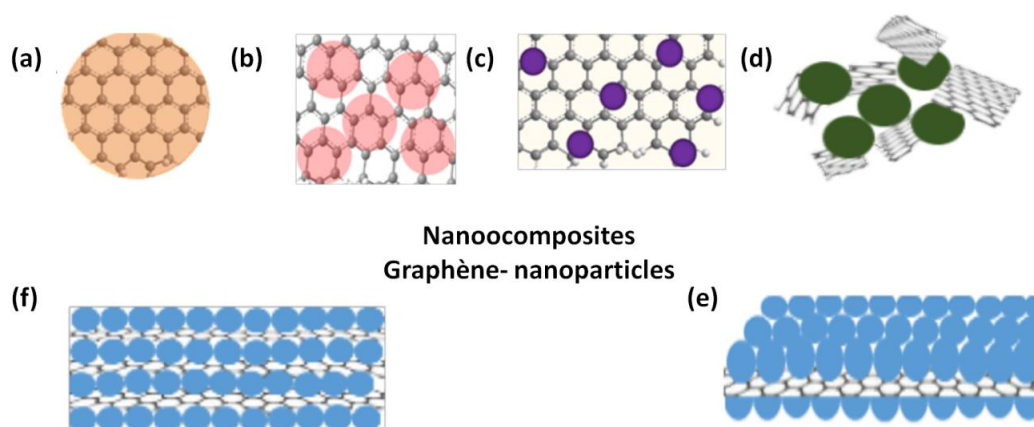


Figure I-17: Présentation schématique des différentes structures des nanocomposites (a) structure encapsulée, (b) structure enveloppée, (c) structure ancrées, (d) structure mixte, (e) structure sandwich et (f) structure en couches

De plus, dans la structure ancrée, les NPs électro-actives sont fixées sur la feuille de graphène (Figure I-17.c) [124], tandis que dans la structure mixte, le graphène et les NPs sont synthétisés séparément et mélangés mécaniquement pour des besoins d'application dans divers domaines, principalement utilisés pour la préparation des électrodes LIBs (Figure I-17.d). Pour la structure sandwich, le graphène est utilisé comme matrice pour générer la structure active en sandwich graphène/NPs (Figure I-17.e) [125], alors que pour la structure en couches, il existe une alternance entre le graphène et les NPs (Figure I-17.f) [126].

IV.2 Synthèse des nanocomposites rGO/VO₂ (B) et leurs performances

Divers oxydes de vanadium nanostructurés tels que, nanotiges, nanofils, nanoceintures et nanotubes ont été utilisés afin d'améliorer les performances électrochimiques des électrodes LIBs [35]. Contrairement aux autres oxydes de vanadium (V₂O₅, V₂O₃, V₆O₁₃), le VO₂ (B) est assez stable pendant les cycles d'intercalation et de désintercalation et il est considéré comme un matériau prometteur pour les électrodes organiques et aqueuses des batteries lithium-ion, en raison de sa capacité réversible maximale qui est plus élevée que celle du matériau cathodique le plus couramment utilisé, LiCoO₂, ainsi de sa structure unique. Cependant, ses performances cycliques restent limitées du fait de la forte résistivité liée au transfert de charge. L'incorporation de graphène permet de résoudre ce problème de résistance électrique pour les électrodes de VO₂, il facilite le transfert de charge grâce à sa conductivité élevée et agit aussi comme un condensateur de haute performance électrochimique [127], qui présente une réponse optique améliorée [128], et offre des électrodes très durables pour les batteries aux ions lithium et sodium [129].

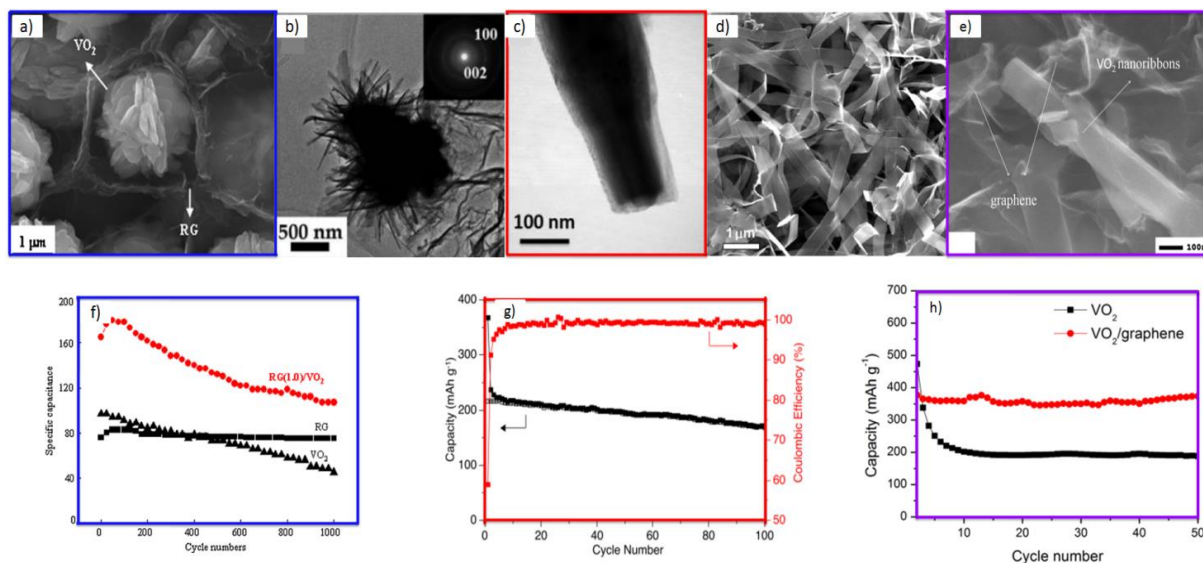


Figure I-18: Images MEB/MET et performance cyclique de certains nanocomposites graphène/VO₂ (B): (a) Image MEB du nanocomposite RG(1.0)/VO₂(B) du matériau d'électrode [127], (b) Image MET de nanocomposite graphène dopé N/VO₂(B) (3D nanofleurs) [132], (c) Image MET d'une tige individuelle de VO₂(B) encapsulé par des feuilles de rGO [133], (d) Image MEB de nanocomposite rGO/VO₂(B) nanorubans [130], (e) image MEB à fort grossissement d'une nanotige individuel de VO₂ (B) enveloppé par des feuilles de graphène [134], (f) (g) et (h) performance cyclique des nanocomposites graphène/VO₂ (B) représentés dans (a) (c) et (e), respectivement

Yang et al. ont préparé des nanocomposites graphène/VO₂(B) utilisant le graphène comme substrat de la croissance in situ des rubans de VO₂ synthétisés par réduction chimique de V₂O₅ par le GO à l'aide de la voie hydrothermale [130]. Ce nanocomposite offre une capacité de charge/décharge rapide avec des performances à long cycle. Le nanocomposite graphène/VO₂(B) nanotubes a été utilisé comme matériau cathodique pour les batteries lithium-ion. Dans ce cas, les nanotubes de VO₂(B) sont enveloppés et piégés entre les feuilles de graphène [131]. Bien que la capacité de ce nanocomposite soit bonne, mais sa capacité de débit est insatisfaisante. Afin

d'améliorer la capacité de débit, Nethravathi et al. ont utilisé la méthode hydrothermale pour synthétiser de nanocomposite graphène dopé N/VO₂(B) [132] dont la morphologie (3D nanofleurs) se traduit par une surface élevée ainsi qu'un meilleur contact électrique, ce qui conduit à une meilleure performance électrochimique.

L'introduction des nanofeuilles de graphène dans le nanocomposite rGO/VO₂(B) entrave également l'agglomération des nanoparticules ce qui permet d'améliorer ainsi la capacité spécifique et la stabilité cyclique des électrodes LIBs [127], [130], [133]–[136]. Par conséquent, la cinétique interfaciale et les propriétés d'intercalation des ions de Li sont significativement améliorées grâce à leurs supériorités synergiques avec un contact électrode-électrolyte adéquat. Lorsqu'il est utilisé dans les LIBs, ce matériau nanocomposite rGO/VO₂(B) présente une grande capacité, une capacité importante et une excellente stabilité cyclique grâce à ses caractéristiques uniques. Différentes morphologies des nanocomposites rGO/VO₂(B) et les capacités spécifiques des électrodes LIBs sont présentées dans la Figure I-18.

En résumé, de nombreuses méthodes de synthèse des nanocomposites graphène/VO₂ (B) ont été réalisées, notamment les procédés hydrothermals ont été les plus largement utilisés. Le Tableau I-3 présente les méthodes de préparation des nanocomposites graphène/VO₂(B) ainsi que leurs principales applications.

Tableau I-3: Méthodes de synthèse des nanocomposites graphène/VO₂(B) et leurs principales applications.

Méthode de synthèse	Applications	Précurseurs	Réf
Processus chimique	Haute performance des cathodes dans les batteries LIBs	GO, NH ₄ VO ₃	[130]
Processus couche par couche (CVD)	Une meilleure performance optique.	GO, VO _x	[128]
Processus chimique	Haute performance des cathodes dans les batteries au sodium et au lithium-ion.	GO, V ₂ O ₅ GO, NH ₄ VO ₃	[129] [131]
Processus hydrothermal	Haute performance électrochimiques des condensateurs LIBs.	GO, NH ₄ VO ₃	[127]
Processus hydrothermal	Haute performance des cathodes dans les batteries LIBs.	GO, NH ₄ VO ₃	[132]
Processus hydrothermal/réduction chimique	Performances électrochimiques améliorées pour LIBs et pour les supercondensateurs (SCPs).	GO, V ₂ O ₅	[133]
Processus hydrothermal/réduction chimique	Performances électrochimiques améliorées pour SCPs.	Graphite, NH ₄ VO ₃	[136]
Processus solvothormal assisté par micro-ondes	Anode potentielle pour les batteries au sodium et au lithium-ion.	GO/V ₂ O ₅	[134]

Conclusion

La réduction des matériaux à l'échelle nanométrique présente des propriétés remarquables et complètement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle macroscopique, En effet, différents oxydes de vanadium nanostructurés ont également été présentés dans ce chapitre ainsi

que les travaux les concernant, en particulier le dioxyde de vanadium. Les mécanismes de la transition de phases de type isolant-métal de ce matériau ont été présentés et leurs effets sur la modification des propriétés structurales, optiques et électriques de VO₂. Simultanément, la dispersion de ces nanomatériaux des oxydes de vanadium sur des surfaces de graphène nanofeuillets permettant de produire un nanocomposite qui se comporte comme une entité homogène et qui a des propriétés prévisibles et remarquables, en particulier comme électrode pour les batteries lithium-ion (LIBs).

Le chapitre suivant présentera les deux méthodes différentes d'élaborations que nous avons utilisées pour synthétiser les nanoparticules des oxydes de vanadium (VO-NPs) et leurs nanocomposites (rGO/VO-NPs).

Références

- [1] J. Livage, "Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Vanadium Oxides," *Materials*, vol. 3, no. 8, 2010.
- [2] M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J. C. Hanson, and J. A. Rodriguez, "Nanostructured oxides in chemistry: characterization and properties," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 9, pp. 4063–4104, 2004.
- [3] M. Li, S. Magdassi, Y. Gao, and Y. Long, "Hydrothermal Synthesis of VO₂ Polymorphs: Advantages, Challenges and Prospects for the Application of Energy Efficient Smart Windows," *Small*, 2017.
- [4] T. Kavitha, A. I. Gopalan, K.-P. Lee, and S.-Y. Park, "Glucose sensing, photocatalytic and antibacterial properties of graphene–ZnO nanoparticle hybrids," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 8, pp. 2994–3000, 2012.
- [5] I. R. M. Kottegoda, N. H. Idris, L. Lu, J.-Z. Wang, and H.-K. Liu, "Synthesis and characterization of graphene–nickel oxide nanostructures for fast charge–discharge application," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 16, pp. 5815–5822, 2011.
- [6] D. Vollath and W.-V. V. G. KGaA, "An Introduction to Synthesis, Properties and Application," *Manag.*, vol. 7, no. 6, pp. 865–870, 2008.
- [7] C. Guozhong, *Nanostructures and Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. World scientific, 2004.
- [8] P. Gu, X. Wang, T. Li, H. Yu, and H. Meng, "Solvothermal synthesis and growth mechanism of asymmetric ZnO hierarchical structures in diethylene glycol with ammonia solution," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 48, no. 11, pp. 989–995, 2013.
- [9] A. A. Mikhaylov, A. G. Medvedev, D. A. Grishanov, S. Sladkevich, J. Gun, P. V. Prikhodchenko, Z. J. Xu, A. Nagasubramanian, M. Srinivasan, and O. Lev, "Vanadium Oxide Thin Film Formation on Graphene Oxide by Microexplosive Decomposition of Ammonium Peroxovanadate and Its Application as a Sodium Ion Battery Anode," *Langmuir*, vol. 34, no. 8, pp. 2741–2747, 2018.
- [10] H. J. Song, M. Choi, J.-C. Kim, S. Park, C. W. Lee, S.-H. Hong, B.-K. Kim, and D.-W. Kim, "Enhanced Lithium Storage in Reduced Graphene Oxide-supported M-phase Vanadium (IV) Dioxide Nanoparticles," *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 30202, 2016.
- [11] S. Deng, V. Tjoa, H. M. Fan, H. R. Tan, D. C. Sayle, M. Olivo, S. Mhaisalkar, J. Wei, and C. H. Sow, "Reduced graphene oxide conjugated Cu₂O nanowire mesocrystals for high-performance NO₂ gas sensor," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 10, pp. 4905–4917, 2012.
- [12] Z. Zhang, F. Xiao, Y. Guo, S. Wang, and Y. Liu, "One-pot self-assembled three-dimensional TiO₂-graphene hydrogel with improved adsorption capacities and photocatalytic and electrochemical activities," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 6, pp. 2227–2233, 2013.
- [13] H. Wang, L.-F. Cui, Y. Yang, H. Sanchez Casalongue, J. T. Robinson, Y. Liang, Y. Cui, and H. Dai, "Mn₃O₄-graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 40, pp. 13978–13980, 2010.
- [14] S. Li, Y. Xiao, X. Wang, and M. Cao, "A ZnO–graphene hybrid with remarkably enhanced lithium storage capability," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 47, pp. 25846–25853, 2014.
- [15] A. Jana, E. Scheer, and S. Polarz, "Synthesis of graphene–transition metal oxide hybrid nanoparticles and their application in various fields," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 8, p. 688, 2017.
- [16] R. Wang, C. Xu, M. Du, J. Sun, L. Gao, P. Zhang, H. Yao, and C. Lin, "Solvothermal-Induced Self-Assembly of Fe₂O₃/GS Aerogels for High Li-Storage and Excellent Stability," *Small*, vol. 10, no. 11, pp. 2260–2269, 2014.
- [17] H. Katzke, P. Tolédano, and W. Depmeier, "Theory of morphotropic transformations in vanadium oxides," *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 2, p. 24109, 2003.
- [18] N. A. Chernova, M. Roppolo, A. C. Dillon, and M. S. Whittingham, "Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 17, pp. 2526–2552, 2009.
- [19] A. S. Botana, V. Pardo, D. Baldomir, A. V. Ushakov, and D. I. Khomskii, "Electronic structure of V 4 O 7: Charge ordering, metal-insulator transition, and magnetism," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 11, p. 115138, 2011.
- [20] S. Surnev, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer, "Vanadium oxide surface studies," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 73, no. 4–8, pp. 117–165, 2003.
- [21] R. O. Dillon, K. Le, and N. Ianno, "Thermochromic VO₂ sputtered by control of a vanadium-oxygen emission ratio," *Thin Solid Films*, vol. 398, pp. 10–16, 2001.
- [22] B. Bhushan, D. Luo, S. R. Schrickler, W. Sigmund, and S. Zauscher, *Handbook of nanomaterials properties*.

- Springer Science & Business Media, 2014.
- [23] N. Muralidharan, C. N. Brock, A. P. Cohn, D. Schauben, R. E. Carter, L. Oakes, D. G. Walker, and C. L. Pint, "Tunable Mechanochemistry of Lithium Battery Electrodes," *ACS Nano*, vol. 11, no. 6, pp. 6243–6251, 2017.
- [24] J. H. Lee, J. Kim, J. Kim, Y. Jang, J. A. Kim, S. Yeon, and S. Lee, "Toward Ultrahigh-Capacity V_2O_5 Lithium-Ion Battery Cathodes via One-Pot Synthetic Route from Precursors to Electrode Sheets," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 14, 2016.
- [25] G. Bauer, V. Güther, H. Hess, A. Otto, O. Roidl, H. Roller, S. Sattelberger, S. Köther-Becker, and T. Beyer, "Vanadium and vanadium compounds," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, 2000.
- [26] A. L. Pergament, G. B. Stefanovich, N. A. Kuldin, and A. A. Velichko, "On the problem of metal-insulator transitions in vanadium oxides," *ISRN Condens. Matter Phys.*, vol. 2013, 2013.
- [27] V. Eyert, "The metal-insulator transitions of VO_2 : A band theoretical approach," *arXiv Prepr. cond-mat/0210558*, 2002.
- [28] D. B. McWhan, M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, "X-ray diffraction study of metallic VO_2 ," *Phys. Rev. B*, vol. 10, no. 2, p. 490, 1974.
- [29] S. Ji, Y. Zhao, F. Zhang, and P. Jin, "Direct formation of single crystal VO_2 (R) nanorods by one-step hydrothermal treatment," *J. Cryst. Growth*, vol. 312, no. 2, pp. 282–286, 2010.
- [30] G. Andersson, "Studies on vanadium oxides," *Acta chem. scand.*, vol. 8, no. 9, pp. 1599–1606, 1954.
- [31] G. Anderson, "Studies on vanadium oxides. II. The crystal structure of vanadium dioxide," *Acta chem. scand.*, vol. 10, p. 623, 1956.
- [32] M. Ghedira, H. Vincent, M. Marezio, and J. C. Launay, "Structural aspects of the metal-insulator transitions in $V_{0.985}Al_{0.015}O_2$," *J. Solid State Chem.*, vol. 22, no. 4, pp. 423–438, 1977.
- [33] J. P. Pouget, H. Launois, T. M. Rice, P. Dernier, A. Gossard, G. Villeneuve, and P. Hagemuller, "Dimerization of a linear Heisenberg chain in the insulating phases of $V_{1-x}Cr_xO_2$," *Phys. Rev. B*, vol. 10, no. 5, p. 1801, 1974.
- [34] T. Kong, M. W. Masters, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, "Physical properties of $V_{1-x}Ti_xO_2$ ($0 < x < 0.187$) single crystals," *APL Mater.*, vol. 3, no. 4, p. 41502, 2015.
- [35] J.-H. Son, J. Wei, D. Cobden, G. Cao, and Y. Xia, "Hydrothermal synthesis of monoclinic VO_2 micro- and nanocrystals in one step and their use in fabricating inverse opals," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 10, pp. 3043–3050, 2010.
- [36] Y. Wang, J. Zhu, W. Yang, T. Wen, M. Pravica, Z. Liu, M. Hou, Y. Fei, L. Kang, and Z. Lin, "Reversible switching between pressure-induced amorphization and thermal-driven recrystallization in VO_2 (B) nanosheets," *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 12214, 2016.
- [37] H. Li, P. He, Y. Wang, E. Hosono, and H. Zhou, "High-surface vanadium oxides with large capacities for lithium-ion batteries: from hydrated aerogel to nanocrystalline VO_2 (B), V_6O_{13} and V_2O_5 ," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 29, pp. 10999–11009, 2011.
- [38] N. Ganganagappa and A. Siddaramanna, "One step synthesis of monoclinic VO_2 (B) bundles of nanorods: Cathode for Li ion battery," *Mater. Charact.*, vol. 68, pp. 58–62, 2012.
- [39] Y. Oka, T. Yao, and N. Yamamoto, "Powder X-ray crystal structure of VO_2 (A)," *J. Solid State Chem.*, vol. 86, no. 1, pp. 116–124, 1990.
- [40] T. Yao, Y. Oka, and N. Yamamoto, "A structural study of the high-temperature phase of VO_2 (A)," *J. Solid State Chem.*, vol. 112, no. 1, pp. 196–198, 1994.
- [41] L. Dai, Y. Gao, C. Cao, Z. Chen, H. Luo, M. Kanehira, J. Jin, and Y. Liu, " VO_2 (A) nanostructures with controllable feature sizes and giant aspect ratios: one-step hydrothermal synthesis and lithium-ion battery performance," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 12, pp. 5265–5270, 2012.
- [42] M. Li, F. Kong, L. Li, Y. Zhang, L. Chen, W. Yan, and G. Li, "Synthesis, field-emission and electric properties of metastable phase VO_2 (A) ultra-long nanobelts," *Dalt. Trans.*, vol. 40, no. 41, pp. 10961–10965, 2011.
- [43] J. Galy, "A proposal for (B) $VO_2 \rightleftharpoons$ (A) VO_2 phase transition: a simple crystallographic slip," *J. Solid State Chem.*, vol. 148, no. 2, pp. 224–228, 1999.
- [44] H. T. Evans and M. E. Mrose, "A crystal chemical study of montroseite and paramontroseite," *Am. Mineral.*, vol. 40, no. 9–10, pp. 861–875, 1955.
- [45] L. Löffler and W. Mader, "Transformation mechanism of the dehydration of diasporite," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 4, pp. 534–540, 2003.
- [46] C. Wu, Z. Hu, W. Wang, M. Zhang, J. Yang, and Y. Xie, "Synthetic paramontroseite VO_2 with good aqueous

- lithium-ion battery performance,” *Chem. Commun.*, no. 33, pp. 3891–3893, 2008.
- [47] B. Y. Qu, L. Liu, Y. Xie, and B. C. Pan, “Theoretical study of the new compound VO₂ (D),” *Phys. Lett. A*, vol. 375, no. 39, pp. 3474–3477, 2011.
- [48] M. Li, X. Wu, L. Li, Y. Wang, D. Li, J. Pan, S. Li, L. Sun, and G. Li, “Defect-mediated phase transition temperature of VO₂ (M) nanoparticles with excellent thermochromic performance and low threshold voltage,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 13, pp. 4520–4523, 2014.
- [49] Z. Song, L. Zhang, F. Xia, N. A. S. Webster, J. Song, B. Liu, H. Luo, and Y. Gao, “Controllable synthesis of VO₂ (D) and their conversion to VO₂ (M) nanostructures with thermochromic phase transition properties,” *Inorg. Chem. Front.*, vol. 3, no. 8, pp. 1035–1042, 2016.
- [50] D. Hagrman, J. Zubieta, C. J. Warren, L. M. Meyer, M. M. J. Treacy, and R. C. Haushalter, “A new polymorph of VO₂ prepared by soft chemical methods,” *J. Solid State Chem.*, vol. 138, no. 1, pp. 178–182, 1998.
- [51] M. Marezio, D. B. McWhan, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, “Structural Aspects of the Metal-Insulator Transitions in Cr-Doped VO₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 5, no. 7, p. 2541, 1972.
- [52] J. M. Longo and P. KIERKEGA., “A refinement of structure of vo₂,” *Acta Chem. Scand.*, vol. 24, no. 2, p. 420, 1970.
- [53] E. Caruthers and L. Kleinman, “Energy Bands of Semiconducting VO₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 7, no. 8, p. 3760, 1973.
- [54] J. B. Goodenough, “The two components of the crystallographic transition in VO₂,” *J. Solid State Chem.*, vol. 3, no. 4, pp. 490–500, 1971.
- [55] H. W. Verleur, A. S. Barker Jr, and C. N. Berglund, “Optical properties of VO₂ between 0.25 and 5 eV,” *Phys. Rev.*, vol. 172, no. 3, p. 788, 1968.
- [56] Z. Zhang, F. Zuo, C. Wan, A. Dutta, J. Kim, J. Rensberg, R. Nawrodt, H. H. Park, T. J. Larrabee, and X. Guan, “Evolution of metallicity in vanadium dioxide by creation of oxygen vacancies,” *Phys. Rev. Appl.*, vol. 7, no. 3, p. 34008, 2017.
- [57] J. Givernaud, A. Crunteanu, J.-C. Orlianges, A. Pothier, C. Champeaux, A. Catherinot, and P. Blondy, “Microwave power limiting devices based on the semiconductor–metal transition in vanadium–dioxide thin films,” *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 58, no. 9, pp. 2352–2361, 2010.
- [58] Zhang, H. T., Zhang, L., Mukherjee, D., Zheng, Y. X., Haislmaier, R. C., Alem, N., and Engel-Herbert, R.. “Wafer-scale growth of VO₂ thin films using a combinatorial approach”. *Nature communications*, 6, 8475, 2015.
- [59] F. J. Morin, “Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 3, no. 1, p. 34, 1959.
- [60] M. Maaza, D. Hamidi, A. Gibaud, and J. B. K. Kana, “Optical activity of VO₂ based nanophotonics,” in *Transparent Optical Networks (ICTON), 2011 13th International Conference on*, 2011, pp. 1–7.
- [61] F. Guinneton, L. Sauques, J.-C. Valmalette, F. Cros, and J.-R. Gavarri, “Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure,” *Thin Solid Films*, vol. 446, no. 2, pp. 287–295, 2004.
- [62] H. Ji, D. Liu, H. Cheng, and C. Zhang, “Inkjet printing of vanadium dioxide nanoparticles for smart windows,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 10, pp. 2424–2429, 2018.
- [63] T.-H. Yang, R. Aggarwal, A. Gupta, H. Zhou, R. J. Narayan, and J. Narayan, “Semiconductor-metal transition characteristics of VO₂ thin films grown on c-and r-sapphire substrates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 5, p. 53514, 2010.
- [64] D. Ruzmetov, K. T. Zawilski, S. D. Senanayake, V. Narayanamurti, and S. Ramanathan, “Infrared reflectance and photoemission spectroscopy studies across the phase transition boundary in thin film vanadium dioxide,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 46, p. 465204, 2008.
- [65] J. Sakai, “High-efficiency voltage oscillation in VO₂ planer-type junctions with infinite negative differential resistance,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 10, p. 103708, 2008.
- [66] C. Chen, Y. Zhao, X. Pan, V. Kuryatkov, A. Bernussi, M. Holtz, and Z. Fan, “Influence of defects on structural and electrical properties of VO₂ thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 2, p. 23707, 2011.
- [67] C. A. Londos, E. N. Sgourou, and A. Chroneos, “Defect engineering of the oxygen-vacancy clusters formation in electron irradiated silicon by isovalent doping: An infrared perspective,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 12, p. 123517, 2012.
- [68] N. Wang, M. Duchamp, R. E. Dunin-Borkowski, S. Liu, X. Zeng, X. Cao, and Y. Long, “Terbium-doped VO₂ thin films: reduced phase transition temperature and largely enhanced luminous transmittance,” *Langmuir*, vol.

- 32, no. 3, pp. 759–764, 2016.
- [69] J. B. MacChesney and H. J. Guggenheim, “Growth and electrical properties of vanadium dioxide single crystals containing selected impurity ions,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 30, no. 2, pp. 225–234, 1969.
- [70] H. Futaki and M. Aoki, “Effects of various doping elements on the transition temperature of vanadium oxide semiconductors,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 8, no. 8, p. 1008, 1969.
- [71] B. Chen, D. Yang, P. A. Charpentier, and M. Zeman, “Al³⁺-doped vanadium dioxide thin films deposited by PLD,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 9, pp. 1550–1554, 2009.
- [72] L. Lu, Z. Wu, C. Ji, M. Song, H. Feng, X. Ma, and Y. Jiang, “Effect of Fe doping on thermochromic properties of VO₂ films,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 7, pp. 5501–5508, 2018.
- [73] C. Batista, R. M. Ribeiro, and V. Teixeira, “Synthesis and characterization of VO₂-based thermochromic thin films for energy-efficient windows,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 301, 2011.
- [74] D. Liu, H. Cheng, X. Xing, C. Zhang, W. Zheng, P. Jin, S. Nakao, S. Tanemura, H. Zhu, P. Li, L. Zhao, J. Liu, L. Lu, Z. Wu, C. Ji, M. Song, H. Feng, X. Ma, Y. Jiang, H. Zhu, P. Li, L. Zhao, J. Liu, C. Batista, R. M. Ribeiro, V. Teixeira, J. B. Goodenough, H. Futaki, M. Aoki, B. Chen, D. Yang, P. A. Charpentier, M. Zeman, J. B. MacChesney, H. J. Guggenheim, N. Wang, M. Duchamp, R. E. Dunin-Borkowski, S. Liu, X. Zeng, X. Cao, Y. Long, C. A. Londos, E. N. Sgourou, A. Chroneos, C. Chen, Y. Zhao, X. Pan, V. Kuryatkov, A. Bernussi, M. Holtz, Z. Fan, J. Sakai, D. Ruzmetov, K. T. Zawilski, S. D. Senanayake, V. Narayanamurti, S. Ramanathan, T.-H. Yang, R. Aggarwal, A. Gupta, H. Zhou, R. J. Narayan, J. Narayan, H. Ji, D. Liu, H. Cheng, C. Zhang, F. Guinneton, L. Sauques, J.-C. Valmalette, F. Cros, J.-R. Gavarri, M. Maaza, D. Hamidi, A. Gibaud, J. B. K. Kana, F. J. Morin, S. Lee, I. N. Ivanov, J. K. Keum, H. N. Lee, J. Givernaud, A. Crunteanu, J.-C. Orlianges, A. Pothier, C. Champeaux, A. Catherinot, P. Blondy, Z. Zhang, F. Zuo, C. Wan, A. Dutta, J. Kim, J. Rensberg, R. Nawrodt, H. H. Park, T. J. Larrabee, X. Guan, H. W. Verleur, A. S. Barker Jr, C. N. Berglund, J. B. Goodenough, E. Caruthers, L. Kleinman, and G. Anderson, “Influence of Nb doping on the phase transition properties of VO₂ thin films prepared by ion beam co-sputtering deposition,” *J. Appl. Phys.*, vol. 3, no. 3, p. 53514, 2017.
- [75] P. Jin, S. Nakao, and S. Tanemura, “Tungsten doping into vanadium dioxide thermochromic films by high-energy ion implantation and thermal annealing,” *Thin Solid Films*, vol. 324, no. 1–2, pp. 151–158, 1998.
- [76] D. Liu, H. Cheng, X. Xing, C. Zhang, and W. Zheng, “Thermochromic properties of W-doped VO₂ thin films deposited by aqueous sol-gel method for adaptive infrared stealth application,” *Infrared Phys. Technol.*, vol. 77, pp. 339–343, 2016.
- [77] R. Roy, “Accelerating the kinetics of low-temperature inorganic syntheses,” *J. Solid State Chem.*, vol. 111, no. 1, pp. 11–17, 1994.
- [78] K. Byrappa and T. Adschiri, “Hydrothermal technology for nanotechnology,” *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 53, no. 2, pp. 117–166, 2007.
- [79] M. Yoshimura, W. L. Suchanek, and K. Byrappa, “Soft solution processing: a strategy for one-step processing of advanced inorganic materials,” *MRS Bull.*, vol. 25, no. 9, pp. 17–25, 2000.
- [80] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 2013.
- [81] J.-L. Chen, C.-C. Chang, Y.-K. Ho, C. L. Chen, C.-C. Hsu, W.-L. Jang, D.-H. Wei, C.-L. Dong, C.-W. Pao, and J.-F. Lee, “Behind the color switching in gasochromic VO₂,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 5, pp. 3482–3489, 2015.
- [82] E. N. Fuls, D. H. Hensler, and A. R. Ross, “Reactively sputtered vanadium dioxide thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 10, no. 7, pp. 199–201, 1967.
- [83] G. A. Rozgonyi and D. H. Hensler, “Structural and electrical properties of vanadium dioxide thin films,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 6, pp. 194–199, 1968.
- [84] J. Duchene, M. Terrailon, and M. Pailly, “RF and DC reactive sputtering for crystalline and amorphous VO₂ thin film deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 12, no. 2, pp. 231–234, 1972.
- [85] M. Borek, F. Qian, V. Nagabushnam, and R. K. Singh, “Pulsed laser deposition of oriented VO₂ thin films on R-cut sapphire substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 24, pp. 3288–3290, 1993.
- [86] M. Maaza, K. Bouziane, J. Maritz, D. S. McLachlan, R. Swanepool, J. M. Frigerio, and M. Every, “Direct production of thermochromic VO₂ thin film coatings by pulsed laser ablation,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 15, no. 1, pp. 41–45, 2000.
- [87] J. Y. Suh, R. Lopez, L. C. Feldman, and R. F. Haglund Jr, “Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of VO₂ nanoparticles and thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 2, pp. 1209–1213, 2004.
- [88] A. L. S. Hasein-Bey, H. Tah, S. Lafane, A. Z. A. Djafer, A. Hasein-Bey, and N. Belgroune, “Substrate effect

- on electrical properties of vanadium oxide thin film for Memristive device applications,” in *Semiconductor Electronics (ICSE), 2016 IEEE International Conference on*, 2016, pp. 240–243.
- [89] B. C. Brodie, “XIII. On the atomic weight of graphite,” *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 149, pp. 249–259, 1859.
- [90] W. S. Humers and R. E. Offeman, “Preparation of graphitic oxide [J],” *J Am Chem Soc*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958.
- [91] Ammar, A., Al-Enizi, A. M., AlMaadeed, M. A., & Karim, A.. Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(2), 274-286, 2016.
- [92] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, A. Velamakanni, R. D. Piner, and R. S. Ruoff, “Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 7, pp. 2118–2122, 2010.
- [93] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, 2007.
- [94] S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, and H.-M. Cheng, “Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 15, pp. 4466–4474, 2010.
- [95] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, and K. P. Loh, “Hydrothermal dehydration for the ‘green’ reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 2950–2956, 2009.
- [96] L. Gao, W. Ren, F. Li, and H.-M. Cheng, “Total color difference for rapid and accurate identification of graphene,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 8, pp. 1625–1633, 2008.
- [97] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [98] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, and Y. Il Song, “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 8, p. 574, 2010.
- [99] C. Hontoria-Lucas, A. J. López-Peinado, J. de D. López-González, M. L. Rojas-Cervantes, and R. M. Martín-Aranda, “Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: physical and chemical characterization,” *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 11, pp. 1585–1592, 1995.
- [100] H.-K. Jeong, Y. P. Lee, R. J. W. E. Lahaye, M.-H. Park, K. H. An, I. J. Kim, C.-W. Yang, C. Y. Park, R. S. Ruoff, and Y. H. Lee, “Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 4, pp. 1362–1366, 2008.
- [101] H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud’homme, R. Car, D. A. Saville, and I. A. Aksay, “Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 17, pp. 8535–8539, 2006.
- [102] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, and M. Chhowalla, “Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 16, pp. 2577–2583, 2009.
- [103] J. Robertson and E. P. O’reilly, “Electronic and atomic structure of amorphous carbon,” *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 6, p. 2946, 1987.
- [104] M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, and R. K. Prud’homme, “Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite,” *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 18, pp. 4396–4404, 2007.
- [105] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, “Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 3, pp. 463–470, 2008.
- [106] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, “Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 323–327, 2008.
- [107] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang, and H.-M. Cheng, “Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 2, pp. 493–499, 2009.
- [108] L. J. Cote, R. Cruz-Silva, and J. Huang, “Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 31, pp. 11027–11032, 2009.

- [109] Y. Zhang, L. Guo, S. Wei, Y. He, H. Xia, Q. Chen, H.-B. Sun, and F.-S. Xiao, "Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction," *Nano Today*, vol. 5, no. 1, pp. 15–20, 2010.
- [110] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate)," *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 2, pp. 155–158, 2006.
- [111] M. J. Fernández-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascon, "Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 14, pp. 6426–6432, 2010.
- [112] I. K. Moon, J. Lee, R. S. Ruoff, and H. Lee, "Reduced graphene oxide by chemical graphitization," *Nat. Commun.*, vol. 1, p. 73, 2010.
- [113] H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, and J. Li, "P25-graphene composite as a high performance photocatalyst," *ACS Nano*, vol. 4, no. 1, pp. 380–386, 2009.
- [114] Y. H. Ng, A. Iwase, A. Kudo, and R. Amal, "Reducing graphene oxide on a visible-light BiVO₄ photocatalyst for an enhanced photoelectrochemical water splitting," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 17, pp. 2607–2612, 2010.
- [115] M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang, and S. Dong, "Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films," *Chem. Eur. J.*, vol. 15, no. 25, pp. 6116–6120, 2009.
- [116] G. K. Ramesha and S. Sampath, "Electrochemical reduction of oriented graphene oxide films: an in situ Raman spectroelectrochemical study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 19, pp. 7985–7989, 2009.
- [117] G. Demazeau, "Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, no. 1, pp. 15–18, 1999.
- [118] X. Sun and Y. Li, "Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 43, no. 5, pp. 597–601, 2004.
- [119] Y. Si and E. T. Samulski, "Synthesis of water soluble graphene," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 6, pp. 1679–1682, 2008.
- [120] G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 5, p. 270, 2008.
- [121] J. S. Lee, K. H. You, and C. B. Park, "Highly photoactive, low bandgap TiO₂ nanoparticles wrapped by graphene," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 8, pp. 1084–1088, 2012.
- [122] Y. Zhang, D. Li, Y. Zhang, X. Zhou, S. Guo, and L. Yang, "Graphene-wrapped Bi₂O₃/CO₃ core-shell structures with enhanced quantum efficiency profit from an ultrafast electron transfer process," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 22, pp. 8273–8280, 2014.
- [123] J. Qin, M. Cao, N. Li, and C. Hu, "Graphene-wrapped WO₃ nanoparticles with improved performances in electrical conductivity and gas sensing properties," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 43, pp. 17167–17174, 2011.
- [124] Z. Wu, D. Wang, W. Ren, J. Zhao, G. Zhou, F. Li, and H. Cheng, "Anchoring hydrous RuO₂ on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 20, pp. 3595–3602, 2010.
- [125] W. Lv, F. Sun, D.-M. Tang, H.-T. Fang, C. Liu, Q.-H. Yang, and H.-M. Cheng, "A sandwich structure of graphene and nickel oxide with excellent supercapacitive performance," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 25, pp. 9014–9019, 2011.
- [126] A. Yu, H. W. Park, A. Davies, D. C. Higgins, Z. Chen, and X. Xiao, "Free-standing layer-by-layer hybrid thin film of graphene-MnO₂ nanotube as anode for lithium ion batteries," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 15, pp. 1855–1860, 2011.
- [127] L. Deng, G. Zhang, L. Kang, Z. Lei, C. Liu, and Z.-H. Liu, "Graphene/VO₂ hybrid material for high performance electrochemical capacitor," *Electrochim. Acta*, vol. 112, pp. 448–457, 2013.
- [128] H. Kim, Y. Kim, T. Kim, A.-R. Jang, H. Y. Jeong, S. H. Han, D. H. Yoon, H. S. Shin, D. J. Bae, and K. S. Kim, "Enhanced optical response of hybridized VO₂/graphene films," *Nanoscale*, vol. 5, no. 7, pp. 2632–2636, 2013.
- [129] D. Chao, C. Zhu, X. Xia, J. Liu, X. Zhang, J. Wang, P. Liang, J. Lin, H. Zhang, and Z. X. Shen, "Graphene quantum dots coated VO₂ arrays for highly durable electrodes for Li and Na ion batteries," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 1, pp. 565–573, 2014.
- [130] S. Yang, Y. Gong, Z. Liu, L. Zhan, D. P. Hashim, L. Ma, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, "Bottom-up approach toward single-crystalline VO₂-graphene ribbons as cathodes for ultrafast lithium storage," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 1596–1601, 2013.

- [131] C. Nethravathi, B. Viswanath, J. Michael, and M. Rajamath, "Hydrothermal synthesis of a monoclinic VO₂ nanotube–graphene hybrid for use as cathode material in lithium ion batteries," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 13, pp. 4839–4846, 2012.
- [132] C. Nethravathi, C. R. Rajamathi, M. Rajamathi, U. K. Gautam, X. Wang, D. Golberg, and Y. Bando, "N-doped graphene–VO₂ (B) nanosheet-built 3D flower hybrid for lithium ion battery," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 7, pp. 2708–2714, 2013.
- [133] G. He, L. Li, and A. Manthiram, "VO₂/rGO nanorods as a potential anode for sodium-and lithium-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 28, pp. 14750–14758, 2015.
- [134] Y. Shi, S.-L. Chou, J.-Z. Wang, H.-J. Li, H.-K. Liu, and Y.-P. Wu, "In-situ hydrothermal synthesis of graphene woven VO₂ nanoribbons with improved cycling performance," *J. Power Sources*, vol. 244, pp. 684–689, 2013.
- [135] H. Zhao, L. Pan, S. Xing, J. Luo, and J. Xu, "Vanadium oxides–reduced graphene oxide composite for lithium-ion batteries and supercapacitors with improved electrochemical performance," *J. Power Sources*, vol. 222, pp. 21–31, 2013.
- [136] H. Li, J. Wei, Y. Qian, J. Zhang, J. Yu, G. Wang, and G. Xu, "Effects of the graphene content and the treatment temperature on the supercapacitive properties of VO_x/graphene nanocomposites," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 449, pp. 148–156, 2014.

**Chapitre II: Synthèse de rGO, VO-NPs et de nanocomposites
rGO/VO-NPs**

Introduction

L'élimination des groupes fonctionnels existant dans l'oxyde de graphène, en utilisant un agent réducteur, permettant de produire un matériau hautement conducteur (rGO), qui est utilisé pour améliorer la conductivité électronique et pour modifier la performance électrochimique des matériaux d'électrode [1], [2]. Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord décrire le processus chimique utilisé afin de préparer l'oxyde de graphène réduit (rGO). Ensuite, nous allons présenter deux méthodes différentes d'élaborations que nous avons utilisées pour synthétiser les nanoparticules des oxydes de vanadium (VO-NPs) et leurs nanocomposites (rGO/VO-NPs).

La synthèse d'une phase pure de dioxyde de vanadium (VO_2) reste difficile à élaborer, puisqu'il est difficile d'éviter la formation des autres oxydes de vanadium ce qui peut en général produire une phase mixte. Dans ce but, nous allons choisir deux méthodes efficaces, la première est la méthode hydrothermale qui est particulièrement efficace pour contrôler la composition chimique, la forme des nanoparticules et la taille des cristallites d'une manière simple et peu coûteuse [3], [4]. La deuxième méthode est la technique micro-ondes à une chambre de réaction unique (Single Reaction Chamber (SRC)). Au lieu d'utiliser un four pour chauffer l'autoclave, les réactifs sont placés dans un micro-ondes SRC. L'utilisation d'une source d'onde pour la synthèse permet donc de réduire le temps de réaction et d'augmenter la pureté du produit.

I Synthèse d'oxyde de graphène réduit

I.1 Oxydation du graphite et synthèse du graphène

La préparation de l'oxyde de graphite est basée sur l'utilisation de la poudre du graphite en tant que matériau de départ (Sigma-Aldrich 99%) avec un degré de pureté très élevé selon la procédure de Hummers modifiée [5], [6]. Dans un premier temps, l'oxyde de graphène exfolié (GO) est obtenu à partir d'un mélange composé d'une quantité de 2g du graphite et 46 ml d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4), qui est placé dans un ballon monocol et agité pendant 30 minutes. Au bout de ces 30 minutes le mélange est déposé dans un bain de glace. Ensuite, une quantité de 6g de permanganate de potassium (KMnO_4) est ajoutée progressivement au mélange sous agitation continue d'un rotateur magnétique durant 4 heures à une température de 35 °C.

Par la suite, 92 ml d'eau distillée sont ajoutés lentement au mélange à une température de 100 °C pendant 15 minutes. Une fois la suspension refroidie à température ambiante, 280 ml de solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 30%) y sont ajoutés, ce qui entraîne l'apparition d'une couleur marron foncé indiquant la formation de l'oxyde de graphène. Le mélange d'oxyde de graphène ainsi obtenu a été agité pendant 2 heures et centrifugé à 4500 tours par minutes. Le produit final avec un

haut degré d'oxydation a été filtré et lavé avec une solution de 500 ml d'acide chlorhydrique (10% HCl). Finalement, le produit a été lavé avec de l'eau distillée afin d'éliminer les ions métalliques et les impuretés jusqu'à ce que le pH devient neutre. La solution d'oxyde de graphène réduit prend une couleur marron comme montré dans la Figure II-1.

I.1.1 Mécanisme de croissance

La préparation d'oxyde de graphène à partir du graphite est l'une des méthodes les plus rentables pour la synthèse de ce matériau bidimensionnelle (2D) d'atomes de carbone [7]. La conversion chimique du graphite vers oxyde de graphène sous l'effet d'oxydants chimiques forts, à savoir l'acide sulfurique, le permanganates de potassium et le peroxyde d'hydrogène, se produit en deux étapes principales: l'oxydation par une attaque sévère du graphite par des atomes d'oxygène permettant une oxydation initial du graphite à l'oxyde de graphène en parallèle avec l'exfoliation, par insertion d'oxygène entre les feuillets du graphite afin de les séparer, donnant des couches graphitiques intercalées les unes par rapport aux autres (Figure II-1).

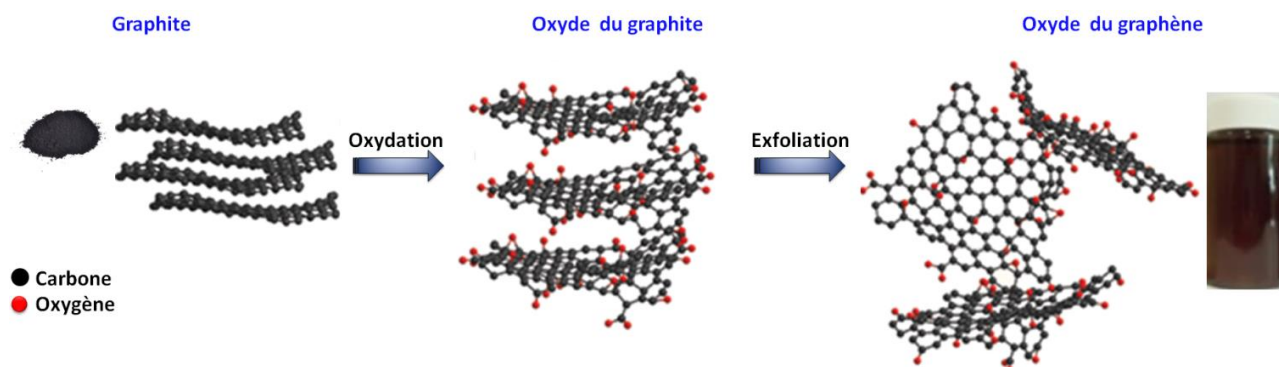


Figure II-1: Le processus d'oxydo-réduction-exfoliation utilisé pour générer des feuilles individuelles d'oxyde de graphène à partir de graphite

I.2 Réduction d'oxyde du graphène

I.2.1 Réduction et mécanisme de croissance d'oxyde du graphène par voie chimique

La réduction chimique utilisée afin de réduire l'oxyde de graphène présente un moyen accessible, non destructif et de faible coût pour la production en grande quantité d'oxyde de graphène réduit en comparaison avec d'autres méthodes [8-10]. La suspension obtenue d'oxyde du graphène est traitée avec de l'hydrate d'hydrazine avec un rapport molaire ($\text{GO}:\text{N}_2\text{H}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 1:0.1) sous agitation continue à l'aide d'un rotateur magnétique pendant 4 heures à une température de 40 °C. La solution finale d'oxyde de graphène réduit est de couleur noir foncé comme le montre la Figure II-2.

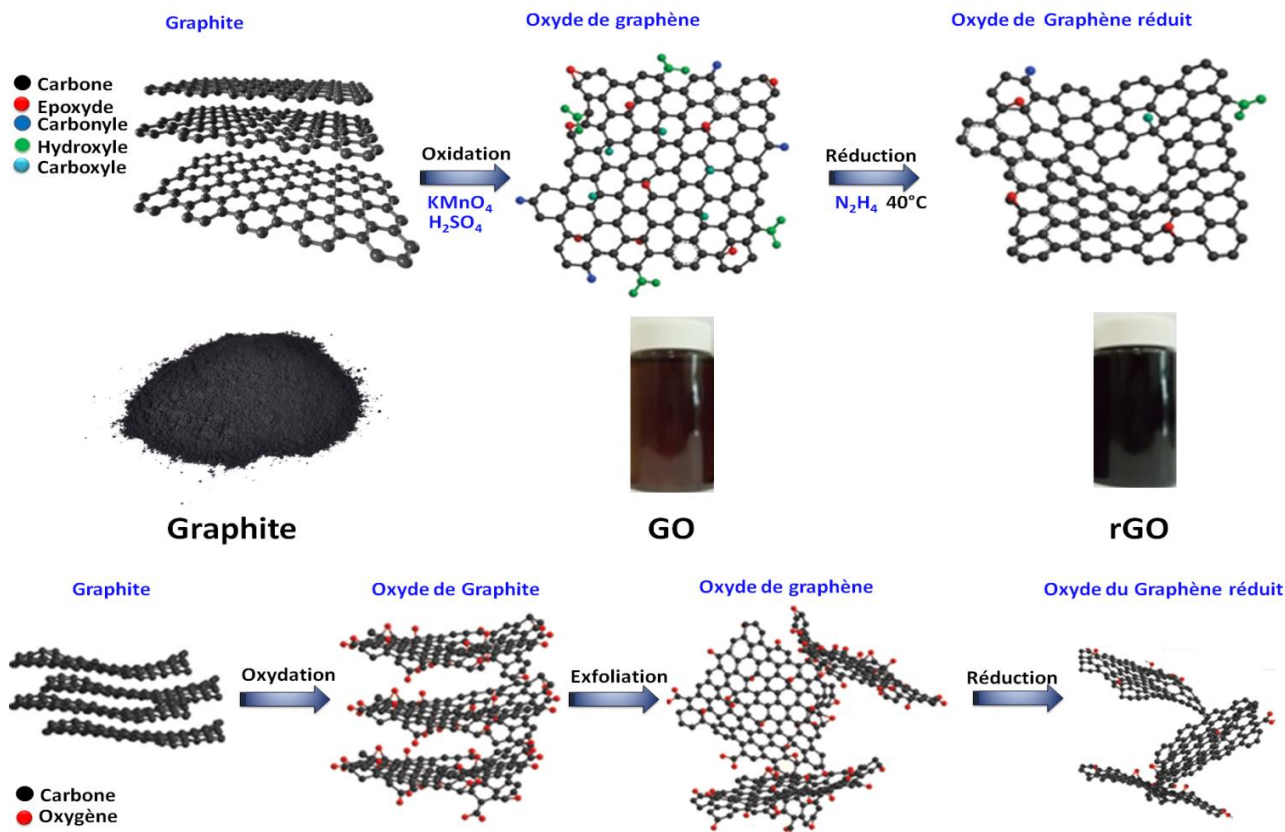
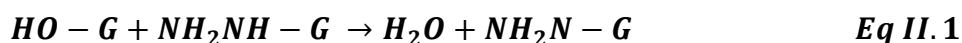


Figure II-2: Mécanisme de croissance d'oxyde de graphène réduit

L'hydrate d'hydrazine est considéré comme un réducteur fort convenable pour la réduction du GO qui se produit grâce à des interactions électrostatiques selon la réaction suivante:



II Synthèse des VO-NPs et de nanocomposites rGO/VO-NPs par voie hydrothermale

Cette section expose brièvement la synthèse des VO-NPs et leurs nanocomposites rGO/VO-NPs par voie hydrothermale. Nous présenterons le principe réactionnel et le matériel utilisé. Nous focaliserons sur la synthèse des différentes nanoparticules des oxydes de vanadium par voie hydrothermale classique, méthode choisie dans ce travail pour sa mise en œuvre relativement simple et peu onéreuse, qui est conduite dans un autoclave en acier inoxydable et doublure intérieure en téflon, dont on contrôle le taux de remplissage et la température de la solution. À l'aide de cette même méthode, nous détaillerons également les mécanismes de croissance de ces nanoparticules.

II.1 Principe et matériel

II.1.1 Le réacteur d'autoclave

La croissance cristalline dans les conditions hydrothermales nécessite un récipient de réaction appelé réacteur d'autoclave. Dans la voie hydrothermale, le réacteur d'autoclave doit être capable de maintenir un solvant hautement corrosif à haute température et pression pendant de longues périodes. Pour sélectionner un réacteur d'autoclave approprié, les principaux paramètres tels que la température expérimentale, les conditions de pression et la résistance à la corrosion dans cette gamme de température et de pression dans un solvant donné ou un fluide hydrothermal doivent être vérifiés. La résistance à la corrosion est un facteur primordial dans le choix de l'autoclave. Pour cela, on peut utiliser quelques métaux et alliages les plus résistants à la corrosion comme: l'acier inoxydable 316 (austénitique), le fer, le nickel, les super alliages à base de cobalt et le titane. Pour éviter la corrosion du matériau de l'autoclave, il doit être revêtu de l'intérieur d'un matériau non réactif appelé téflon. En raison du plus grand coefficient de dilatation thermique de téflon (le revêtement) par rapport au métal (le matériau dans lequel la doublure est enfermée), le téflon se développera et se contractera beaucoup plus sur les cycles de chauffage et de refroidissement que le matériau de boîtier.



Figure II-3: Réacteur d'autoclave composé; veste extérieure en acier inoxydable et doublure intérieure en téflon

Généralement, le réacteur de synthèse hydrothermale se compose principalement de deux éléments; le premier est le polytetrafluoroéthylène (PTFE) ou les réacteurs d'autoclave hydrothermale hydrophobes téflon et le second est l'autoclave doublé PPL. La Figure II-3 présente un réacteur hydrothermal composé d'une veste extérieure en acier inoxydable de haute qualité et doublure intérieure en téflon ou chambre en téflon.

Dans notre travail, nous avons conçu un autoclave en acier inoxydable et doublure intérieure en téflon (Figure II-3) ayant une capacité de 50 ml et qui possède une température de fonctionnement maximale de 280 °C. Le mélange obtenu pour chaque mode de préparation a été

pris en concentration molaire précise et la chambre intérieure de l'autoclave est remplie jusqu'à 80% de sa capacité maximale. Un diagramme schématique du réacteur d'autoclave utilisé dans la synthèse hydrothermale est présenté dans la Figure II-4.

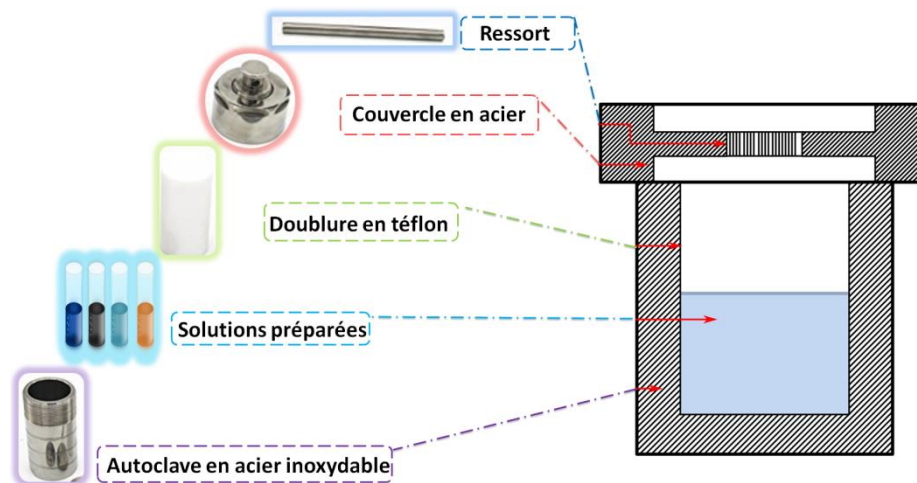


Figure II-4: Diagramme schématique de la configuration de la synthèse hydrothermale

➤ Caractéristiques du réacteur d'autoclave idéal

Un réacteur d'autoclave hydrothermal idéal devrait avoir les caractéristiques suivantes:

- ✘ Inerte aux acides, aux bases et aux agents oxydants.
- ✘ Une bonne résistance à la corrosion, réduction de la pollution, sécurité d'utilisation.
- ✘ Facilité d'assemblage et de dissimulation.
- ✘ Une longueur suffisante pour obtenir le gradient de température désiré.
- ✘ Etanchéité à la température et à la pression.
- ✘ Pouvoir supporter de fortes pressions et hautes températures pendant une longue durée.
- ✘ Une belle apparence, structure raisonnable, facilité d'utilisation et raccourcissement du temps d'analyse, avec des données fiables.

II.1.2 Réactifs et solvants

La source principale [pentoxyde de vanadium (V_2O_5)] est utilisée sous forme de poudre et sans purification. L'eau distillée (H_2O), l'hydrate d'hydrazine ($N_2H_4 \cdot 2H_2O$), l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'hydroxyde de sodium ($NaOH$) ont été utilisés comme solvants pour préparer toutes les solutions requises. L'eau distillée et l'éthanol ont été utilisés pour centrifuger et laver les échantillons préparés.

II.2 Synthèse des nanoparticules des oxydes de vanadium par voie hydrothermale

Les nanostructures unidimensionnelles des oxydes de vanadium avec des morphologies différentes, telles que les nanotiges, nanofils, nanotubes et les nanoceintures, présentent un intérêt

particulier vu leur large éventail d'états d'oxydation (de +2 à +5) dans le système vanadium-oxygène [11]. Ainsi, grâce à leurs propriétés structurales, physico-chimiques et optoélectroniques remarquables qui sont différentes des matériaux massifs en raison de leur taille limitée et de la densité élevée des sites de surface de coin ou de bord [12]. En raison de ces propriétés, diverses méthodes de préparation des oxydes de vanadium ont été développées comme déposition chimique en vapeur (CVD) [13], processus sol-gel [14], déposition par ablation laser pulsé [15] et les méthodes hydrothermales [3], [11]

II.2.1 Description et mécanisme de croissance

Les oxydes de vanadium peuvent être synthétisés sélectivement avec des structures de phase contrôlables dans des conditions hydrothermales contrôlées. Par exemple, il existe une progression de phase définie V_2O_5 , $V_3O_7 \cdot H_2O$, V_4O_9 , VO_2 (P), VO_2 (B), VO_2 (A) et VO_2 (M) avec l'augmentation du temps ou de la température hydrothermale [16-18]. Le produit de cette méthode est usuellement de dimension nanométrique, plus la taille est réduite à l'échelle nanométrique, les matériaux présentent différentes propriétés physiques et chimiques intéressantes: conductivité électrique plus élevée en comparaison avec les matériaux massifs due à l'effet de taille nanométrique [18]. Ces propriétés peuvent être utiles pour une large gamme d'applications, en particulier pour le stockage d'énergie. Ce qui contribuera à une commercialisation future des oxydes de vanadium [18].

Différentes phases de dioxyde de vanadium nanostructuré peuvent être élaborées par voie hydrothermale sans avoir besoin de techniques sophistiquées ni de catalyseurs. Dans la plupart des expériences le V_2O_5 est utilisé comme source de vanadium et différents types d'agents réducteurs tels que l'acide oxalique [19], l'hydrate d'hydrazine [4], le glucose ($C_6H_{12}O_6$) [17], l'éthanol [20] et phenylethylamine [21].

a Elaboration de la phase mixte des VO-NPs: $VO_2 + V_4O_7$

Dans une procédure typique, le mélange de poudre de pentoxyde de vanadium (0,45 g), de l'acide sulfurique, (0,75 ml) et d'eau distillée (10 ml) a été vigoureusement agité pendant 20 minutes. La suspension jaune obtenue a été suivie par l'addition de l'hydrate d'hydrazine (0.5 ml). À ce stade, l'hydrate d'hydrazine était encore nécessaire pour la formation des nanoparticules des oxydes de vanadium. Puis, 0.3g/5ml de solution de NaOH y sont ajoutés, ce qui entraîne l'apparition d'une couleur bleu indiquant la réduction de V^{5+} en ions V^{4+} .



Figure II-5: Image de la solution des VO-NPs ($\text{VO}_2(\text{B}) + \text{V}_4\text{O}_7$) synthétisées par voie hydrothermale

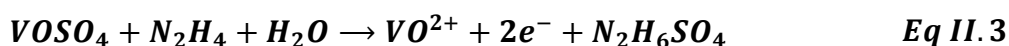
Le pH de la solution VO^{2+} bleue était fortement acide, ce qui a été ajusté à $\text{pH} = 5$ en ajoutant une solution de NaOH. Par la suite, la suspension a été transférée dans un autoclave maintenu à $230\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48 heures. Après le traitement hydrothermal, l'autoclave est refroidi à la température ambiante. L'image de la solution de nanoparticules obtenues par voie hydrothermale est présentée dans la Figure II-5.

Finalement, les précipités ont été recueillis et lavés avec de l'eau distillée et de l'éthanol plusieurs fois et séchés à $60\text{ }^\circ\text{C}$ pendant quelques heures (Figure II-6).

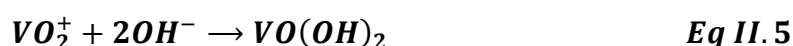
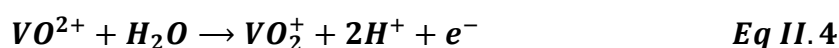
* Mécanisme de croissance

L'élaboration des différents oxydes de vanadium par la méthode hydrothermale est décrite comme suit:

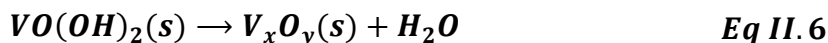
Tout d'abord, V_2O_5 et H_2SO_4 ont été mélangés pour former VOSO_4 qui conduirait à la production d'ions VO^{2+} après sa réduction selon les réactions ci-dessous:



En ajoutant les solutions d'hydrate d'hydrazine et de NaOH à la solution VO^{2+} , la réaction produisait un précipité hydraté de couleur gris-brun, qui est probablement un complexe de VO^{2+} , OH^- et de l'hydrate d'hydrazine. Ensuite, deux réactions peuvent se produire, une réduction de deux électrons conduisant à V^{2+} et une oxydation à un électron conduisant à VO^{2+} . Le potentiel redox pour la demi-réaction de vanadium est donné par:



La nucléation par voie hydrothermale des VO-NPs commence lorsque VO^{2+} et OH^- atteignent la valeur critique de la super-saturation de $VO(OH)_2$ et forme $VO(OH)_2$, les unités de croissance des VO-NP décrites par les réactions suivantes:



Dans cette étape, les VO-NPs synthétisés avaient une forme semblable à des nanoceintures.

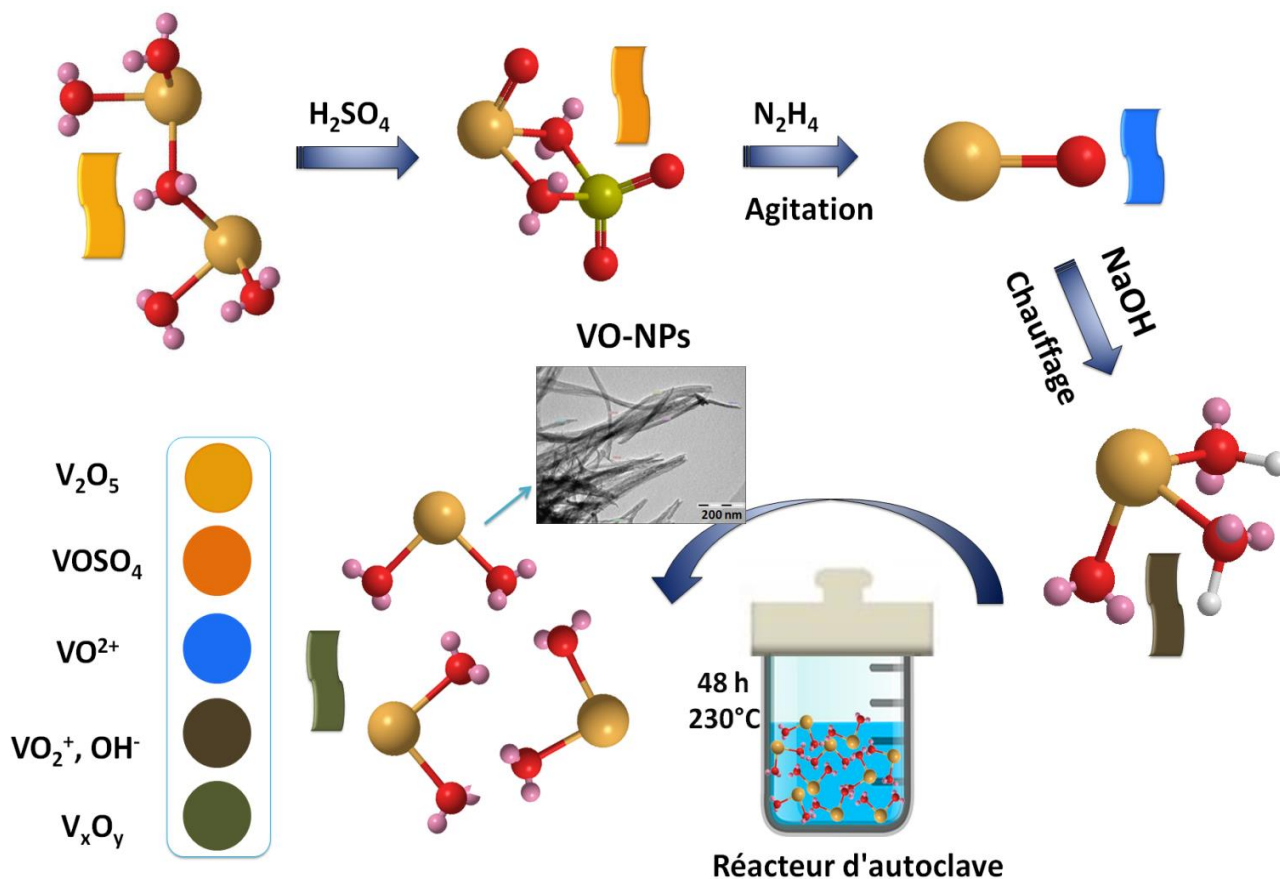


Figure II-6: Mécanisme de croissance des VO-NPs synthétisées par voie hydrothermale [22]

b Elaboration des VO-NPs: VO_2 (A) + VO_2 (B), VO_2 (B), VO_2 (P) et $VO_2(H_2O)_{0,5}$

La préparation des nanoparticules des oxydes de vanadium à savoir le VO_2 (A) + VO_2 (B), VO_2 (B), VO_2 (P), V_3O_7 , V_2O_5 et $VO_2(H_2O)_{0,5}$ à différents pH et différentes températures en utilisant à nouveau le même matériau de départ (V_2O_5 ; 0,9 g), qui a été dispersé dans H_2SO_4 (1.5 ml) et H_2O (20 ml) et suivi par une agitation de manière continue pendant 40 minutes à l'aide d'un rotateur magnétique. La suspension jaune résultante a été suivie par l'addition de l'hydrate d'hydrazine (0.25 ml) et de solution de NaOH (0.3g/5ml) y sont ajoutés, ce qui entraîne l'apparition d'une couleur bleu indiquant la réduction de V^{5+} en ions V^{4+} .

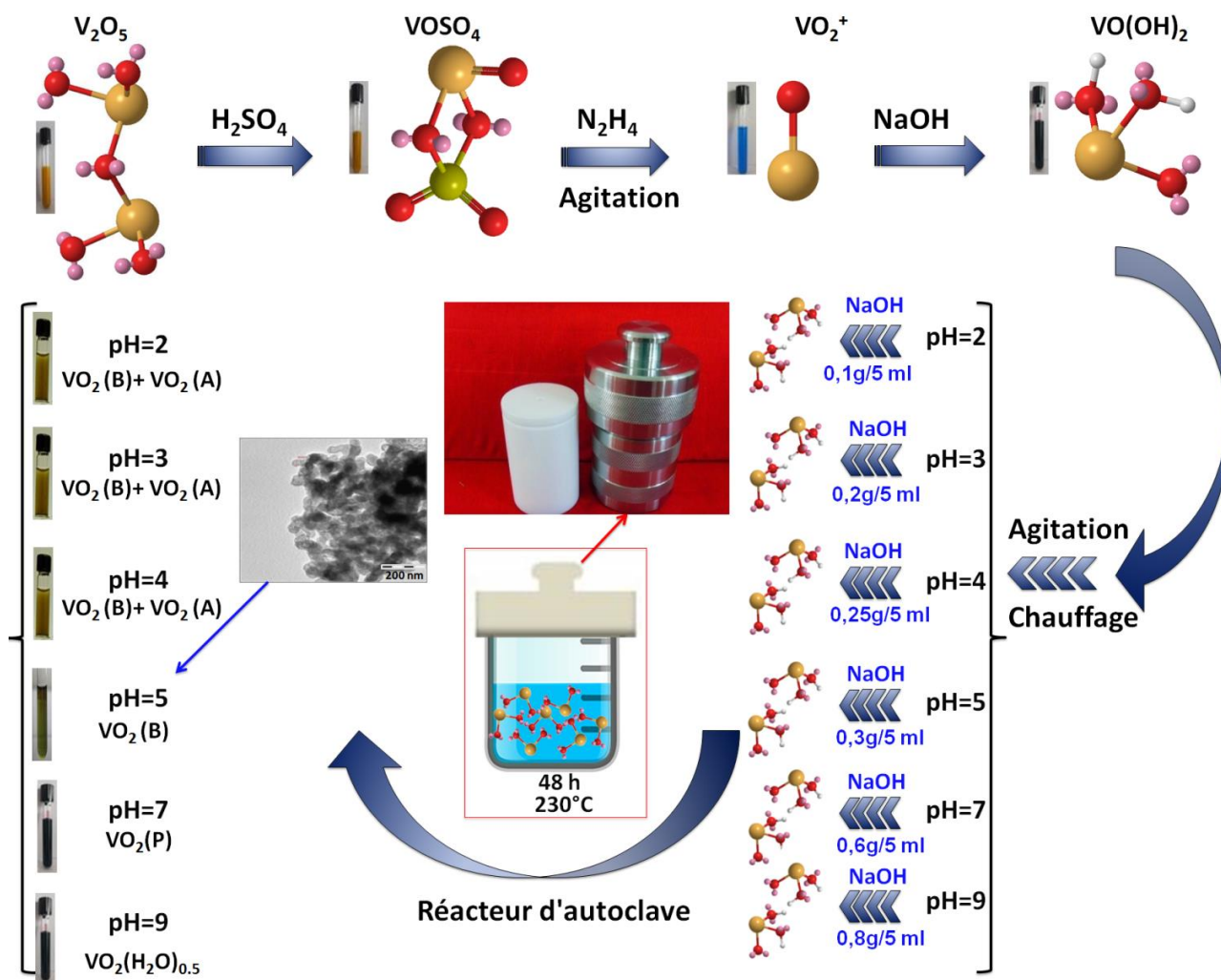
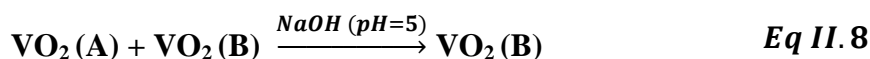
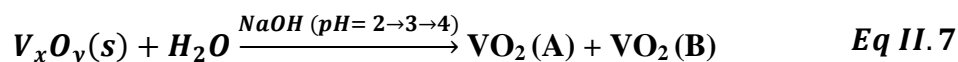
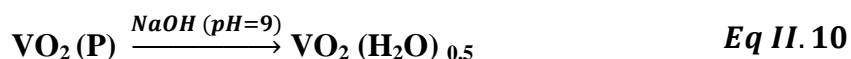
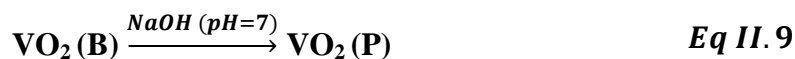


Figure II-7: Mécanisme de croissance des VO-NPs synthétisées par voie hydrothermale à différents pH

Le pH de la solution VO_2^{2+} bleue était fortement acide, puis on ajoute différentes concentrations de $NaOH$ à la solution bleue obtenue (0.1g/5ml, 0.2g/5ml, 0.25g/5ml, 0.3g/5ml, 0.6g/5ml, 0.8g/5ml). Par la suite, la suspension a été transférée dans un autoclave maintenu à 230 °C pendant 48 heures. Après le traitement hydrothermal, l'autoclave est refroidi à la température ambiante et les suspensions résultantes des VO-NPs ont été agitées quatre fois pendant 40 minutes et centrifugées à 4500 tours par minute afin d'éliminer les ions métalliques et les impuretés utilisant l'eau distillée et l'éthanol. Le mécanisme de croissance des nanoparticules des oxydes de vanadium par voie hydrothermale est montré dans la Figure II-7.

Lors du traitement hydrothermal, la formation et la transformation de VO_2 à partir du V_xO_y (Eq II.6) [23] est décrites par les réactions suivantes:





Les formulations II.7 et II.8 révèlent que la phase du mélange $\text{VO}_2 (\text{A}) + \text{VO}_2 (\text{B})$ formée par réduction du précipité obtenu par l'équation II.6 en utilisant des concentrations différentes de NaOH ($\text{pH} = 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$). Pour $\text{pH} = 5$, nous avons obtenu uniquement le monoclinique $\text{VO}_2 (\text{B})$, suivi d'une transformation en paramontroseite $\text{VO}_2 (\text{P})$ à $\text{pH} = 7$. Et finalement, la transformation de $\text{VO}_2 (\text{B})$ en tétragonal $\text{VO}_2 (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ pourrait se produire à $\text{pH} = 9$.

Nous avons recuit les films obtenus des nanoparticules de VO_2 traité par le $\text{pH} = 5$. De ce fait, différentes températures ont été choisies 0°C , 200°C , 300°C , 400°C et 500°C pour suivre l'évolution de la phase de $\text{VO}_2 (\text{B})$. Ce traitement thermique permet la transformation de monoclinique $\text{VO}_2 (\text{B})$ en orthorhombique V_2O_5 , transformé par la suite en tétragonal V_3O_7 .

II.3 Synthèse de nanocomposites: rGO/ $\text{VO}_2 + \text{V}_4\text{O}_9 + \text{V}_6\text{O}_{13}$

Les nanocomposites rGO/VO-NPs ont attiré une grande attention pour leurs applications potentielles dans les domaines liés à l'énergie, en particulier pour le stockage d'énergie [24,25]. Cependant, les feuilles de graphène décorées par des oxydes des métaux nanostructurés combinent des propriétés exceptionnelles et peuvent entraîner des propriétés particulières en raison de l'effet synergétique entre elles. Par conséquent, la dispersion de ces nanomatériaux des oxydes métalliques sur des surfaces de graphène nanofeuillets pourrait non seulement empêcher l'agrégation ou combiner leurs propriétés, mais aussi fournir d'autres nouvelles propriétés en raison de l'interaction entre les nanoparticules des oxydes métalliques et le graphène [26], [27].

De plus, certaines études ont montré que l'intégration des oxydes métalliques dans la matrice de graphène entraîne une augmentation de sa stabilité. Cela se produit puisque le graphène agit comme une couche tampon et supprime d'énormes variations de volume, empêchant ainsi l'agrégation et la perte de surface [28]. Simultanément, le développement de composites à base de graphène constitue une étape importante pour améliorer les performances des applications des nanomatériaux des oxydes métalliques dans différents domaines tels que les électrocatalyseurs[29], les électrodes à batteries ioniques de lithium [30] et les cellules photovoltaïques [31].

Le dopage en différents éléments est possible grâce à la méthode hydrothermale. Un nombre limité des rapports existent dans la littérature, qui sont consacrés à la synthèse des nanocomposites graphène/VO-NPs. L'oxyde de graphène réduit a été utilisé pour améliorer la conductivité électronique et pour modifier la performance électrochimique des matériaux

d'électrode. Ainsi, il a été utilisé comme matériau de support conducteur. Cependant, certains matériaux hybrides de graphène/VO-NPs tels que les nanocomposites VO_x/rGO sont appropriés pour les applications supercapacités [32], $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{VO}_x/\text{graphène}$ [33], VO_2/rGO avec une excellente performance électrochimique peuvent servir comme matériau potentiel pour la batterie au lithium-ion [34] et les composites $\text{V}_2\text{O}_5\text{-rGO}/\text{VO}_2\text{-rGO}$ peuvent être intégrés avec succès dans des dispositifs de stockage flexibles tels que des batteries rechargeables au lithium [1].

II.3.1 Description et mécanisme de croissance

a Elaboration des phases mixtes des VO-NPs: VO_2 , V_4O_9 et V_6O_{13}

La même procédure de synthèse a été effectuée comme mentionné dans la section II .2.1.a pour la préparation hydrothermale des nanoparticules des oxydes de vanadium. On ajoute la même concentration de la suspension préparée à partir du $\text{VO}(\text{OH})_2$ à la solution de l'oxyde de graphène réduit avec un rapport molaire (rGO:VO-NPs; 1:1). Par la suite, l'autoclave est refroidi à la température ambiante, puis, la mixture a été lavée avec de l'eau distillée et de l'éthanol plusieurs fois et séchée à 60°C pendant quelques heures. La solution finale de nanocomposite rGO/VO-NPs est de couleur noir comme le montre la Figure II-8.



Figure II-8: Images de la solution de nanocomposite rGO/ $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9+\text{V}_6\text{O}_{13}$ [23]

Pour le nanocomposite, les unités de croissance de l'oxyde de vanadium, commencent à être fixées en haut de la couche de grains de la feuille de graphène (dans notre cas) pour devenir des nanoparticules des oxydes de vanadium.

Si la croissance n'a pas été arrêtée électriquement et /ou mécaniquement, les nanoparticules des oxydes de vanadium continueront à croître pour former des nanoceintures ou même un $\text{VO}(\text{OH})_2$ non dissout, où les feuilles d'oxyde de graphène réduite ont une grande influence sur la formation des VO-NPs synthétisées (Figure II-9). Dans notre solution, la taille et la morphologie de ces nanostructures varieront d'une région à l'autre selon la nature et la concentration des ions intégrés entre les feuilles d'oxyde de graphène réduit.

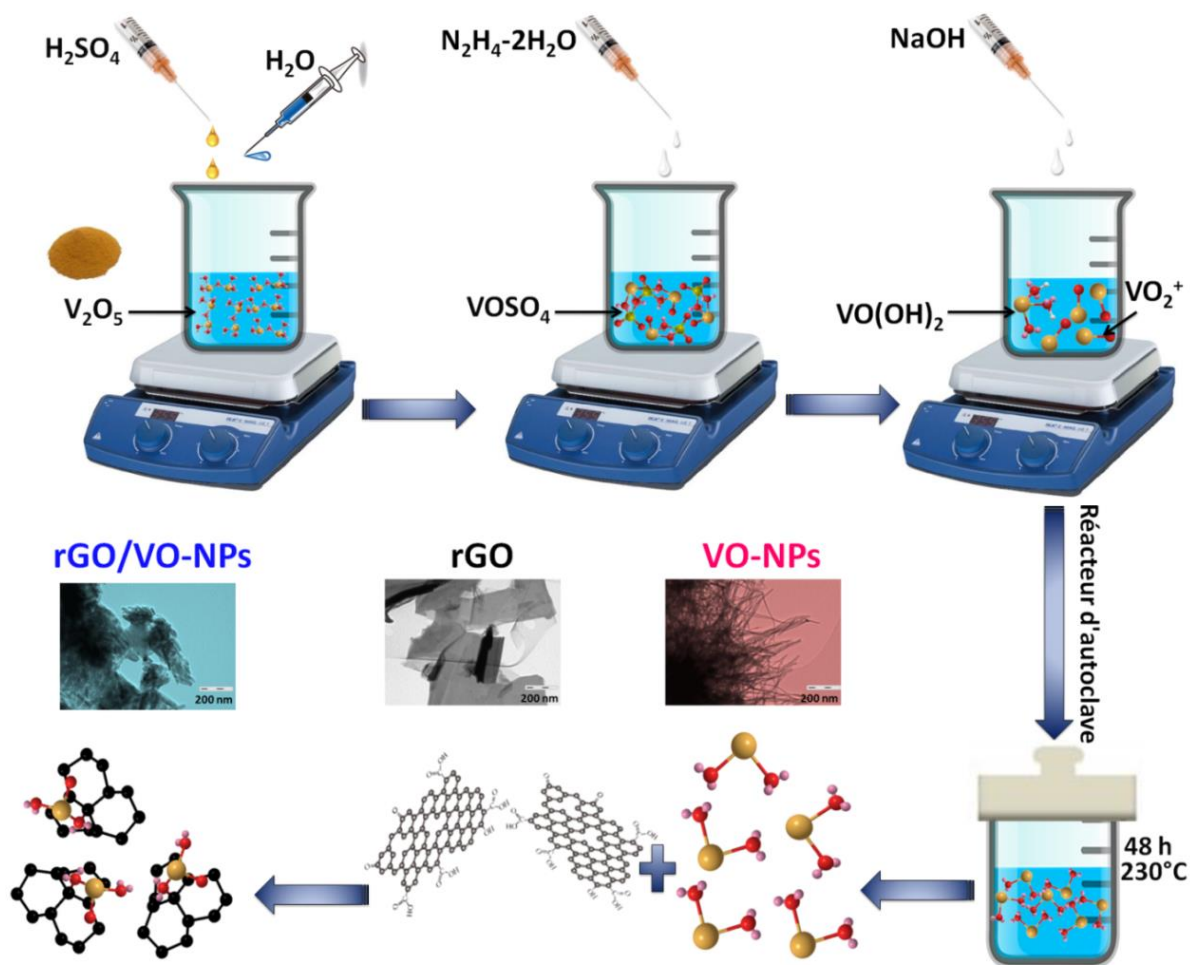


Figure II-9: Mécanisme de croissance de nanocomposite par voie hydrothermale [35]

b Elaboration de nanocomposites rGO/VO-NPs: rGO/VO₂ (A)+VO₂ (B) rGO/VO₂ (B) et rGO/VO₂ (H₂O)_{0,5}

La même procédure de synthèse a été effectuée comme décrit dans la section II .2.1.b pour la préparation des nanocomposites rGO/VO-NPs, à différents pH et différentes températures. On ajoute les solutions des oxydes de vanadium synthétisées à différentes concentrations de NaOH à la solution de l'oxyde de graphène réduit avec un rapport molaire (rGO:VO-NPs; 0.5:1). Par la suite, les suspensions résultantes de nanocomposites ont été agitées quatre fois pendant 40 minutes et centrifugées à 4500 tours par minute afin d'éliminer les ions métalliques et les impuretés utilisant l'eau distillée et l'éthanol. Le mécanisme de croissance de nanocomposites rGO/VO-NPs par voie hydrothermale est montré dans la Figure II-10.

La réaction II.6 de la section II.2.1.a lors du traitement hydrothermal nous a permis la formation et la transformation des nanoparticules des oxydes de vanadium VO₂ par les réactions données dans le Tableau II-1.

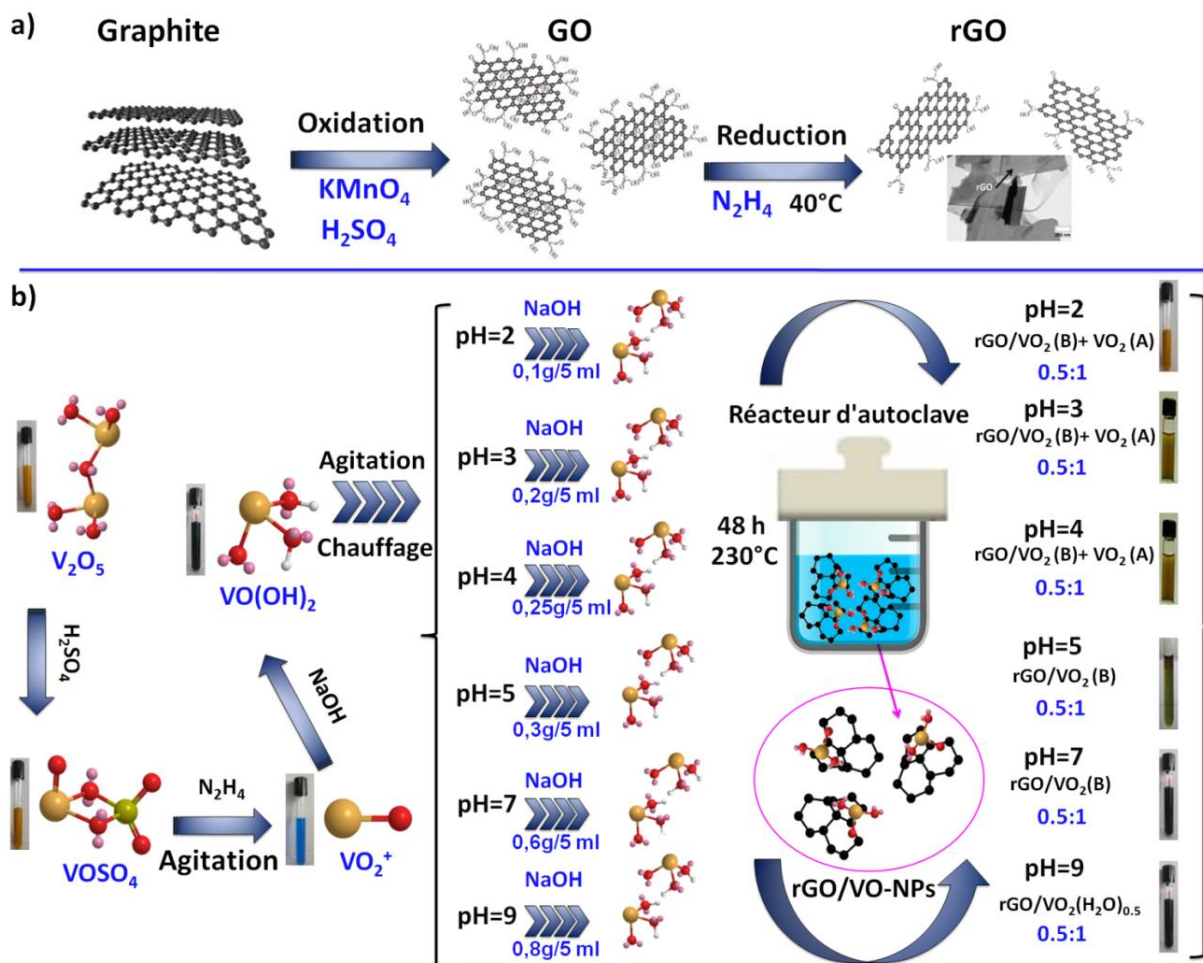


Figure II-10: Mécanisme de croissance de nanocomposites par voie hydrothermale [36]

La formulation II.11 montre que la phase du mélange VO₂(A) + VO₂(B) est d'abord formée par réduction du précipité résultant de l'équation II.6 en utilisant des concentrations différentes de NaOH (pH = 2 → 3 → 4).

Tableau II-1: Les structures de VO₂(A) + VO₂(B), VO₂(B) et VO₂(H₂O)_{0.5} en fonction du pH [36]

Réactions	Eléments de réaction	Structures	Intervalle du pH
$V_xO_y(s) + H_2O \xrightarrow{NaOH(pH=2 \rightarrow 4)} VO_2(A) + VO_2(B)$ <p>Eq II. 11</p>	VO ₂ (A) + VO ₂ (B)		[2-4]
$VO_2(A) + VO_2(B) \xrightarrow{NaOH(pH=5 \rightarrow 7)} VO_2(B)$ <p>Eq II. 12</p>	VO ₂ (B)		[5-7]
$VO_2(B) \xrightarrow{NaOH(pH=9)} VO_2(H_2O)_{0.5}$ <p>Eq II. 13</p>	VO ₂ (H ₂ O) _{0.5}		9

Pour $\text{pH} = 5 \rightarrow 7$, nous avons obtenu uniquement le monoclinique VO_2 (B), tandis que la transformation de VO_2 (B) en tétragonal VO_2 (H_2O)_{0,5} pourrait se produire à $\text{pH} = 9$.

III Synthèse de VO-NPs et leurs nanocomposites par voie micro-ondes (SRC)

La synthèse par micro-ondes à une chambre de réaction unique (ou en anglais Single Reaction Chamber (SRC)) est une technique très efficace pour les procédés de synthèse des nanoparticules des oxydes de vanadium. Étant donné que le procédé utilisé n'est pas limité à un point d'ébullition du solvant, il peut être appliqué à une gamme beaucoup plus grande de séquences de réaction [37]. Le temps de recherche est passé de jours et heures à minutes, principalement en raison de la capacité de fonctionner à des valeurs plus élevées de pression et de température, allant jusqu'à 200 bars et 300 °C respectivement. Ces conditions de fonctionnement améliorées permettent à l'expérimentateur d'exécuter des réactions discontinues et parallèles à grande échelle ce qui n'était pas auparavant possibles sans un système de micro-ondes (classique) [37].

Dans la suite nous allons présenter le principe et matériel de la voie micro-ondes SRC. Ensuite, nous allons exposer les deux mécanismes d'élaborations que nous avons utilisés afin de synthétiser les nanoparticules des oxydes de vanadium et leurs composites via synthèse-micro-ondes SRC.

III.1 Principe et matériel

La plupart des défis rencontrés par les modèles de micro-ondes traditionnels (mentionné dans Chapitre I II.3) sont surmontés par une nouvelle technologie de synthèse de micro-ondes SRC. L'utilisation d'une source d'onde pour la synthèse permet donc de réduire le temps de réaction et d'augmenter la pureté du produit. Au lieu d'utiliser un four pour chauffer l'autoclave, les réactifs sont placés dans un micro-ondes SRC.

III.1.1 Micro-ondes SRC

a Technologie de la chambre à réaction unique

Une nouvelle approche de la synthèse micro-ondes (classique) est la technologie SRC (SRC: est une grande chambre de réaction en acier inoxydable sous pression dans laquelle toutes les réactions sont placées et exécutées simultanément). La chambre sous pression dans SRC se compose d'une cavité de micro-ondes et d'un récipient de réaction, ce qui permet d'optimiser l'intensité et la répartition de l'énergie micro-ondes avec la forme et la taille du récipient de réaction comme le montre la Figure II-11.a.

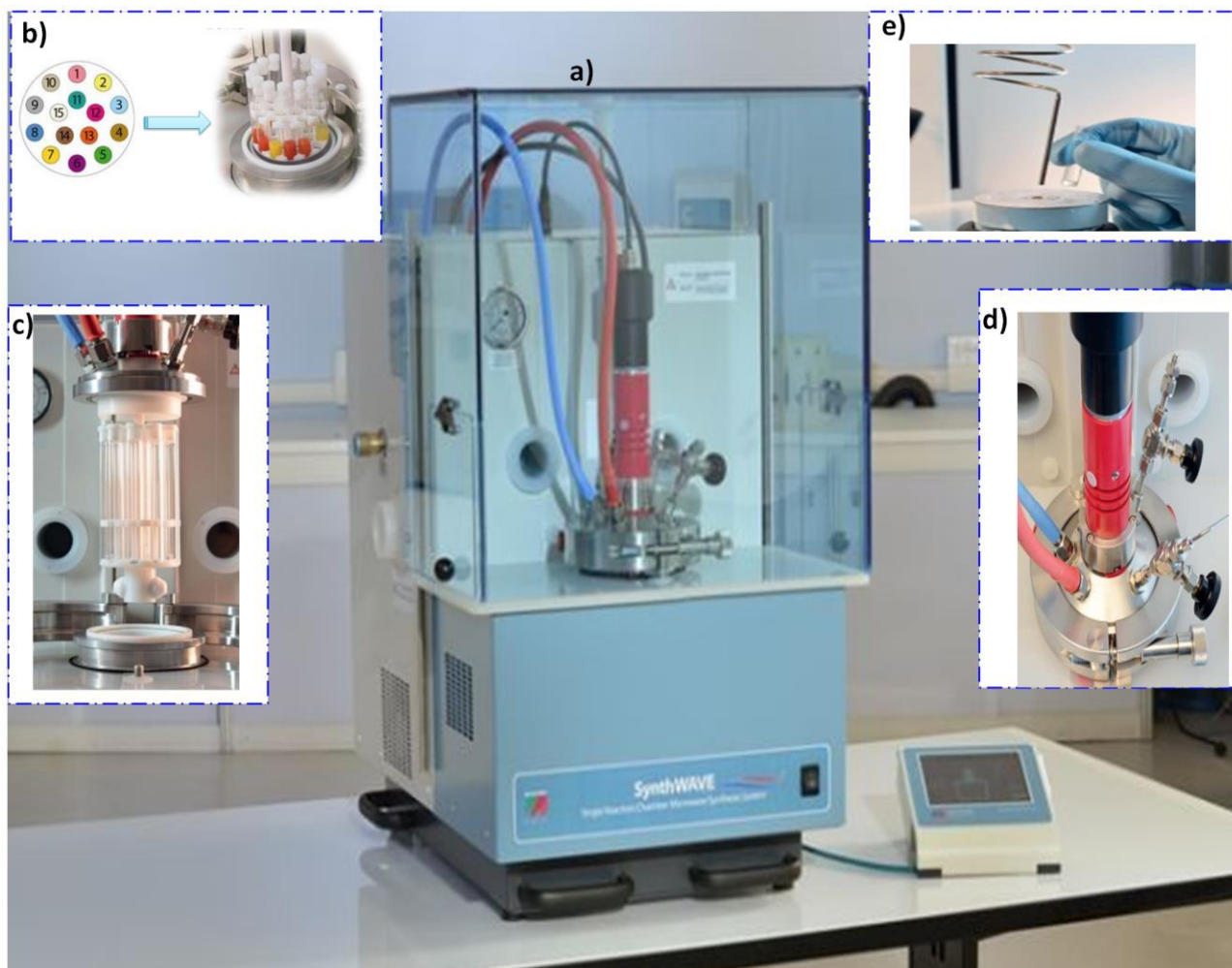


Figure II-11: Schéma descriptif d'un micro-ondes SRC [37]

Les réactions peuvent être effectuées directement dans le récipient PTFE 1L ou dans plusieurs flacons. Les flacons sont disponibles en verre jetable, quartz et PTFE, chacun avec des bouchons en PTFE pour assurer une pression égale pour chaque réaction. Les portoirs similaires à un plateau d'échantillonnage automatique, sont disponibles dans un certain nombre de configurations dont 4, 5, 15 et 22 positions avec chaque plateau numéroté pour une identification facile du numéro de flacon (Figure II-11.b). Les portoirs d'échantillons s'adaptent facilement à une balance afin que les réactifs puissent être pesés directement dans des flacons. Aucun assemblage ou désassemblage de récipient n'est nécessaire avant ou après la réaction, ce qui facilite la manipulation des échantillons (Figure II-11.c).

Les bouchons de flacon empêchent la condensation du roulement de la chambre dans les réactions. Le portoir est disposé dans le toit de la chambre et relié à un moteur d'agitation pour fournir un procédé d'agitation de toutes les réactions.

La chambre de réaction est scellée automatiquement et pré-pressurisée avec de l'argon ou de l'azote à une pression souhaitée. Cela garantit l'absence de perte de composants de réaction

volatiles, ainsi aucune contamination par ébullition au cours de réaction ne se produit. L'augmentation de la température pendant le programme de micro-ondes provoque une augmentation de pression dans la chambre, de sorte que l'ébullition n'a pas lieu.

La chambre de réaction comprend un agitateur puissant contrôlé par logiciel qui assure une agitation continue dans le récipient PTFE 1L ou dans tous les flacons chaque fois qu'un portoir est utilisé. Cela garantit des résultats cohérents et fiables d'un lot à l'autre (Figure II-11.d). La surveillance d'une réaction est facile avec le tube de réaction d'échantillon intégral qui permet d'analyser les produits à tout moment pendant la réaction (Figure II-11.e).

b Processus de la technologie SCR

L'opération SRC est très simple et automatisée. La Figure II-12 décrit le processus qui comprend les étapes suivantes:

- * Les réactifs sont pesés dans les flacons avec un barreau d'agitation, le solvant est ajouté et les réactions sont placées sur le portoir.

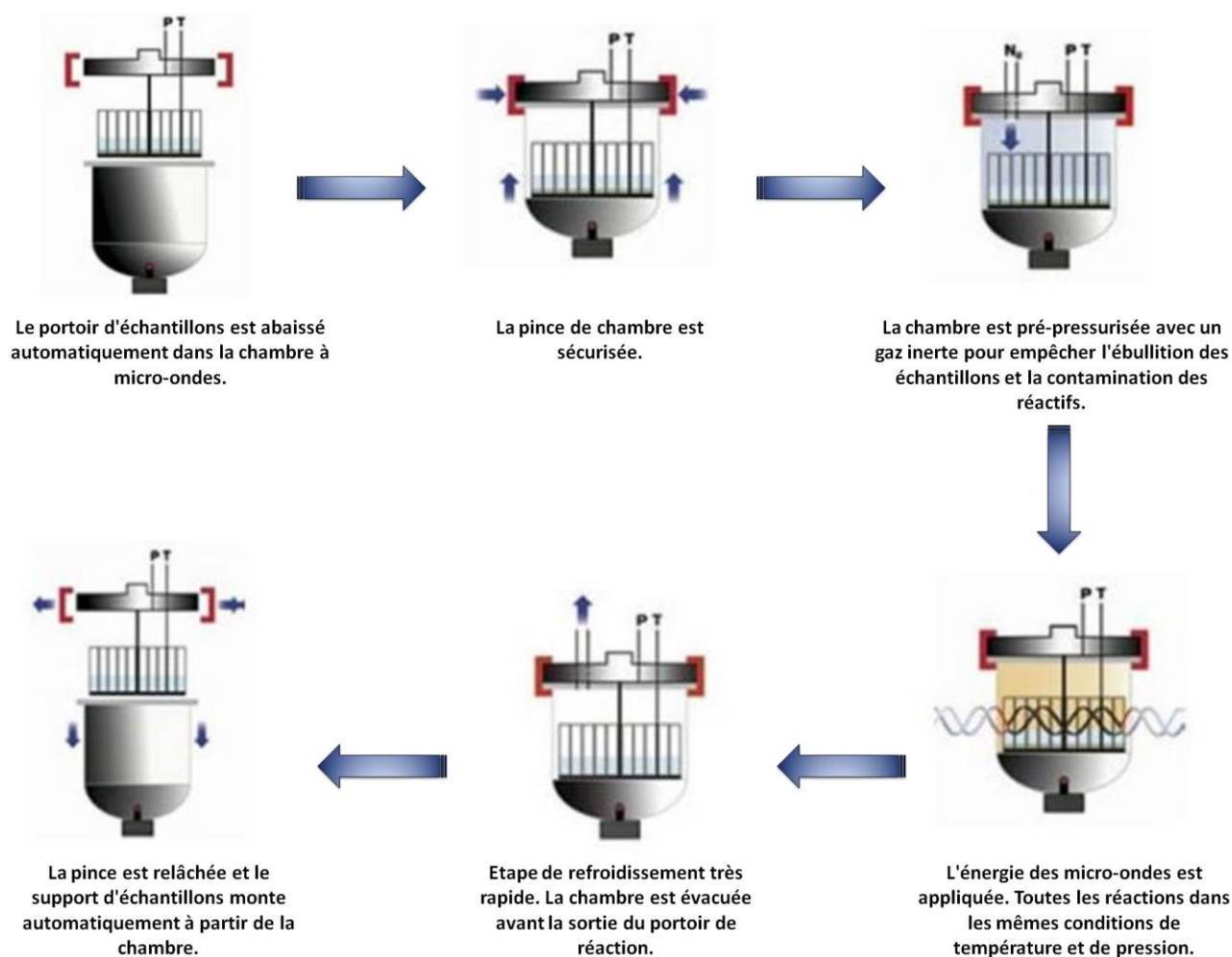


Figure II-12: Processus de la technologie micro-ondes SCR [37]

- * Le portoir est monté sur le dessus de la chambre avec un agitateur mécanique, qui est abaissé automatiquement dans la chambre.
- * Les conditions uniformes de température sont obtenues en positionnant les réactions dans un bassin du micro-ondes constituant d'un liquide absorbant (plusieurs options sont disponibles).
- * La chambre est sécurisée et pré-pressurisée avec de diazote (N_2) à 40 bar.
- * Le programme de micro-ondes utilisé est normalement le même pour tout type de réaction et comprend un temps de rampe et un temps de maintien contrôlé d'une manière simple à l'aide d'un écran tactile.
- * Lorsque le programme s'arrête, une gaine de refroidissement d'eau circulante refroidit rapidement la chambre, la pression est doucement relâchée, et les gaz et les vapeurs sont dirigés vers l'échappement.
- * Le refroidissement est contrôlé à des températures et des temps spécifiques et peut également être utilisé comme une méthode pour la recherche des matériaux et comme outil de formation de cristaux.
- * Le verrou est ensuite relâché, et le portoir d'échantillonnage s'éloigne automatiquement de la chambre.

c Caractéristiques et avantages

- * Réactions dans des gaz réactifs comme l'hydrogène ou l'oxygène.
- * Logiciel de brassage contrôlé dans tous les récipients d'un système de 25 flacons à un seul récipient en PTFE de 1L.
- * Un échantillonnage facile permet de surveiller les produits pendant la réaction.
- * Gamme de portoirs comprenant 4, 5, 15 et 22 positions sans assemblage de récipient requis.
- * Gamme de types de flacons, y compris le verre jetable, le quartz et le PTFE, tous avec des capsules PTFE.
- * Boîte à micro-ondes refroidie à l'eau qui réduit considérablement le temps de refroidissement tout en augmentant la productivité.
- * Criblage rapide avec des réactions simultanées utilisant différents solvants, catalyseurs et conditions de réaction.
- * Toutes les réactions sont dans le même récipient, presque tous les types de réaction peuvent être traités simultanément.
- * Il fonctionne à très haute température et pression, jusqu'à 300 °C et 200 bar.
- * Réactions complétées en minutes par rapport aux heures avec les techniques actuelles, ce qui permet de gagner des semaines de travaux de recherche.
- * Une sélectivité améliorée et des rendements améliorés.
- * Quantités réduites de produits chimiques utilisés.
- * Réduction de la consommation d'énergie pour le laboratoire.

III.1.2 Réactifs et solvants

La source principale [V_2O_5] est utilisée sous forme poudre et sans autre purification. L'eau distillée (H_2O), hydrate d'hydrazine ($N_2H_4 \cdot 2H_2O$), acide sulfurique (H_2SO_4), hydroxyde de

sodium (NaOH) ont été utilisés comme solvants pour préparer toutes les solutions requises. L'éthanol a été utilisé comme solvant dans le PTFE 1L. L'eau distillée et l'éthanol ont été utilisés pour centrifuger et laver les échantillons préparés.

III.2 Synthèse des VO-NPs: VO₂ (R), VO₂ (B) + V₆O₁₃

III.2.1 Description et mécanisme de croissance

a Elaboration de VO₂ (R) par micro-ondes SRC

Afin de comparer les deux méthodes utilisées dans cette thèse, la même procédure de synthèse a été effectuée comme mentionné dans la section II .2.1.b pour la préparation hydrothermale des ions VO (OH)₂ des oxydes de vanadium. La solution VO²⁺ bleue obtenue a été pesée à l'aide d'une balance et placée dans quatre flacons, la même quantité de suspension est placée dans chaque flacon, et nous mettons tous les flacons dans le PTFE 1L. Le portoir d'échantillons est abaissé automatiquement dans la chambre à micro-ondes SRC. Le mélange a été traité à une température de 230 °C pendant 30, 60 et 90 minutes.

b Elaboration des phases mixtes des VO-NPs: VO₂ (B) + V₆O₁₃

On a dispersé le pentoxyde de vanadium (3 g) dans l'éthanol (99%, 15 ml) et d'eau distillée (10 ml) suivie par une agitation de manière continue pendant 40 minutes à l'aide d'un rotateur magnétique. La solution jaune obtenue a été suivie par l'addition la solution de NaOH (0.3g/5ml). Dans ce cas, l'éthanol était encore nécessaire pour la formation des nanoparticules des oxydes de vanadium La suspension vert résultante a été pesée à l'aide d'une balance et placée dans quatre flacons, la même quantité de suspension est placée dans chaque flacon, et nous mettons tous les flacons dans le PTFE 1L en vrac, pour assurer une pression égale pour chaque réaction. Le portoir d'échantillons est abaissé automatiquement dans la chambre à micro-ondes. Le mélange a été traité à une température de 180 °C pendant 30 et 60 minutes.

Le micro-ondes SRC est exploité par un appareil de contrôle comportant d'un écran tactile couleur 6.5, qui permet un contrôle simple et intuitif. Le programme de l'appareil de contrôle nécessite une température cible définie, temps de rampe et temps de maintien. Le logiciel puissant (Easy Control) offre toutes les fonctionnalités et la sécurité d'accès pour plusieurs utilisateurs, contrôlé également un agitateur puissant qui assure une agitation vigoureuse dans le récipient 1L PTFE ou dans tous les flacons à chaque fois qu'un portoir est utilisé, assurant ainsi des résultats fiables et cohérents.

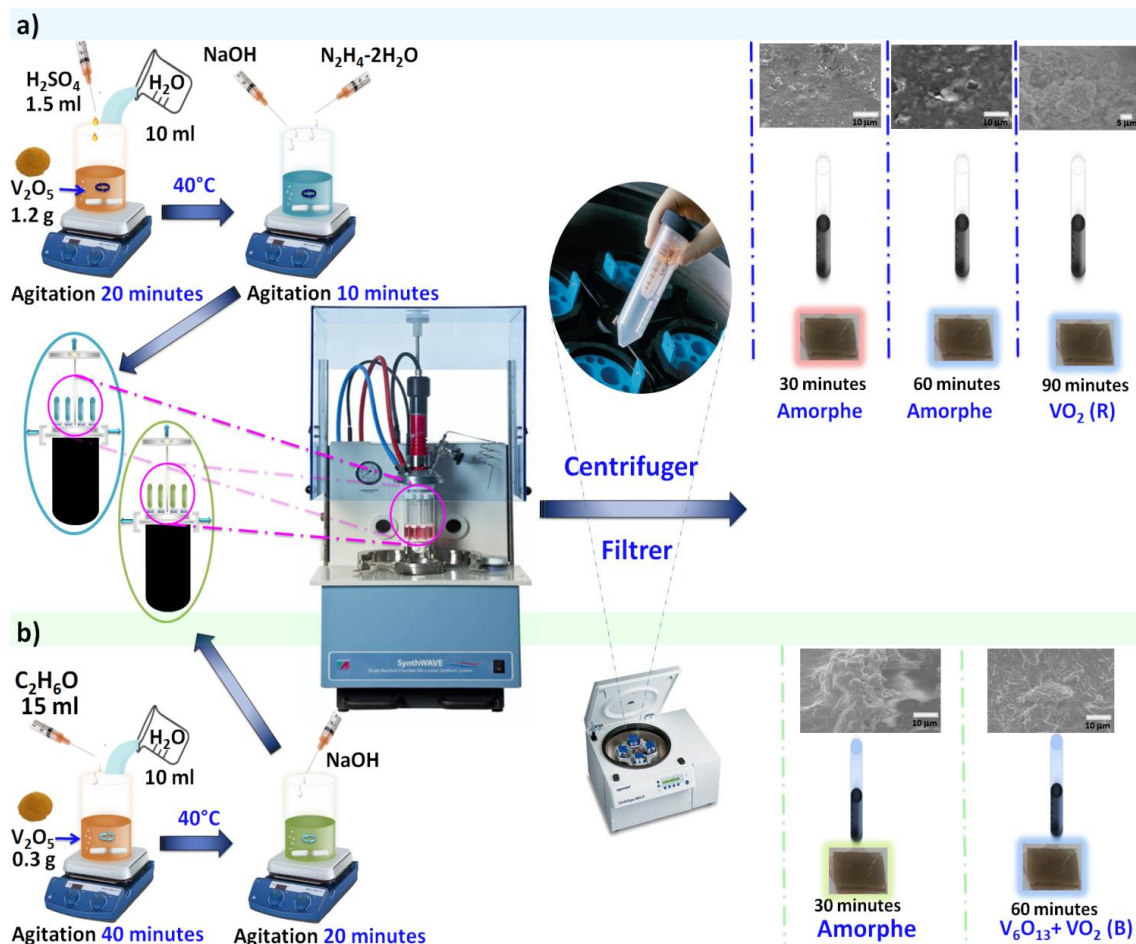


Figure II-13: Mécanisme de croissance des VO-NPs par voie micro-ondes (SRC) [38]

Avant que le programme ne commence, nous avons choisi une température initiale, une vitesse de rampe de $10^{\circ}\text{C} / \text{minutes}$, une température finale égale à la limite de température isotherme choisi et un temps de maintien final pour chaque opération micro-ondes SRC. Les conditions de réaction pendant les deux modes d'élaborations tels que le temps de rampe et de maintien, la puissance, la température et la pression lors de la formation des nanoparticules des oxydes de vanadium sont regroupées dans le Tableau II-2.

Tableau II-2: Les conditions de synthèse; le temps de rampe et de maintien, la puissance, la température et la pression des films des oxydes de vanadium obtenus [37]

Echantillons	Temps de rampe (min)	Temps de maintien (min)	Puissance (Wats)	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Pression (bar)
1	18	30	750	180	100
2	18	60	750	180	100
1	18	30	750	180	100
2	18	60	750	180	100
3	18	90	750	180	100

Lorsque le programme s'arrête, la pression est doucement relâchée et les gaz et les vapeurs sont dirigés vers l'échappement.

Ensuite, le verrou est relâché et le portoir d'échantillons monte automatiquement à partir de la chambre. Les suspensions résultantes de différents oxydes de vanadium synthétisés ont été agitées quatre fois pendant 40 minutes et centrifugées à 4500 tours par minute afin d'éliminer les ions métalliques et les impuretés utilisant l'eau distillée et l'éthanol. Le mécanisme de croissance des nanoparticules des oxydes de vanadium par la méthode micro-ondes SRC est schématisé dans la Figure II-13.

- **Effet de la température et du temps**

Les films obtenus des nanoparticules des oxydes de vanadium à savoir VO₂ (R) et VO₂ (B) + V₆O₁₃ ont été recuits à différentes températures pendant 3 heures. De ce fait, différentes températures ont été choisies pour suivre l'évolution de la phase et de la structure des nanoparticules des oxydes de vanadium obtenues. Ce traitement thermique permet en premier lieu la détermination de la phase la plus cristallisée et d'autre part le suivie de l'évolution et de la transformation de ces différentes nanoparticules obtenues. Par conséquent, ces deux facteurs jouent un rôle important dans la croissance de ces nanoparticules (mentionné dans le Chapitre III section II.3).

III.3 Synthèse de nanocomposites: rGO/VO₂ (R) et rGO/VO₂ (B) + V₆O₁₃ par micro-ondes SRC

Afin de préparer les nanocomposites rGO/VO₂ (R) et rGO/VO₂ (B) + V₆O₁₃ par micro-ondes SRC, on mélange la solution de rGO avec les solutions des VO-NPs, mentionnées dans les sections III.2.1.a et III.2.1.b, avaient un rapport molaire (rGO:VO-NPs; 0.5:1). Les suspensions résultantes de différents nanocomposites ont été agitées quatre fois pendant 40 minutes et centrifugées à 4500 tours par minute afin d'éliminer les ions métalliques et les impuretés utilisant l'eau distillée et l'éthanol. Finalement, le mécanisme de croissance des nanocomposites rGO/VO-NPs par la synthèse à l'aide du micro-ondes SRC est montré dans la Figure II-14.

Conclusion

Un des objectifs de nos recherches dans le cadre de cette thèse est de synthétiser des différentes structures et morphologies de VO-NPs ayant des propriétés structurelles, physiques et optoélectronique remarquables. En effet ces nanostructures des oxydes de vanadium peuvent être des métaux ou bien des isolants en fonction des sollicitations extérieures. Nous avons synthétisé par deux méthodes d'élaborations différentes, une large gamme de formes cristallines des oxydes de vanadium (VO₂ (B), VO₂ (R), VO₂ (P)...) avec une composition mixte ou bien spécifique pour chacune. Il est clair que toutes les phases des oxydes de vanadium nanostructurés sont proches.

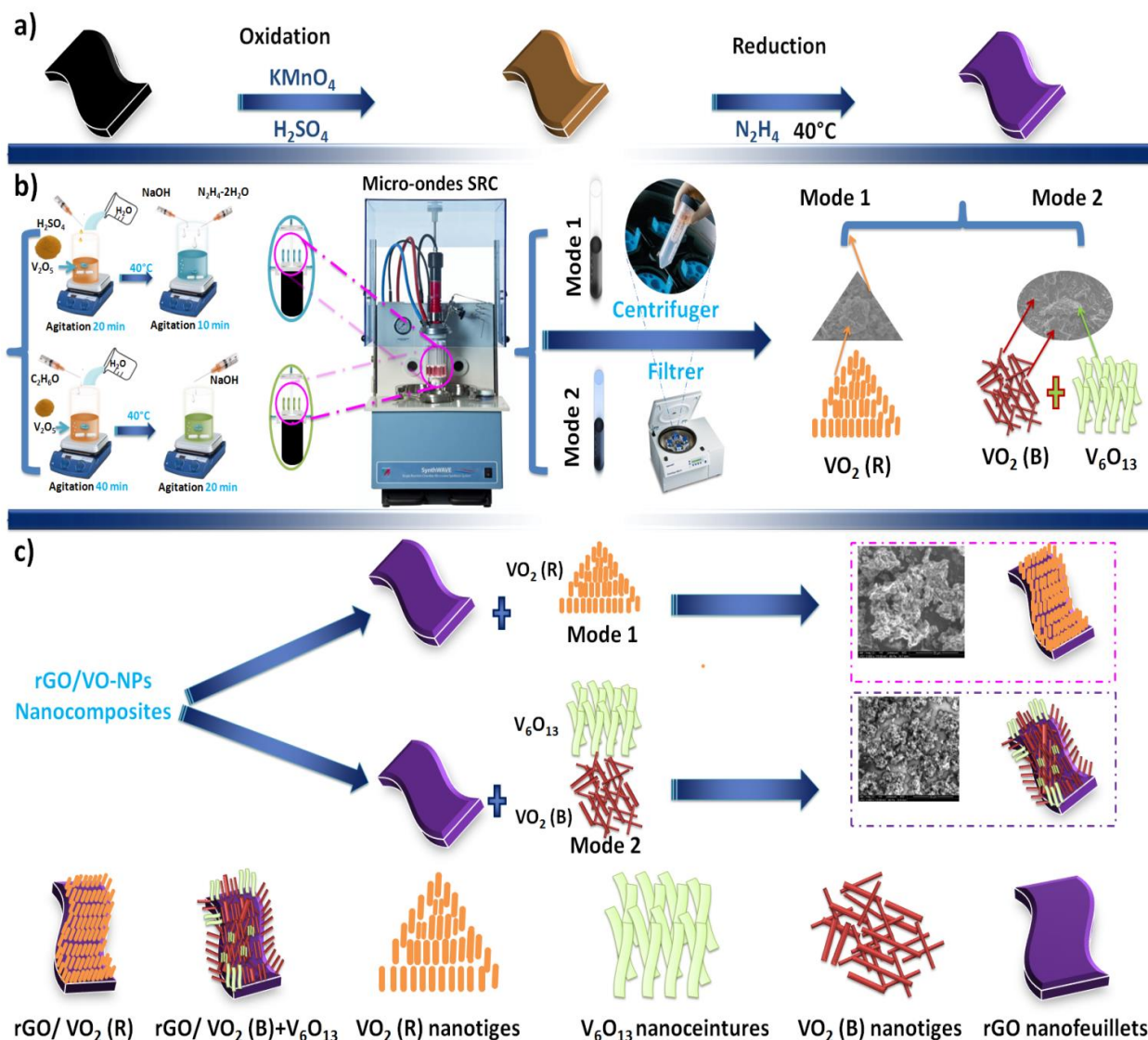


Figure II-14: Mécanisme de croissance de nanocomposites rGO/VO-NPs par voie micro-ondes (SRC)

L'obtention d'une phase pure semble alors difficile. Dans ce but, nous avons bien défini les conditions de synthèse par les deux voies afin d'assurer la formation des phases et structures attendues. La dispersion de ces nanomatériaux des oxydes métalliques sur des surfaces de graphène nanofeuillets permettant de produire un nanocomposite qui se comporte comme une entité homogène et qui a des propriétés prévisibles et remarquables.

L'étude des propriétés structurales et morphologies des VO-NPs obtenues et leurs nanocomposites, ainsi que les différents paramètres externes qui contrôlent le changement de la taille, la structure et la morphologie des VO-NPs et leurs nanocomposites, sera l'objet de chapitre suivant.

Références

- [1] H. Zhao, L. Pan, S. Xing, J. Luo, and J. Xu, "Vanadium oxides–reduced graphene oxide composite for lithium-ion batteries and supercapacitors with improved electrochemical performance," *J. Power Sources*, vol. 222, pp. 21–31, 2013.
- [2] J. W. Lee, S. Y. Lim, H. M. Jeong, T. H. Hwang, J. K. Kang, and J. W. Choi, "Extremely stable cycling of ultra-thin V₂O₅ nanowire–graphene electrodes for lithium rechargeable battery cathodes," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 12, pp. 9889–9894, 2012.
- [3] K. Byrappa and T. Adschiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 53, no. 2, pp. 117–166, 2007.
- [4] J.-H. Son, J. Wei, D. Cobden, G. Cao, and Y. Xia, "Hydrothermal synthesis of monoclinic VO₂ micro- and nanocrystals in one step and their use in fabricating inverse opals," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 10, pp. 3043–3050, 2010.
- [5] M. Khenfouch, M. Baïtoul, and M. Maaza, "Raman study of graphene/nanostructured oxides for optoelectronic applications," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 36, no. 1, pp. 27–30, 2013.
- [6] M. Khenfouch, U. Buttner, M. Baïtoul, and M. Maaza, "Synthesis and characterization of mass produced high quality few layered graphene sheets via a chemical method," *Graphene*, 2014.
- [7] I. K. Moon, J. Lee, R. S. Ruoff, and H. Lee, "Reduced graphene oxide by chemical graphitization," *Nat. Commun.*, vol. 1, p. 73, 2010.
- [8] M. J. McAllister *et al.*, "Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 18, pp. 4396–4404, 2007.
- [9] L. J. Cote, R. Cruz-Silva, and J. Huang, "Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 31, pp. 11027–11032, 2009.
- [10] Y. Si and E. T. Samulski, "Synthesis of water soluble graphene," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 6, pp. 1679–1682, 2008.
- [11] J. Livage, "Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Vanadium Oxides," *Materials*, vol. 3, no. 8, 2010.
- [12] M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J. C. Hanson, and J. A. Rodriguez, "Nanostructured oxides in chemistry: characterization and properties," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 9, pp. 4063–4104, 2004.
- [13] T. D. Manning, I. P. Parkin, M. E. Pemble, D. Sheel, and D. Vernardou, "Intelligent window coatings: atmospheric pressure chemical vapor deposition of tungsten-doped vanadium dioxide," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 4, pp. 744–749, 2004.
- [14] Y. Dachuan, X. Niankan, Z. Jingyu, and Z. Xiulin, "Vanadium dioxide films with good electrical switching property," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 4, p. 1051, 1996.
- [15] D. H. Kim and H. S. Kwok, "Pulsed laser deposition of VO₂ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 25, pp. 3188–3190, 1994.
- [16] H. Yin, K. Yu, Z. Zhang, and Z. Zhu, "Morphology-control of VO₂ (B) nanostructures in hydrothermal synthesis and their field emission properties," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 21, pp. 8840–8845, 2011.
- [17] Y. Zhang, M. Fan, M. Zhou, C. Huang, C. Chen, Y. Cao, G. Xie, H. Li and X. Liu, "Controlled synthesis and electrochemical properties of vanadium oxides with different nanostructures," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 369–376, 2012.
- [18] M. Li, S. Magdassi, Y. Gao, and Y. Long, "Hydrothermal Synthesis of VO₂ Polymorphs: Advantages, Challenges and Prospects for the Application of Energy Efficient Smart Windows," *Small*, 2017.
- [19] S. Ji, Y. Zhao, F. Zhang, and P. Jin, "Direct formation of single crystal VO₂ (R) nanorods by one-step hydrothermal treatment," *J. Cryst. Growth*, vol. 312, no. 2, pp. 282–286, 2010.
- [20] Y. Zhang, F. Zhang, L. Yu, M. Fan, Y. Zhong, X. Liu, Y. Mao, and C. Huang, "Synthesis and characterization of belt-like VO₂ (B)@ carbon and V₂O₃@ carbon core–shell structured composites," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 396, pp. 144–152, 2012.
- [21] L. Soltane, F. Sediri, and N. Gharbi, "Hydrothermal synthesis of mesoporous VO₂·½ (H₂O) nanosheets and study of their electrical properties," *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 7, pp. 1615–1620, 2012.
- [22] I. Derkaoui, M. Khenfouch, I. Elmokri, B.M. Mothudi, M.S. Dhlamini, S.J. Moloi, I. Zorkani, A. Jorio, and M. Maaza, "Structural and optical properties of hydrothermally synthesized vanadium oxides nanobelts," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 186, no. 1, p. 12007, 2017.
- [23] I. Derkaoui, M. Khenfouch, I. Elmokri, S.J. Moloi, B.M. Mothudi, M.S. Dhlamini, M. Maaza, I. Zorkani, and A. Jorio, "Experimental investigation of the effect of graphene nanosheets on the optical-electrical properties of vanadium oxide nanocomposites," *Graphene*, vol. 5, no. 1, p. 14, 2016.
- [24] D. Chao, C. Zhu, X. Xia, J. Liu, X. Zhang, J. Wang, P. Liang, J. Lin, H. Zhang, and Z.X. Shen, "Graphene quantum dots coated VO₂ arrays for highly durable electrodes for Li and Na ion batteries," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 1, pp. 565–573, 2014.
- [25] Y. Shi, S.-L. Chou, J.-Z. Wang, H.-J. Li, H.-K. Liu, and Y.-P. Wu, "In-situ hydrothermal synthesis of graphene woven VO₂ nanoribbons with improved cycling performance," *J. Power Sources*, vol. 244, pp. 684–689, 2013.

- [26] T. Kavitha, A. I. Gopalan, K.-P. Lee, and S.-Y. Park, "Glucose sensing, photocatalytic and antibacterial properties of graphene–ZnO nanoparticle hybrids," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 8, pp. 2994–3000, 2012.
- [27] I. R. M. Kottegoda, N. H. Idris, L. Lu, J.-Z. Wang, and H.-K. Liu, "Synthesis and characterization of graphene–nickel oxide nanostructures for fast charge–discharge application," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 16, pp. 5815–5822, 2011.
- [28] M. Liang and L. Zhi, "Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 33, pp. 5871–5878, 2009.
- [29] C. Nethravathi, E. A. Anumol, M. Rajamathi, and N. Ravishankar, "Highly dispersed ultrafine Pt and PtRu nanoparticles on graphene: formation mechanism and electrocatalytic activity," *Nanoscale*, vol. 3, no. 2, pp. 569–571, 2011.
- [30] D. Wang *et al.*, "Self-assembled TiO₂–graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion," *ACS Nano*, vol. 3, no. 4, pp. 907–914, 2009.
- [31] D. Yu, Y. Yang, M. Durstock, J.-B. Baek, and L. Dai, "Soluble P3HT-grafted graphene for efficient bilayer–heterojunction photovoltaic devices," *ACS Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 5633–5640, 2010.
- [32] H. Li, J. Wei, Y. Qian, J. Zhang, J. Yu, G. Wang, and G. Xu, "Effects of the graphene content and the treatment temperature on the supercapacitive properties of VOx/graphene nanocomposites," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 449, pp. 148–156, 2014.
- [33] Q. An, F. Lv, Q. Liu, C. Han, K. Zhao, J. Sheng, Q. Wei, M. Yan, L. Mai, "Amorphous vanadium oxide matrixes supporting hierarchical porous Fe₃O₄/graphene nanowires as a high-rate lithium storage anode," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 6250–6256, 2014.
- [34] G. He, L. Li, and A. Manthiram, "VO₂/rGO nanorods as a potential anode for sodium-and lithium-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 28, pp. 14750–14758, 2015.
- [35] I. Derkaoui, M. Khenfouch, I. Elmokri, B.M. Mothudi, M.S. Dhlamini, S.J. Moloi, A. Jorio, I. Zorkani, and M. Maaza, "The effect of graphene layers on the growth of vanadium oxide nanostructures: Structural, morphological and optical investigations and mechanisms revelation," *J. Adv. Mater*, vol. 8, no. 3, pp. 276–282, 2017.
- [36] I. Derkaoui, M. Khenfouch, B. M. Mothudi, A. Jorio, I. Zorkani, and M. Maaza, "PH effect on the optoelectronic properties of graphene vanadium oxides nanocomposites," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 23, pp. 17710–17718, 2017.
- [37] K. Kaur, "Parallel Microwave-Enhanced Synthesis for Reaction Screening: An Interview with Dave Gunn at Milestone, Inc". 2013.
- [38] I. Derkaoui, M. Khenfouch, B.M. Mothudi, M. Maaza, I. Zorkani, A. Jorio, Microwave assisted growth of nanorods vanadium dioxide VO₂ (R): structural and electrical properties, *IOP journal of Physics : conference series* 984 012006, 2018.

Chapitre III: Etudes des propriétés structurales et morphologies de rGO, VO-NPs et de rGO/VO-NPs nanocomposites

Introduction

Les nanostructures unidimensionnelles des oxydes de vanadium peuvent être synthétisées avec des structures de phase contrôlables dans des conditions de synthèse contrôlées. Dans ce chapitre, nous allons identifier les différentes structures et morphologies des oxydes de vanadium obtenus sous forme des films mince, ainsi que leurs nanocomposites par l'utilisation de la diffraction des rayons X (DRX). Une technique non destructive de caractérisation des matériaux. Elle permet de déterminer la structure cristalline, l'orientation des films, les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle permet aussi de mettre en évidence la présence des contraintes dans le cas des couches minces et fournir des informations utiles sur la modification des distances inter-réticulaires en relation avec les paramètres de maille.

La visualisation des films synthétisés se fait à l'aide des microscopies électroniques à transmission et à balayage, ce qui facilite l'identification de la morphologie et la détermination de la taille d'échantillons préparés. Plusieurs paramètres extérieurs tels que la température, le pH, le temps et le dopage peuvent contribuer à la formation et la modification des phases des VO-NPs et leurs nanocomposites synthétisés par les deux voies d'élaborations. Nous finirons donc le chapitre par discuter l'effet de ces paramètres sur la modification de la taille, la forme et la structure du produit final. Ainsi, un changement des propriétés structurales et morphologies a été identifié après l'introduction des nanofeuillets de rGO, résulte une amélioration de la stœchiométrie et la cristallinité des nanocomposites à base des VO-NPs.

I Etude des propriétés structurales et morphologies de rGO, VO-NPs et rGO/VO-NPs par diffraction des rayons X

I.1 Analyse des propriétés structurales et morphologies de l'oxyde de graphène réduit

I.1.1 1.1 Structure et morphologie de rGO par DRX et MET

Le spectre de diffraction des rayons X de rGO est présenté dans la Figure III-1.a. Ce spectre de DRX montre deux pics de diffraction correspondants aux plans cristallographiques (002) et (100) situés à $2\theta = 23,5^\circ$ et à 43° , respectivement [1, 2]. Le premier pic situé à $2\theta = 23,5^\circ$ confirme que l'oxyde de graphène GO avec un pic caractéristique situé à $2\theta = 11^\circ$, qui a été étudié dans des travaux antérieurs [1], a été complètement réduit par la solution de l'hydrate d'hydrazine. Tandis que, le second pic intense correspondant à la structure hexagonale du carbone [2]. En outre, ce résultat indique la suppression d'un grand nombre de groupes oxygénés par réduction de l'oxyde de

graphène et de la formation de nanofeuillets de rGO beaucoup plus exfoliés accompagnant d'un changement dans l'hybridation des atomes de carbone à partir des sp^3 tétraédriques aux sp^2 planaires [3].

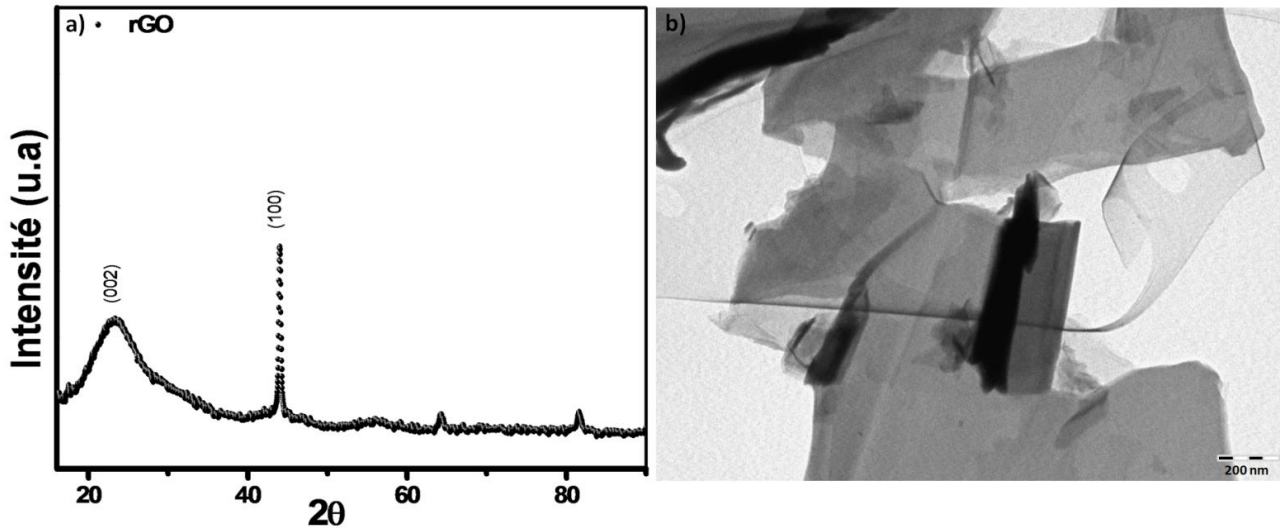


Figure III-1: (a) Diagramme de diffraction des rayons X de rGO et (b) Image MET de rGO [4]

La Figure III-1.b présente une image MET obtenue à partir du film d'oxyde de graphène réduit. Cette image montre des feuilles de rGO individuelles, larges et plates avec quelques plis le long de leur longueur sans aucune rugosité discernable. En fait, cela confirme que les feuilles de graphène étaient complètement exfoliées accompagnant d'un faible taux de défauts [4].

I.2 Analyse des propriétés structurales et morphologies des VO-NPs et rGO/VO-NPs par voie hydrothermale

I.2.1 Structure et morphologie des VO-NPs par DRX, MEB et MET

a Phases mixtes des VO-NPs: $VO_2 + V_4O_7$

La Figure III-2.a présente le spectre de diffraction des rayons X des VO-NPs. Ce spectre montre la présence de deux phases constituant le dioxyde de vanadium et le sept-oxyde de tétravanadium. La première phase correspondante au monoclinique VO_2 (B) (groupe d'espace 14: P121 / c1) ayant les paramètres de maille: $a = 5.84 \text{ \AA}$, $b = 4.60 \text{ \AA}$, $c = 5.47 \text{ \AA}$ et $\beta = 122.59^\circ$, cela est compatible avec la valeur standard du centre international de données de diffraction (ICDD) mentionnée dans le fichier N°: 9009089. La deuxième phase correspondante au triclinique V_4O_7 (groupe d'espace 138: P42 / ncm) ayant les paramètres de maille: $a = 5.46 \text{ \AA}$, $b = 6.94 \text{ \AA}$ et $c = 12.14 \text{ \AA}$ ($\alpha = 95.09^\circ$, $\beta = 122.59^\circ$, $\gamma = 109.25^\circ$) (ICDD:1008024). Aucune impureté externe n'a été détectée dans le spectre de diffraction des rayons X. Ces résultats par diffraction des rayons X

montrent que les ions V^{5+} dans le V_2O_5 ont été réduits, par l'hydrate d'hydrazine dans la réaction, en ions V^{4+} et V^{3+} - V^{4+} dans le VO_2 et le V_4O_7 , respectivement.

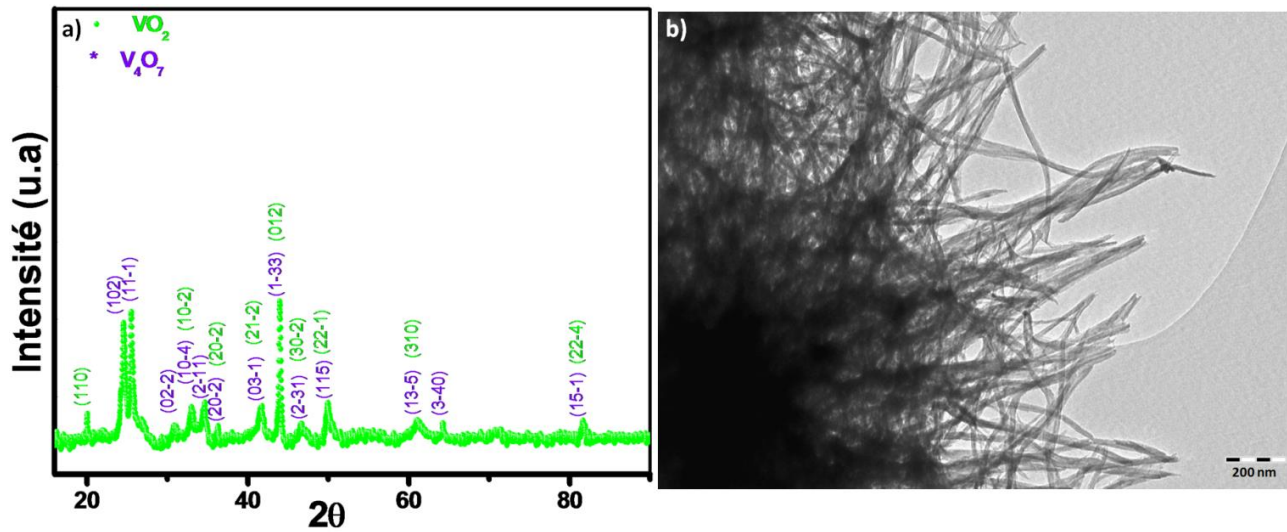


Figure III-2: (a) Diagramme de diffraction des rayons X de la phase mixte des VO-NPs: $VO_2 + V_4O_7$ et (b) Image MET des VO-NPs [4]

La Figure III-2.b présente une image MET obtenue à partir de film de la phase mixte $VO_2 + V_4O_7$. On constate que les nanoparticules des oxydes de vanadium sont constituées d'une phase homogène et une distribution uniforme présentent une forme semblable à des nanoceintures. Les nanoceintures ayant des surfaces plates et très lisses avec une longueur typique allant jusqu'à $1 \mu m$ et une largeur d'environ 9 à 14 nm. La Figure III-3 montre que le pourcentage de V_4O_7 et VO_2 est de 90% et 10 %, respectivement.

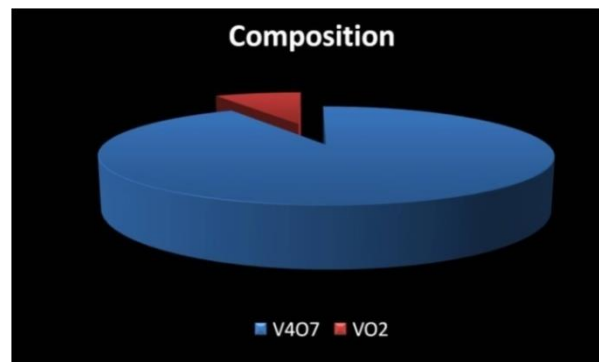


Figure III-3: Pourcentage des nanoparticules VO_2 et V_4O_7 [5]

b Contrôle de la morphologie et de la structure des VO-NPs: VO_2 (A) + VO_2 (B), VO_2 (P), $VO_2 (H_2O)_{0,5}$, V_2O_5 et V_3O_7

Les spectres de diffraction des rayons X des VO-NPs à différentes concentrations de NaOH (Figure III-4 pH (2 → 3 → 4)) montrent l'existence de deux phases. La première phase correspondante au monoclinique VO_2 (B) (groupe d'espace 12: $C2 / m$) ayant les paramètres de maille: $a = 12.03 \text{ \AA}$, $b = 6.69 \text{ \AA}$, $c = 6,42 \text{ \AA}$ et $\beta = 106,10^\circ$; cela est compatible avec la valeur

standard du comité mixte des normes de diffraction des poudres (JCPDS), mentionnée dans le fichier N°: 71-0042. Cette phase métastable de VO₂ (B) s'est révélée performante dans les batteries au lithium [6,7]. La deuxième phase correspondante au tétragonal VO₂ (A) (groupe d'espace 138: P42 / ncm) de paramètres de maille a = b = 8.45 Å et c = 7.68 Å ($\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$) (JCPDS: 42-0876) [8]. Ces résultats montrent d'une part que les ions V⁵⁺ dans le V₂O₅ ont été réduits en ions V⁴⁺ par l'hydrate d'hydrazine dans la réaction. D'autre part, l'augmentation de la densité des spectres obtenus est associée à une augmentation du pH traduit par l'accroissement de la cristallinité tout en augmentant le pH. Cependant, lorsque le pH = 5, les pics de VO₂ (A) disparaissent et tous les pics indexant le monoclinique VO₂ (B) (JCPDS: 71-0042), ce qui signifie que la formation du VO₂ (B) passe par une phase intermédiaire (VO₂ (A)).

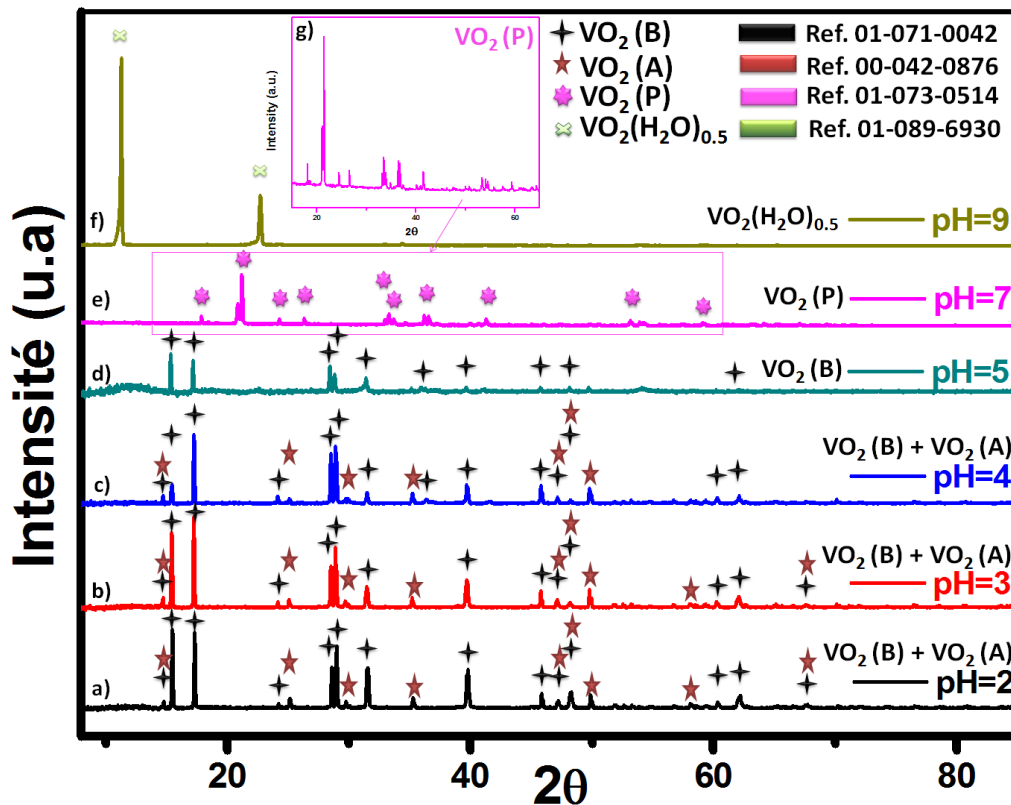


Figure III-4 : Diagrammes de diffraction des rayons X des VO-NPs synthétisées à différentes concentrations de NaOH

Une transition de la phase du monoclinique VO₂ (B) au paramontroseite VO₂ (P) (groupe d'espace 62: Pbnm) est produite à pH = 7. Le paramontroseite VO₂ (P) de paramètres de maille a = 4.89 Å, b = 9.39 Å, c = 2.93 Å et $\beta = 90.00^\circ$ (JCPDS: 73-0514). Enfin, la transition de phase de VO₂ (P) à VO₂ (H₂O)_{0,5} est produite à une valeur de pH entre 7 et 9. Lorsque le pH = 9, il y a que des pics purs et étroits indexant le tétragonal VO₂ (H₂O)_{0,5} sans aucune impureté externe. Le tétragonal VO₂ (H₂O)_{0,5} (groupe d'espace 139: I4 / mmm) ayant les paramètres de maille a = b = 3.72 Å et c = 15.42 Å ($\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$), cela est compatible avec la valeur standard (JCPDS) mentionnée dans le fichier N°: 89-6930 déjà décrite dans la littérature [9].

La morphologie de VO₂ (B) à pH = 5 a été étudiée par MEB et MET présentée dans la Figure III-5.a et Figure III-5.b, respectivement.

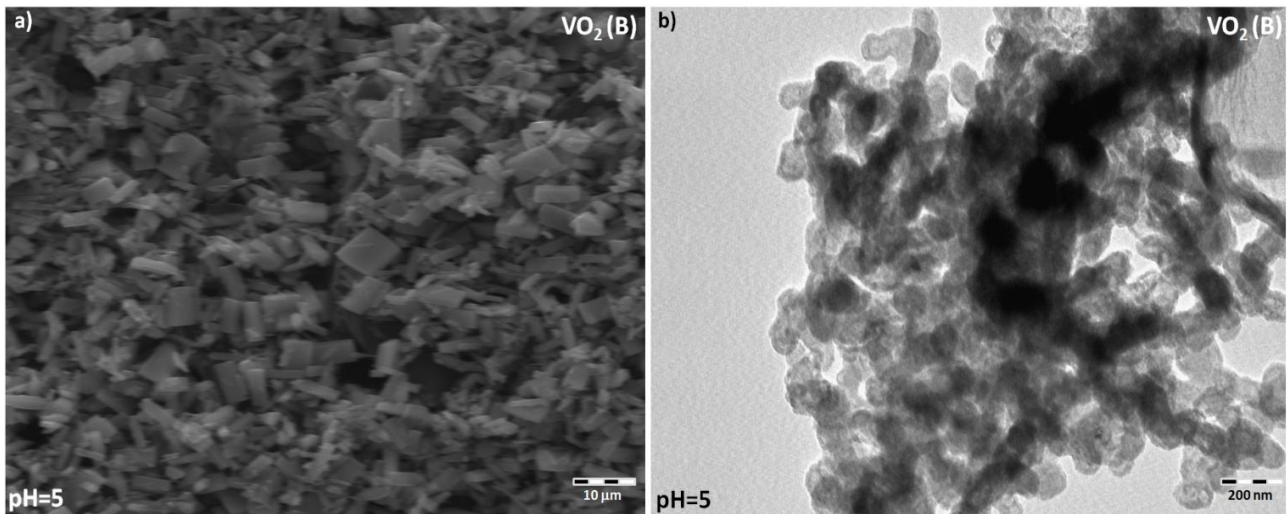


Figure III-5: (a) Image MEB du VO₂ (B) synthétisé à pH = 5, (b) Image MET des nanofacettes de VO₂ (B) synthétisés à pH = 5

L'image MEB (Figure III-5.a) montre que les nanoparticules du dioxyde de vanadium VO₂ (B) étaient efficacement formées durant la croissance. Il est clair que la géométrie des nanostructures du VO₂ (B) présente une forme semblable à des nanotiges d'une distribution de taille uniforme avec une longueur de 1-4 μm et un diamètre de 500 nm à 2 μm . L' image MET (Figure III-5.b) a été utilisée pour déterminer les tailles et d'identifier de façon exacte et fiable la morphologie des nanoparticules de VO₂ (B), où les composants ce sont des nanofacettes avec une distribution de taille uniforme ($\sim 38\text{nm}$ de largeur et $\sim 100\text{ nm}$ de longueur).

La Figure III-6 montre les spectres de diffraction des rayons X de VO₂ (B) après le traitement thermique à 200 °C, 300 °C, 400 °C et 500 °C, respectivement. Nous observons sur le spectre DRX une phase similaire à celle du monoclinique VO₂ (B) à 200 °C accompagnée d'une augmentation de l'intensité du spectre DRX, provoqué une augmentation de la cristallinité tout en augmentant la température du recuit. Pour 300 °C, les pics de monoclinique VO₂ (B) ont presque disparu avec l'apparition des pics indexant l'orthorhombique V₂O₅ avec l'apparition des pics de V₂O₅ l'orthorhombique V₂O₅ (JCPDS: 41-1426) [10]. Cette oxydation de VO₂ (B) en nanoparticules de V₂O₅ est clairement produite à 400 °C avec l'apparition des pics indexant le tétragonal V₃O₇ (JCPDS: 71-1591). Le groupe d'espace et les paramètres de maille pour le V₂O₅ et le V₃O₇ sont définis comme suit: (59: Pmmn et 139: 14 / mmm) et (a = 11,52 Å, b = 3,56 Å, c = 4,37 Å; $\beta = 90,00^\circ$ et a = b = 14.01 Å, c = 3.72 Å; $\beta = 90,00^\circ$), respectivement.

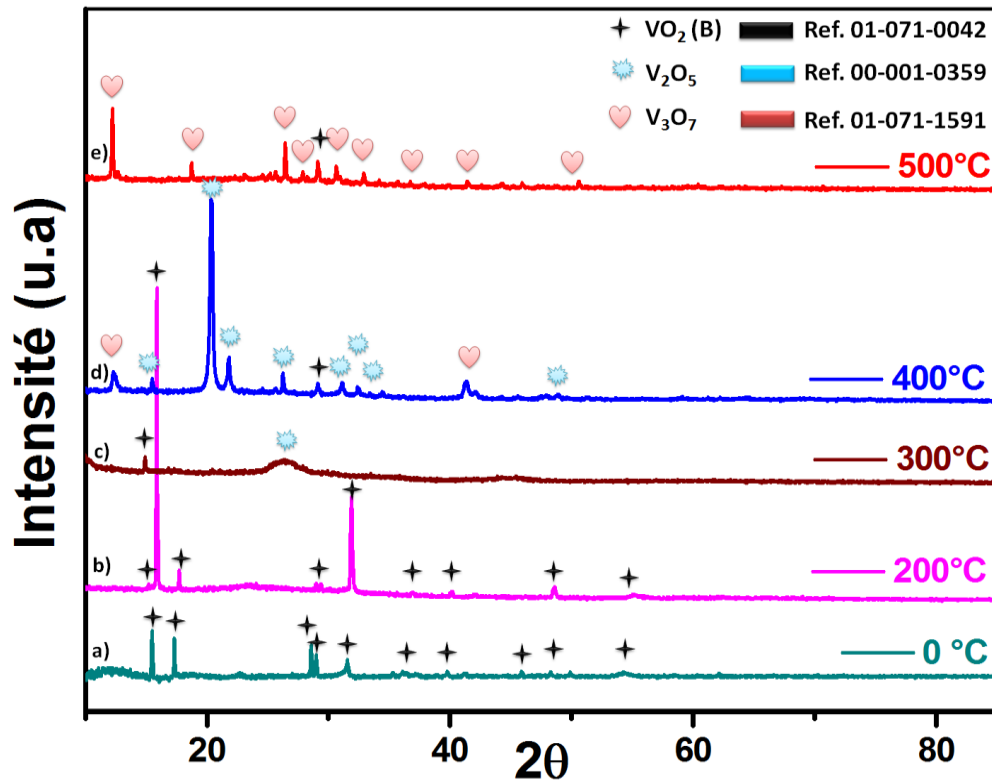


Figure III-6: Diagrammes de diffraction des rayons X de VO₂ (B) après le recuit à différentes températures pendant 3 heures

Nos résultats par DRX, MET et MEB montrent que l'augmentation de la concentration de NaOH et de la température du recuit affecte la stœchiométrie et la cristallinité des VO-NPs préparées par voie hydrothermale. Différentes structures de phase contrôlables tels que: VO₂ (A) + VO₂ (B), V₄O₇, VO₂ (B), VO₂ (P), VO₂ (H₂O)_{0,5}, V₂O₅, et V₃O₇ présentent différents degrés d'oxydation variant entre +3 et +5 ont été synthétisées grâce au contrôle de la température du recuit et du pH.

I.2.2 Structure et morphologie de rGO/VO-NPs par DRX, MEB et MET

a Phases mixtes des VO-NPs dans le nanocomposite: VO₂, H₂VO₃ et V₆O₁₃

La Figure III-7.a présente le spectre de diffraction des rayons X de nanocomposite rGO/VO₂+H₂VO₃+V₆O₁₃, ce spectre montre la présence de trois phases constituant le dioxyde de vanadium, l'hexa vanadium tridécaoxyde et le vanadyl hydroxide. La première phase correspondante au monoclinique VO₂ (B) (groupe d'espace 62: Pbnm) de paramètres de maille: a=5.01 Å, b = 9.35 Å et c = 2.89 Å ($\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$) (ICDD: 9000071). La deuxième phase correspondante au monoclinique V₆O₁₃ (groupe d'espace 7: P1c¹) ayant les paramètres de maille: a=10.07 Å, b = 3.71 Å et c = 11.98 Å ($\alpha = \gamma = 90.00^\circ$ et $\beta = 100.91^\circ$) (ICDD: 2104009). La

troisième phase est le monoclinique H_2VO_3 (groupe d'espace 15: I12/c1) ayant les paramètres de maille: $a = 8.82 \text{ \AA}$, $b = 3.96 \text{ \AA}$ et $c = 5.97 \text{ \AA}$ ($\beta = 90.67^\circ$) (ICDD: 9011014).

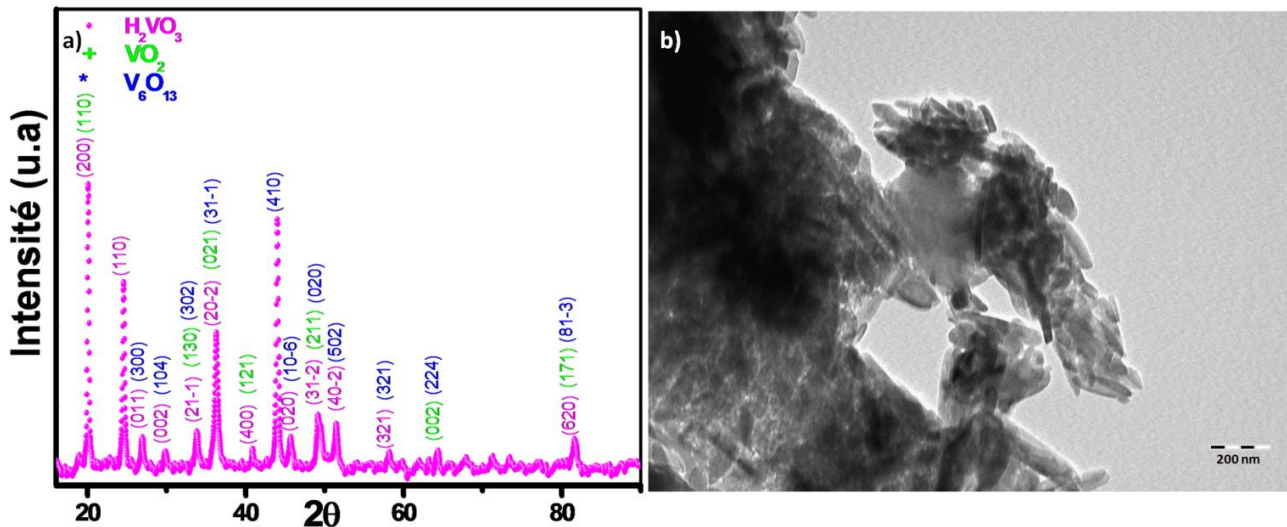


Figure III-7: Diagramme de diffraction des rayons X de nanocomposite rGO/VO₂+H₂VO₃+V₆O₁₃ (b) Image MET de nanocomposite rGO/VO₂+H₂VO₃+V₆O₁₃ [4]

La Figure III-7.b présente une image MET obtenue à partir du film de nanocomposite rGO/VO₂+H₂VO₃+V₆O₁₃. Une modification importante a été observée de la morphologie des VO-NPs après l'introduction de nanofeuillets de graphène. La croissance des VO-NP, dans ce cas, conduit à une forme semblable à des nanotiges avec des surfaces plates et très lisses. La longueur allant jusqu'à 100 nm et une largeur d'environ 9 nm.

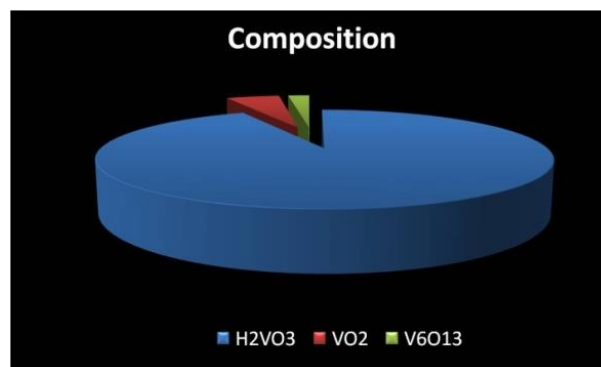


Figure III-8: Pourcentage des VO-NPs dans le nanocomposite: H_2VO_3 , VO_2 et V_6O_{13} [5]

La Figure III-8 montre que le pourcentage de H_2VO_3 , VO_2 et V_6O_{13} est de 93%, 4.6 % et 2.4%, respectivement.

b Contrôle de la morphologie et de la structure de nanocomposites: rGO/VO₂ (A)+VO₂ (B), rGO/VO₂ (B) et rGO/VO₂ (H₂O)_{0,5}

La Figure III-9 représente les spectres de diffraction des rayons X des nanocomposites rGO/VO-NP à différentes concentrations de NaOH. Les mêmes phases ont été obtenues comme

dans le cas des VO-NPs pour différentes concentration de NaOH (pH (2 → 3 → 4); VO₂ (A) + VO₂ (B)) s'accompagnant d'une augmentation de la cristallinité tout en augmentant le pH. Par ailleurs, lorsque le pH =5 une bande située autour de $2\theta = 23^\circ, 25^\circ$ (Figure III-9. e) apparaît avec la disparition des pics situés à ($2\theta = 17.43^\circ, 28.67^\circ, 29^\circ$ et 39.87°). Ces résultats montrent la favorisation de l'oxyde de graphène réduit confirmant la forte interaction entre ces deux composants à cette concentration de NaOH, qui conduit à une excellente fonctionnalisation et exfoliation des nanofeuillets de graphène réduit. Nous obtenons la même phase de monoclinique VO₂ (B) lorsque le pH varie de 5 à 7 accompagné d'une augmentation d'intensité des spectres obtenus. Finalement, pour le pH = 9, nous obtenons la même phase de tétragonal VO₂ (H₂O)_{0.5}, cela peut être expliqué par une forte favorisation de nanoparticules des oxydes de vanadium dans le nanocomposite.

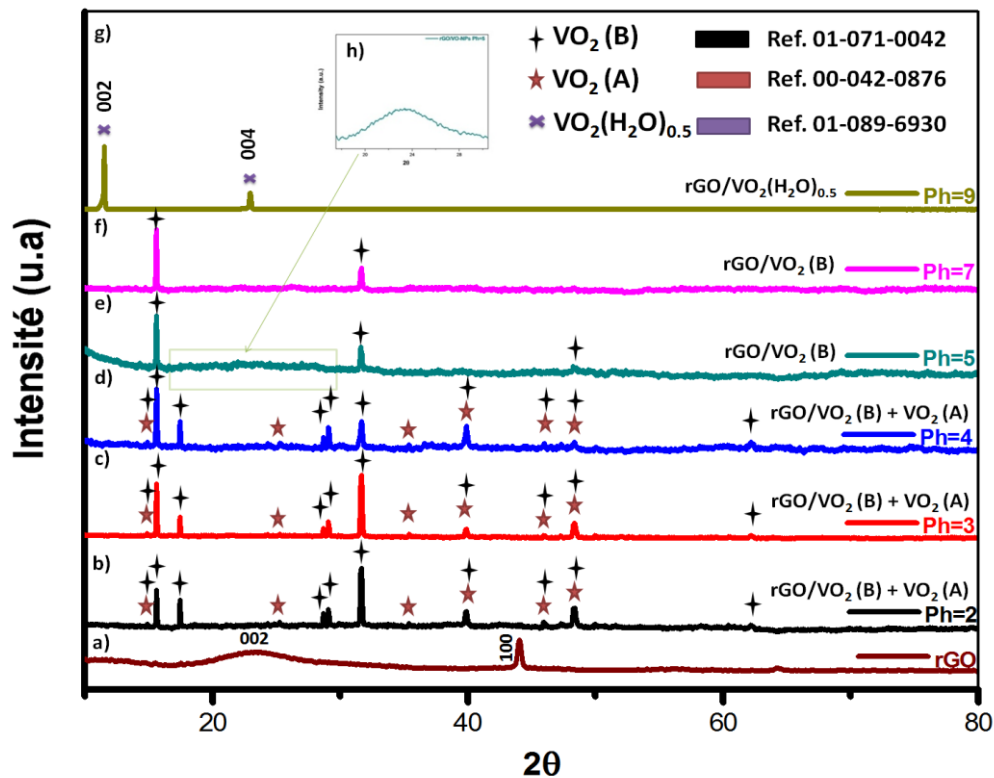


Figure III-9: Diagramme de diffraction des rayons X de nanocomposites rGO/VO-NP synthétisés à différentes concentrations de NaOH. Les signes +, * et × désignent les phases de VO₂ (B), VO₂ (A) et VO₂ (H₂O)_{0.5} respectivement [11]

La morphologie des nanocomposites rGO/VO-NPs à différents pH a été étudiée par microscopie électronique à balayage.

Les images MEB des nanocomposites synthétisés à différentes concentrations de NaOH (Figure III-10 a, b et c) (pH (2 → 3 → 4)) montrent que les VO-NPs étaient efficacement formées durant la croissance. En présence de feuilles de rGO, il est clair que la forme géométrique semblable à des facettes avec une distribution de taille non uniforme confirmant l'existence de deux phases. Lorsque le pH = 5 (Figure III-10.d) les nanoparticules de VO₂ (B) présentent une forme semblable à des nanotiges courtes avec une cristallinité élevée, ce qui permet pour le VO₂ (B) de

s'attacher uniformément à la surface de rGO par des faibles interactions intermoléculaires. Le diamètre moyen est d'environ 56 nm avec une surface très lisse. D'autre part, la forme obtenue de VO₂ (B) (tige) dans le nanocomposite est différente de celle obtenue pour le pur VO₂ (B) (facette). Cela s'explique par le fait que la dispersion de VO₂ (B) sur des surfaces de graphène nanofeuillets pourrait également être modifiée et fournir d'autres propriétés structurales et morphologies en raison de l'interaction entre ces deux composants.

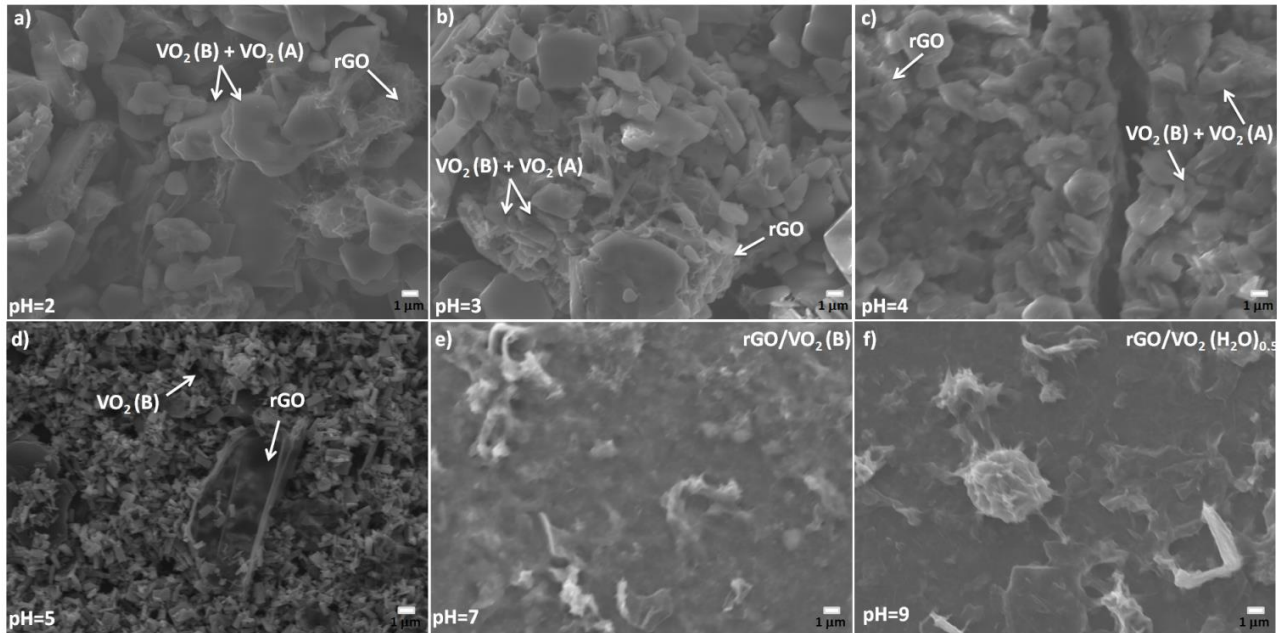


Figure III-10: Images MEB des nanocomposites rGO/VO-NPs synthétisés à différentes concentrations de NaOH [11]

La transition de VO₂ (B) à VO₂ (H₂O)_{0.5} est produite entre pH = 7 et 9 comme montré dans les Figure III-10.e-f. Finalement, on constate que les images obtenues par MEB confirment que les facettes des oxydes de vanadium VO₂ (A) + VO₂ (B) ont d'abord été formées et transformées en une forme des nanotiges VO₂ (B) à pH = 5, la transformation des nanotiges de VO₂ (B) en nanoparticules de VO₂ (H₂O)_{0.5} pourrait se produire à pH = 9.

I.3 Analyse des propriétés structurales et morphologies des VO-NPs et rGO/VO-NPs par voie micro-ondes SRC

I.3.1 Structure et morphologie des VO-NPs par DRX et MEB

a Phase cristallisée de dioxyde de vanadium VO₂ (R)

La Figure III-11 montre les spectres de diffraction des rayons X des VO-NPs synthétisées par voie micro-ondes SRC pendant différentes périodes de 30, 60 et 90 minutes, respectivement. On observe l'absence des raies discrètes de diffraction sur les diagrammes de DRX montrés dans les Figure III-11 a et b. Pour les deux spectres, aucune phase cristallisée n'a été observée et le produit

final était amorphe même après une durée de 60 minutes. Cela indique que les nanoparticules d'oxyde de vanadium ne sont pas efficacement formées durant la croissance présentent des spectres de DRX très désordonnés.

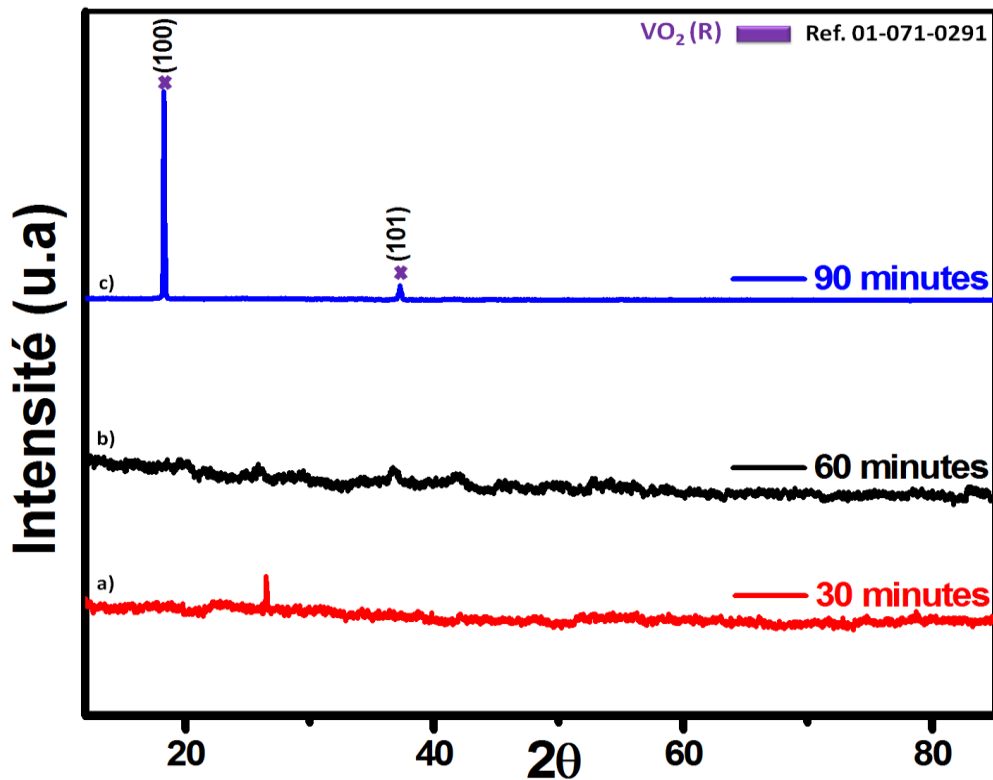


Figure III-11: Diagrammes de diffraction des rayons X des VO-NPs synthétisées à différents temps [12]

La formation de la phase de tétragonale VO₂ (R) (groupe d'espace 123: P4/mmm) est produite à 90 minutes, à ce stade, il y a que des pics purs, intenses et étroits indexant le tétragonal VO₂ (R), ce qui signifie que la phase est bien cristallisée. Par rapport aux données standard de la carte N°: 71-0291, le pic (110) est relativement fort, ce qui peut être dû à la croissance orientée de VO₂ (R). Aucune impureté externe n'a été détectée dans le spectre de diffraction des rayons X, révélant que le produit est principalement composé de VO₂ (R).

Les paramètres de maille de VO₂ (R) sont: $a = b = 4.55 \text{ \AA}$, $c = 2.85 \text{ \AA}$ et $\beta = 90.00^\circ$, (JCPDS: 71-0291). Par conséquent, nos résultats indiquent que les ions V⁵⁺ dans le V₂O₅ ont été réduits en ions V⁴⁺ par l'hydrate d'hydrazine dans la réaction.

La Figure III-12 montre la trajectoire du changement de la morphologie des nanoparticules de VO₂ (R) pendant différentes périodes de 30, 60 et 90 minutes, respectivement. La Figure III-12.a, présente une image MEB obtenue à partir de film des VO-NPs synthétisées à 30 minutes. On constate que les VO-NPs ne sont pas efficacement formées durant la croissance. L'image MEB (Figure III-12.b), indique que la phase était amorphe même après une durée de 60 minutes.

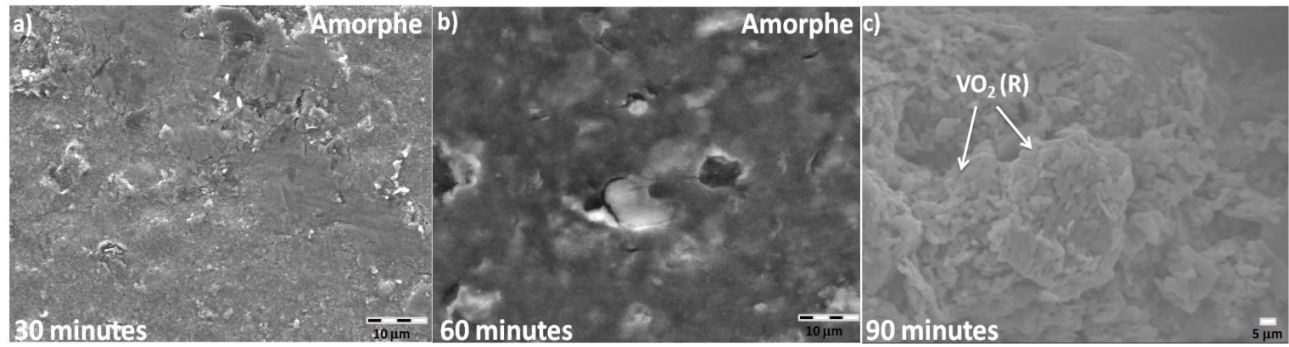


Figure III-12: Images MEB des VO-NPs synthétisées à différents temps [12]

Pour les VO-NPs synthétisées à 90 minutes, une apparition a été observée d'une forme semblable à des nanotiges longues. Cette figure montre que la morphologie du VO₂ (R) est totalement influencée par le temps. Le VO₂ (R) est constitué d'une grande quantité de micro- et nanostructures uniformes avec des longueurs allant jusqu'à 2 μm et des largeurs allant de plusieurs dizaines de nanomètres à plusieurs centaines, ce qui conduit à la formation de tiges avec un rapport ultra-élevé. Le diamètre moyen est d'environ 26 nm avec une surface très lisse. Ceci implique que la nucléation et la croissance se produisent très rapidement à 230°C durant 90 minutes produisant des structures orientées de VO₂ (R) avec des formes uniformes. Ces résultats confirment que le temps est un paramètre nécessaire dans la formation des VO-NPs.

b Contrôle de la morphologie et de la structure des VO-NPs: VO₂ (R) et V₂O₅

Afin de surveiller la formation de la structure cristalline par rapport au recuit à diverses températures, Nous avons recuit les films de VO₂ (R) obtenus à 200 °C, 300 °C, 400 °C et 500 °C pendant 3 heures, respectivement (Figure III-13). Nous observons sur le spectre DRX une phase similaire à celle de tétragonal VO₂ (R) à 200 °C accompagnée d'une diminution de l'intensité du spectre DRX, provoquant par la suite une diminution de la cristallinité tout en augmentant la température du recuit jusqu'à 200 °C. Lorsque la température du recuit passe de 300 à 400 °C, les pics de tétragonal VO₂ (R) disparaissent avec une apparition des pics indexant l'orthorhombique V₂O₅ (JCPDS: 41-1426) [10]. Cependant, ces pics sont faibles indiquant la faible cristallinité même si la température du recuit égale à 400 °C.

Les pics de DRX des nanoparticules de V₂O₅ deviennent très nets avec l'apparition de nouveaux pics de diffraction indiquant une transition de phase de VO₂ (R) en V₂O₅ produite à 500 °C. Le V₂O₅ est la composition d'oxyde de vanadium la plus stable en raison de son plus grand rapport O / V [13], [14]. Par conséquent, V₂O₅ est le composé le plus commun résultant du vieillissement naturel des oxydes de vanadium par l'absorption d'oxygène de l'atmosphère [15]. Cette oxydation de VO₂ (R) en nanoparticules de V₂O₅ est clairement produite à 500 °C. Le groupe

d'espace et les paramètres de maille pour le V_2O_5 sont: (59: Pmmn) et ($a = 11,51 \text{ \AA}$, $b = 3,56 \text{ \AA}$, $c = 4,37 \text{ \AA}$ et $\beta = 90,00^\circ$), respectivement. Aucune impureté externe n'a été détectée dans le spectre de diffraction des rayons X, suggérant que la transformation en V_2O_5 est terminée.

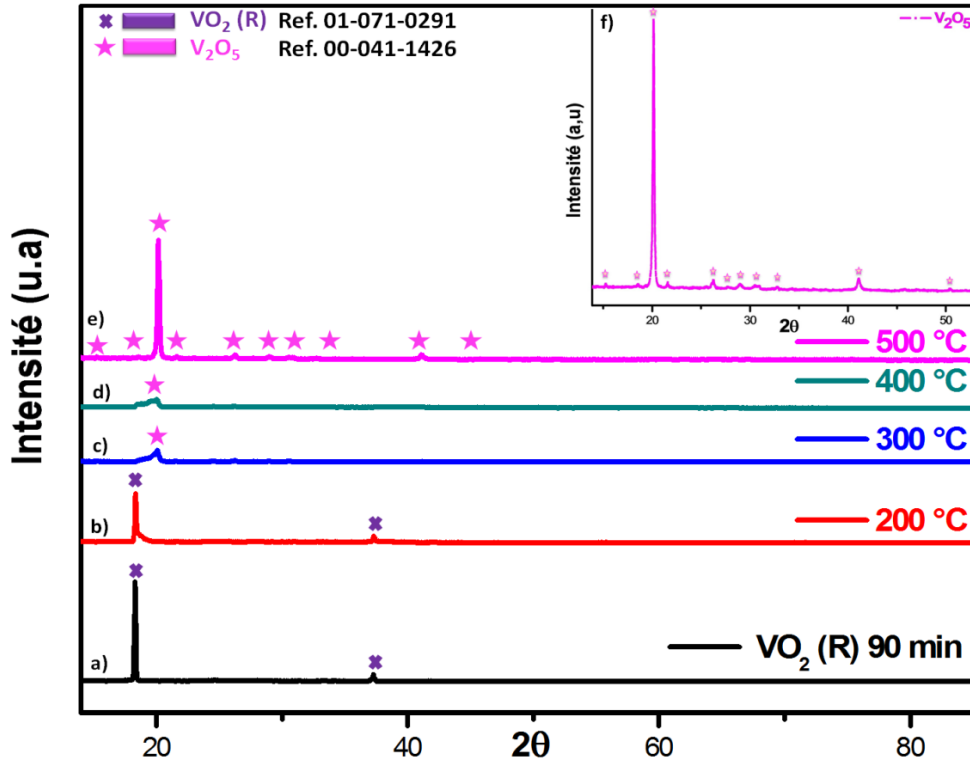


Figure III-13: Diagrammes de diffraction des rayons X de VO_2 (R) après le traitement thermique à différentes températures pendant 3 heures [12]

A une température élevée ($500 \text{ }^\circ\text{C}$), la transition de phase se fait par oxydation des nanotiges de VO_2 (R), d'état d'oxydation V^{+4} , en nanoparticules de V_2O_5 d'état d'oxydation V^{+5} . Ce phénomène est provoqué par l'effet de la température du recuit, ceci s'explique par l'absorption d'oxygène de l'atmosphère lors du recuit [15], [16].

La Figure III-14, présentent des images MEB de VO_2 (R) (image (a)) et de V_2O_5 (image (b)) synthétisés à 90 minutes, respectivement, on constate que la température du recuit a un effet remarquable sur la modification de la morphologie et de la structure de VO_2 (R). L'image MEB (Figure III-14 b) montre que chaque branche semblable à des sphères, qui a été construite par des sous-structures constituant des nanosphères ayant une distribution de taille uniforme. Le diamètre moyen est d'environ 50 nm. Par conséquent, Les plus grosses particules de VO_2 (R) peuvent se développer au détriment des plus petites pour réduire l'énergie de surface sous une force d'entraînement thermodynamique lorsque deux particules fusionnent à haute température [17]. Ce phénomène d'agrégation est plus évident à la température du recuit de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure III-14 b). Cependant, augmenter encore la température du recuit ($500 \text{ }^\circ\text{C}$) conduit à l'élimination de certaines fonctionnalités contenant de l'oxygène de VO_2 (R) et la transformation en nanosphères de V_2O_5 .

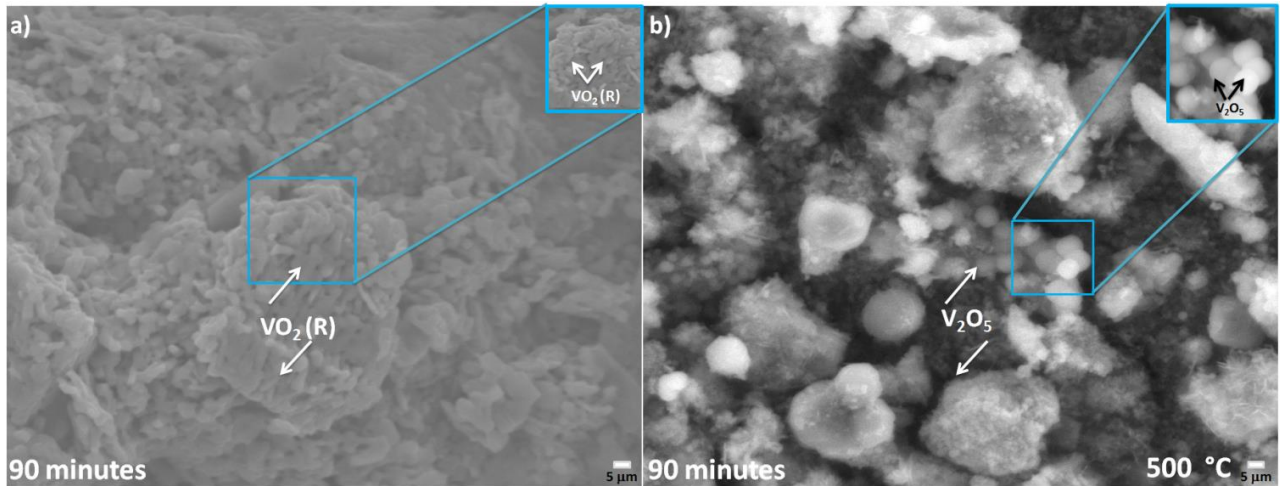


Figure III-14: (a) Image MEB de dioxyde de vanadium VO_2 (R), (b) Image MEB de pentoxyde de vanadium V_2O_5 après le traitement thermique pendant 3 heures à $500\text{ }^\circ\text{C}$ [12]

Ces résultats confirment que le recuit est un paramètre nécessaire dans le contrôle de la morphologie et d'améliorer la cristallinité des VO-NPs synthétisées par voie micro-ondes SRC.

I.3.2 Structure et morphologie de VO_2 (B) + V_6O_{13}

a Phases mixtes des VO-NPs: VO_2 (B) + V_6O_{13}

La Figure III-15 montre les spectres de diffraction des rayons X des VO-NPs synthétisées par voie micro-ondes SRC à 30 et 60 minutes, respectivement. À un temps de maintien de 30 minutes (Figure III-15 a), le spectre de DRX est très désordonnée, on observe l'absence de raies discrètes de diffraction sur le diagramme de DRX montré dans la Figure III-15.a. Par conséquent, la large bande entre $2\theta = 20^\circ$ et 40° est créée par des distributions des raies liées au désordre dans le film, ce qui veut dire que les VO-NPs ne sont pas efficacement formées durant la croissance. Cependant, en augmentant le temps de maintien à 60 minutes (Figure III-15 b), les produits isolés semblent être un mélange de dioxyde de vanadium métastable (VO_2 (B)) avec une proportion significative d'hexa vanadium tridécaoxyde (V_6O_{13}).

D'après la Figure III-15.b, la première phase correspondante au monoclinique VO_2 (B) (groupe d'espace 12: $\text{C}2/m$) de paramètres de maille: $a = 12.03\text{ \AA}$, $b = 6.69\text{ \AA}$, $c = 6,42\text{ \AA}$ et $\beta = 106,10^\circ$ (JCPDS: 71-0042). La deuxième phase correspondante au monoclinique V_6O_{13} (groupe d'espace 12: $\text{C}2/m$) ayant les paramètres de maille sont: $a = 11.92\text{ \AA}$, $b = 3.68\text{ \AA}$ et $c = 10.13\text{ \AA}$ ($\alpha = \gamma = 90.00^\circ$ et $\beta = 100.87^\circ$) (JCPDS: 043-1050). Cependant, la phase de V_6O_{13} avec un excès d'oxygène était présente dans tous le spectre DRX s'accompagnant de métastable VO_2 (B). Aucune impureté externe n'a été détectée dans le spectre de diffraction des rayons X, ce qui signifie que les produits sont des phases mixtes de VO_2 (B) + V_6O_{13} et les ions V^{5+} dans le V_2O_5 ont été réduits et oxydés à la fois en ions $\text{V}^{4+}/\text{V}^{4+}-\text{V}^{5+}$ par l'éthanol dans la réaction.

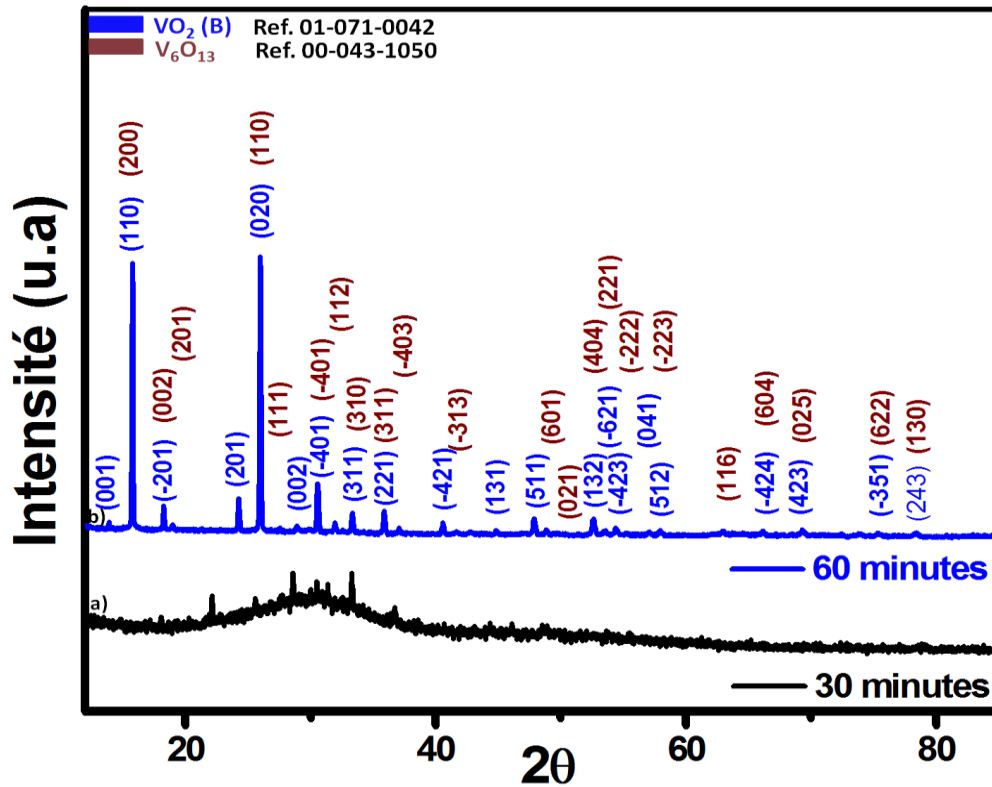


Figure III-15: Diagrammes de diffraction des rayons X des VO-NPs synthétisées par voie micro-ondes SRC à différents temps; (a) 30 et (b) 60 minutes

La morphologie des VO-NPs à différents temps a été étudiée par microscopie électronique à balayage (Figure III-16). Après une période plus courte (30 minutes), l'image MEB (Figure III-16.a) présente une phase amorphe avec une manifeste agglomération des VO-NPs indiquant qu'ils ne sont pas efficacement formés durant la croissance.

Par la suite, avec l'extension de la période (60 minutes) de traitement par voie micro-ondes SRC, l'image MEB (Figure III-16.b) montre que la phase amorphe a été effectivement transformée s'accompagnant d'une distribution de taille non uniforme confirmant l'existence de deux phases. Il est clair que la forme géométrique de VO_2 (B) semblable à une nanotige régulière, avec une excellente dispersibilité et aucune agglomération évidente. Le VO_2 (B) est constitué d'une grande quantité de microstructures uniformes avec des longueurs typiques allant jusqu'à $10 \mu\text{m}$ et des largeurs allant de plusieurs centaines de nanomètres à quelques micromètres. Tandis que, la forme géométrique de V_6O_{13} (B) présentée dans l'encadré de la Figure III-16.b semblable à une nanoceinture régulière, section rectangulaire et surface très lisse. Les longueurs allant jusqu'à $2 \mu\text{m}$ et les largeurs allant de plusieurs dizaines de nanomètres. Ces résultats confirment que le temps est un paramètre nécessaire dans la formation des VO-NPs.

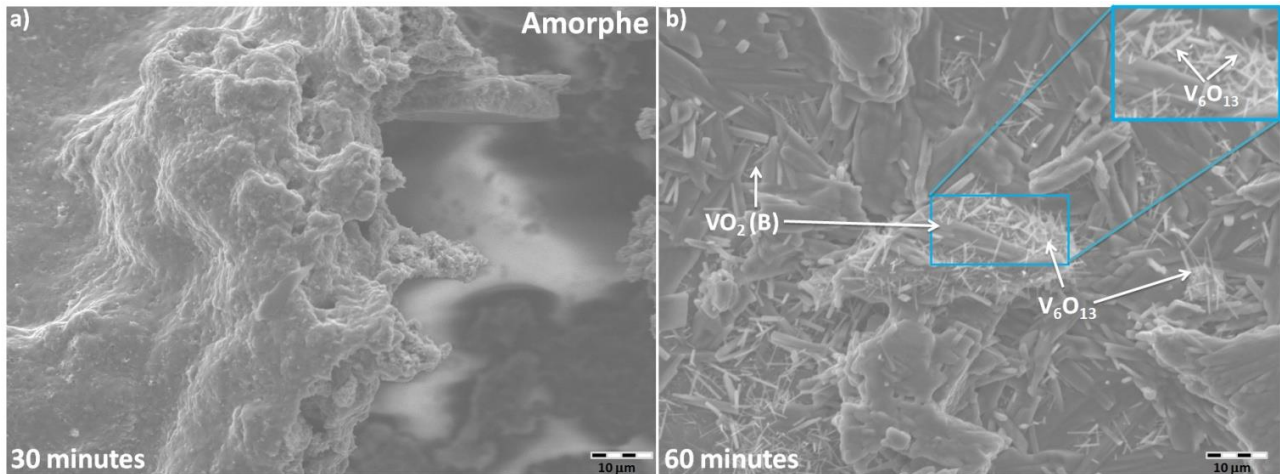


Figure III-16: Images MEB des VO-NPs synthétisés à différents temps

b Contrôle de la morphologie et de la structure des VO-NPs: VO₂(B) et V₆O₁₃

Les Figure III-17 (a) et (b) montrent l'évolution des spectres de diffraction des rayons X en fonction de la température du recuit des VO-NPs synthétisées à 30 et 60 minutes, respectivement.

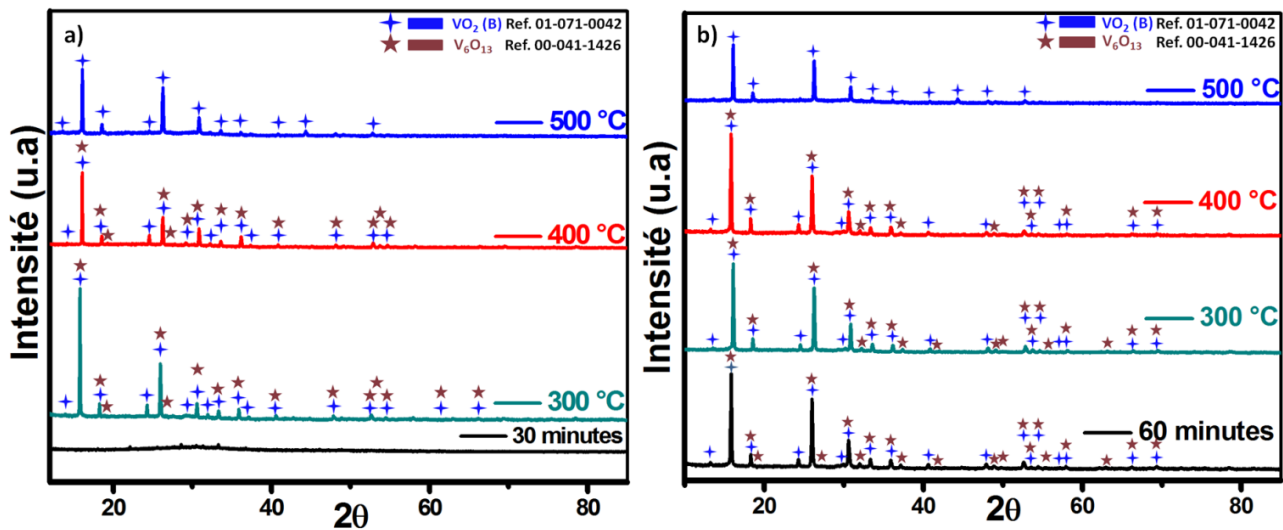


Figure III-17: Diagrammes de diffraction des rayons X des VO-NPs après le recuit à différentes températures pendant 3 heures, (a) phase amorphe de 30 minutes et (b) phase mixte de 60 minutes

À une température de 300 °C, le spectre de diffraction des rayons X (Figure III-17 a) présente un changement total de structure, d'une phase amorphe qui se transforme en une phase bien cristallisée constituant le VO₂(B) + V₆O₁₃. Pour 400 °C, nous observons une structure similaire constituant le VO₂(B) + V₆O₁₃, accompagnée d'une diminution de l'intensité du spectre DRX, provoquant par la suite une diminution de la cristallinité tout en augmentant la température du recuit jusqu'à 400 °C. Lorsque la température du recuit est très élevée (500 °C), les pics de monoclinique V₆O₁₃ disparaissent et tous les pics indexant le monoclinique VO₂(B). Ceci s'explique par la réduction totale des VO-NPs à cette température, indiquant des états d'oxydation V⁴⁺.

La Figure III-17.b montre la présence de ces deux phases pour des températures allant jusqu'à 400 °C. Cependant, il n'y a pas de différences évidentes entre les pics de DRX à des températures de 300 °C et 400 °C, suggérant qu'il n'y a pas d'impact évident sur la structure cristalline des VO-NPs par l'augmentation progressive de la température du recuit. Pour un recuit de 500 °C, les pics des VO-NPs se transforment en monoclinique VO₂ (B). Ce résultat peut être confirmé par l'analyse MEB.

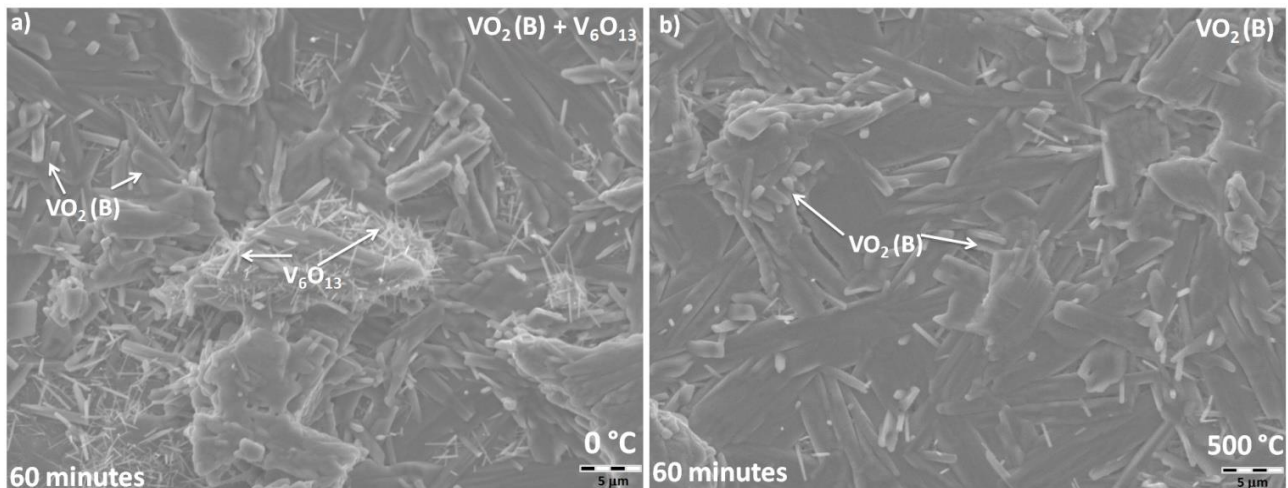


Figure III-18: Images MEB (a) VO₂ (B)+V₆O₁₃ et (b) VO₂ (B) après le recuit à 500 °C pendant 3 heures

La Figure III-18 présente des images MEB de la phase mixte (VO₂ (B)+V₆O₁₃) synthétisée à 60 minutes sans et avec un traitement thermique à 500 °C, respectivement. À 500°C, l'influence de la température du recuit sur la modification de la morphologie est très évidente à partir de la différence entre les deux images MEB montrées sur la Figure III-18 a et b. Clairement, il existe deux morphologies différentes dans le film représenté sur la Figure III-18.a. Cependant, il n'y a qu'une seule phase semblable à une nanotige régulière dans le film de VO₂ (B) représenté sur la Figure III-18.b. Ces nanotiges ayant une distribution de taille uniforme et une surface très lisse.

Nos résultats par DRX et MEB montrent que l'augmentation du temps de croissance des VO-NPs et de la température du recuit affectent la stœchiométrie et la cristallinité des nanoparticules des oxyde de vanadium. Par conséquent, grâce au contrôle de la température du recuit et du temps, nous pouvons synthétiser par voie micro-ondes différents structures de phase contrôlables tels que: VO₂ (R), V₂O₅, VO₂ (B) et V₆O₁₃, présentent différents degrés d'oxydation varient entre +4 et +5.

II L'influence des paramètres externes sur la structure et la morphologie des VO-NPs

Les conditions de réaction telles que le pH, le temps, la concentration, le type d'agent réducteur et la température lors ou/et après la formation des VO-NPs constituent des facteurs importants pour le contrôle de la taille, la forme et la structure du produit final. Dans cette partie, nous allons étudier et discuter en détail tous ces facteurs.

II.1 Effet du pH

II.1.1 Contrôle de structure et de morphologie des VO-NPs par la voie hydrothermale

Dans le mécanisme de croissance des oxydes métalliques nanostructurés, la variation du pH a des effets remarquables sur la modification et l'amélioration des structures et des morphologies des nanoparticules synthétisées [18], [19]. D'autres études montrent que la concentration de la solution de NaOH influence la modification de la taille et la forme des nanocristaux de VO₂ (M), lorsque le pH = 10, les tailles de ces nanocristaux allant de 20 à 50 nanomètres provoquée par l'augmentation de leur taux de nucléation [19].

Le Tableau III-1 montre l'effet du pH sur la modification de la structure et de la taille des VO-NPs et leurs nanocomposites synthétisées par la voie hydrothermale. Dans le cas des VO-NPs, la formation d'une phase mixte, constituant deux phases métastables, le monoclinique VO₂ (B) et le tétragonal VO₂ (A) est produite à des pH inférieurs à 5. Le tétragonal VO₂ (A) est une phase métastable et sa structure est constituée d'un cadre tridimensionnel d'octaèdres VO₆ [20]. Le VO₂ (A) a également reçu récemment une attention considérable pour ses propriétés électrochimiques favorables et son application prometteuse dans les batteries lithium-ion [17,20].

Par la suite, pour le pH = 5, la phase correspond au monoclinique métastable VO₂ (B), considérée comme une structure de couches dans laquelle les octaédriques (VO₆) déformés partagent les coins et les arêtes. D'autres chercheurs montrent que les morphologies habituelles de la phase métastable de VO₂ (B) sont les nanotiges et les nanoceintures [21]. Le VO₂ (B) a reçu une attention particulière ces derniers temps en raison de sa structure typiquement stratifiée et de ses propriétés prometteuses à l'échelle nanométrique. C'est un matériau attrayant pour diverses applications en particulier comme matériau d'électrode pour les batteries au lithium [6,7].

La phase des nanofacettes de VO₂ (B), transformée par la suite en paramontroseite VO₂ (P) à pH = 7. Et finalement, la transformation du VO₂ (B) en VO₂ (H₂O)_{0,5} pourrait se produire à pH = 9. Des études montrent que l'oxyde de vanadium hydraté, VO₂ (H₂O)_{0,5}, a été préparé en une seule

CHAPITRE III: Etudes des propriétés structurales et morphologies de rGO, VO-NPs et de rGO/VO-NPs nanocomposites

phase à partir de la réaction hydrothermale de VCl_4 et de $NaOH$ à $200\text{ }^\circ C$ [22]. La phase métastable de $VO_2 (H_2O)_{0,5}$ a été synthétisée par traitement hydrothermal de NH_4VO_3 et N_2H_4 à $170\text{ }^\circ C$ pendant 15 jours [23]. Nombreuses méthodes ont été développées pour élaborer le $VO_2 (H_2O)_{0,5}$ nanostructuré [9]. Au meilleur de notre connaissance, c'est le premier rapport de préparation de nanoparticules de $VO_2 (H_2O)_{0,5}$ utilisant l'hydrate hydrazine comme agent réducteur.

Tableau III-1: Conditions de synthèse, phases cristallines et tailles des films des VO-NPs et de rGO/VO-NPs nanocomposites obtenus.

VO-NP-s							
H_2SO_4 (ml)	$N_2H_4 \cdot 2H_2O$ (ml)	T ($^\circ C$)	NaOH	PH	Conditions de réaction	Taille (nm)	Produits
1.5	0.25	60	0,1g/5 ml	2	230 $^\circ C$ 48 heures	72	$VO_2 (A) + VO_2 (B)$
1.5	0.25	60	0,2g/5 ml	3	230 $^\circ C$ 48 heures	65	$VO_2 (A) + VO_2 (B)$
1.5	0.25	60	0,25g/5 ml	4	230 $^\circ C$ 48 heures	52	$VO_2 (A) + VO_2 (B)$
1.5	0.25	60	0,3g/5 ml	5	220 $^\circ C$ 48 heures	38	$VO_2 (B)$
1.5	0.25	60	0,6g/5 ml	7	230 $^\circ C$ 48 heures	68	$VO_2 (P)$
1.5	0.25	60	0,8g/5 ml	9	230 $^\circ C$ 48 heures	78	$VO_2 (H_2O)_{0,5}$

rGO/VO-NPs								
H_2SO_4 (ml)	$N_2H_4 \cdot 2H_2O$ (ml)	T ($^\circ C$)	NaOH	PH	Conditions de réaction	Taille(nm)	rGO/VONPs	Produits
1.5	0.25	60	0,1g/5 ml	2	230 $^\circ C$ 48 heures	76	0.5:1	rGO/ $VO_2 (A) + VO_2 (B)$
1.5	0.25	60	0,2g/5 ml	3	230 $^\circ C$ 48 heures	77	0.5:1	rGO/ $VO_2 (A) + VO_2 (B)$
1.5	0.25	60	0,25g/5 ml	4	230 $^\circ C$ 48 heures	75	0.5:1	rGO/ $VO_2 (A) + VO_2 (B)$
1.5	0.25	60	0,3g/5 ml	5	230 $^\circ C$ 48 heures	56	0.5:1	rGO/ $VO_2 (B)$
1.5	0.25	60	0,6g/5 ml	7	230 $^\circ C$ 48 heures	66	0.5:1	rGO/ $VO_2 (B)$
1.5	0.25	60	0,8g/5 ml	9	230 $^\circ C$ 48 heures	74	0.5:1	rGO/ $VO_2 (H_2O)_{0,5}$

Tous les échantillons ont été synthétisés par voie hydrothermale avec 0,9 g de V_2O_5 et 20 ml d'eau désionisée [11]

Dans le cas des nanocomposites rGO/VO-NPs à différents pH (2 \rightarrow 9), les structures obtenues sont compatibles avec celles de VO-NPs, par contre les morphologies sont différentes. Dans notre travail, nous avons remarqué que l'introduction des nanofeuillets de rGO permet de changer la morphologie des VO-NPs dans le nanocomposites. Lorsque le pH = 5, une favorisation de rGO dans le nanocomposites a été détectée par les techniques de DRX, MET et MEB. Ceci confirme la forte interaction entre ces deux composants à cette concentration de NaOH, ce qui conduit à une excellente fonctionnalisation et exfoliation des nanofeuillets de graphène réduit. En effet, l'introduction des nanofeuillets de rGO entraîne une modification de la morphologie et l'amélioration de la stœchiométrie et la cristallinité des VO-NPs dans le nanocomposite. Pour le pH = 7, la phase correspondant à des nanoparticules de $VO_2 (P)$ a été transformée en $VO_2 (B)$ après l'introduction de rGO, confirmant que l'oxyde de graphène réduit influence sur la modification de structure et de morphologie des VO-NPs dans le nanocomposite.

✱ Calcul de la taille des cristallites

La taille moyenne des cristallites des VO-NPs synthétisées a été calculée en utilisant la formule de Scherrer [24]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq III.1}$$

Avec:

d: La taille moyenne des cristallites.

K: Le Facteur de forme sans dimension.

β : La largeur à mi-hauteur (FWHM).

θ : L'angle de diffraction en degrés.

λ : La longueur d'onde de la source de rayons X (0.1541 nm).

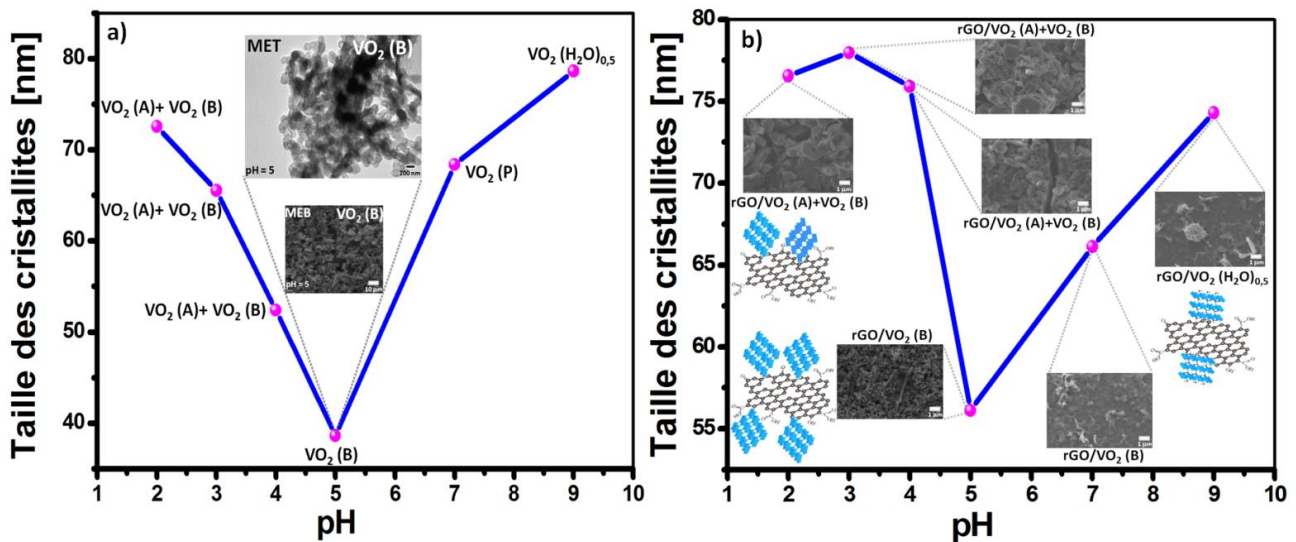


Figure III-19: La taille des cristallites en fonction de pH; (a) VO-NPs et (b) rGO/VO-NPs [11]

La Figure III-19, présente la variation de la taille des cristallites en fonction de pH pour les VO-NPs et les nanocomposites rGO/VO-NPs, respectivement. Dans la Figure III-19.a, on observe pour les VO-NPs que la taille diminue dans le domaine d'acidité avec une augmentation du pH de 2 → 3 → 4 → 5, respectivement. La Figure III-19.b, montre que la taille des cristallites pour les rGO/VO-NPs augmente lorsque le pH varie entre 2 et 3, puis diminue lorsque la valeur du pH passe de 3 à 4, s'accompagnant d'une modification de la morphologie. Pour le pH = 5, la taille des cristallites prend une valeur minimale à 38 nm et 56 nm pour les VO-NPs et les nanocomposites rGO/VO-NPs, respectivement. La modification de la morphologie des VO-NPs à pH = 5 (nanofacettes à nanotiges) après l'introduction des feuilles de graphène réduit peut être expliquée par la forte interaction entre ces deux composants à cette concentration de NaOH, produite par la suite une variation de taille et de morphologie des films analysés. Lorsque le pH entre 7 et 9

(domaine basique), nous observons que la taille augmente fortement, qui conduit à une modification importante de morphologie et de structure des VO-NPs. Ce qui résulte par la suite, d'une meilleure amélioration des propriétés optoélectroniques de leurs nanocomposites.

*** Dépendance vis-à-vis des réactifs.**

Il convient de noter que l'hydrazine était nécessaire pour la formation des VO-NPs. Lorsque la solution de NaOH a été utilisée uniquement pour la formation des VO-NPs sans hydrazine, les nanostructures des oxydes de vanadium ne sont pas efficacement formées durant la croissance. Nous soupçonnons que l'hydrazine joue un rôle important en tant que ligand coordonnant ou agent réducteur aidant à la formation des VO-NPs. L'hydrazine a été décrite comme un agent dirigeant la structure de dioxyde de vanadium VO₂ hydraté dans la littérature antérieure [25]. Un agent réducteur (excès d'acide oxalique) a également été utilisé dans les rapports récents sur la synthèse hydrothermale de VO₂ (M) en utilisant V₂O₅, ce qui suggère un rôle potentiel des agents réducteurs [23,26].

II.2 Effet du temps

II.2.1 Contrôle de la structure et de la morphologie des VO-NPs par voie micro-ondes SRC

Le Tableau III-2 montre l'effet du temps sur la structure des VO-NPs synthétisées par la voie micro-ondes SRC.

Tableau III-2: Différentes phases et tailles des VO-NPs synthétisées à différents temps.

V ₂ O ₅ ; H ₂ O	N ₂ H ₄ ·2H ₂ O(ml)	Temps (min)	NaOH	Conditions de réaction	PH	Taille (nm)	Produits
0,9 g; 20 ml	0.25	30	0,3g/5 ml	180 °C 100 bar	5	-	Amorphe
0,9 g; 20 ml	0.25	60	0,3g/5 ml	180 °C 100 bar	5	-	Amorphe
0,9 g; 20 ml	0.25	90	0,3g/5 ml	180 °C 100 bar	5	26	VO ₂ (R)
VO₂ (B) + V₆O₁₃							
V ₂ O ₅ ; H ₂ O; C ₂ H ₆ O	N ₂ H ₄ ·2H ₂ O(ml)	Temps (min)		Conditions de réaction		Taille (nm)	Produits
3 g; 10 ml; 15 ml	0.25	30		180 °C 100 bar		-	Amorphe
3 g; 10 ml; 15 ml	0.25	60		180 °C 100 bar		56	VO ₂ (B) + V ₆ O ₁₃

L'évolution de la structure et de la taille des VO-NPs, synthétisées pendant 30, 60 et 90 minutes est illustrée dans ce Tableau, La formation d'une phase cristallisée de VO₂ (R) tétragonal est produite à 90 minutes. Tandis que, les échantillons préparés à 30 et 60 minutes n'ont pas été formés durant la croissance montrant des phases amorphes. La formation de VO₂ (R) a été favorisée par une quantité appropriée de l'hydrazine, nous avons obtenu des nanotiges de VO₂ (R) orientées à

une température relativement plus basse et dans un temps très court. Le VO₂ (R) est considéré comme étant le plus stable parmi les autres dioxyde de vanadium avec une structure rutil, où chaque ion vanadium (V⁴⁺) est situé au centre d'un octaèdre oxygène.

Il n'y a pas de rapport concernant la formation des nanoparticules de VO₂ (R) synthétisées par voie micro-ondes SRC au meilleur de nos connaissances. Tandis que, une étude [27] a rapporté la formation de VO₂ (R) au-dessus de 350 °C dans le système V₂O₃-V₂O₅-H₂O par voie hydrothermale. Une autre étude [23] a mentionnée la formation de VO₂ (R) à 220 °C par voie hydrothermale à long terme (15 jours) par la réduction de NH₄VO₃ par N₂H₄. D'autres chercheurs ont publiés leurs travaux sur la fabrication assistée par tungstène de la poudre de VO₂ (R) par voie hydrothermale utilisant le V₂O₅ et H₂C₂O₄ à une température de 240 °C pendant 7 jours [28]. Le contrôle de la morphologie de VO₂ (R) pendant le processus de croissance n'est pas réussi jusqu'à maintenant. Les tentatives faites pour synthétiser des VO₂ (R) à l'échelle nanométrique ont donné des nanotiges polycristallins en recuisant les précurseurs de VO₂ nanotiges hydratés [29] et les monocristaux de VO₂ (R) nanofils par transport vapeur avec un choix soigneux du substrat [30]. Récemment, l'utilisation des conditions de croissance spéciales permettent de synthétiser des nanotiges de VO₂ (R) monocristallins dans le système V₂O₅-H₂C₂O₄-H₂O par voie hydrothermale dans un temps relativement plus court et à une température plus basse [17].

Pour les nanoparticules synthétisées par voie micro-ondes SRC pendant 30 et 60 minutes, présentent une phase cristallisée constituant le VO₂ (B) et le V₆O₁₃ à 60 minutes et l'autre phase reste amorphe. Le V₆O₁₃ est parmi les oxydes de vanadium à valence mixte avec des états d'oxydation entre V⁴⁺ - V⁵⁺ ayant un caractère métallique à des températures supérieures à ~ 123°C [31]. La structure cristalline de V₆O₁₃ est formée par des couches simples et doubles alternées d'octaèdres VO₆ [32-34]. Ces oxydes de valence mixte sont également d'un grand intérêt pour le stockage de haute énergie et les applications électrochromiques [34], [35].

La taille moyenne des cristallites de VO₂ (R) et VO₂ (B) + V₆O₁₃, synthétisées à différents temps par voie micro-ondes SRC est estimée de 26 et 56 nm [24], respectivement. Ces résultats confirment que le temps est un facteur important afin de contrôler la morphologie et la structure des VO-NPs. Dans notre travail, nous avons synthétisé pour la première fois des nanotiges orientées de VO₂ (R) dans des conditions extraordinaires; un temps relativement plus court et à une température plus basse. (90 minutes, 180 °C) par voie micro-ondes SRC.

Cependant, une étude a montré que la quantité d'éthanol joue un rôle important dans la synthèse des VO-NPs avec différentes valences [36]. A des faibles concentrations d'éthanol (0,2 ml), les VO-NPs ayant de valence entre +4 et +5 tel que le V₃O₇.H₂O. Au contraire, lorsque la quantité d'éthanol est d'environ 10 ml, on obtient des VO-NPs ayant de valence +2 et +3 comme le

V₂O₃. Dans nos expériences, nous avons utilisé un excès d'éthanol (15 ml) avec NaOH pour synthétiser un mélange constitué du VO₂ (B) et du V₆O₁₃ ayant des états de valences +4 et entre +4 et +5, respectivement.

II.3 Effet de la température du recuit

II.3.1 Contrôle de la structure et de la morphologie des VO-NPs par les deux voies d'élaborations

Le Tableau III-3 montre l'effet de traitement thermique à différentes températures pendant 3 heures sur la modification de la taille et la structure des oxydes de vanadium synthétisées par la voie hydrothermale et micro-ondes SRC, respectivement.

Concernant les oxydes de vanadium nanostructurés synthétisés par voie hydrothermale, le Tableau III-3 révèle que la même structure de monoclinique VO₂ (B) synthétisé par voie hydrothermale a été obtenue accompagnant d'un changement de morphologie et de taille après le traitement thermique à 200 °C.

Tableau III-3: Différentes phases et tailles des VO-NPs synthétisées par les deux voies d'élaborations après le traitement thermique pendant trois heures.

VO ₂ (B)					Hydrothermale
PH	Température (°C)	Taille (nm)	Produits		
5	0	38	VO ₂ (B)		
5	200	75	VO ₂ (B)		
5	300	56	VO ₂ (B) + V ₂ O ₅		
5	400	66	V ₂ O ₅ + V ₃ O ₇		
5	500	74	V ₃ O ₇		
VO ₂ (R)					Micro-ondes SRC
V ₂ O ₅ ; H ₂ O	Temps (min)	Température (°C)	Taille (nm)	Produits	
0,9 g; 20 ml	90	0	26	VO ₂ (R)	
0,9 g; 20 ml	90	200	72	VO ₂ (R)	
0,9 g; 20 ml	90	300	120	V ₂ O ₅	
0,9 g; 20 ml	90	400	136	V ₂ O ₅	
0,9 g; 20 ml	90	500	50	V ₂ O ₅	
V ₂ O ₅ ; H ₂ O; C ₂ H ₆ O	Temps (min)	Température (°C)	Taille (nm)	Produits	
3 g; 10 ml; 15 ml	60	0	56	VO ₂ (B) + V ₆ O ₁₃	
3 g; 10 ml; 15 ml	60	300	72	VO ₂ (B) + V ₆ O ₁₃	
3 g; 10 ml; 15 ml	60	400	60	VO ₂ (B) + V ₆ O ₁₃	
3 g; 10 ml; 15 ml	60	500	48	VO ₂ (B)	

Tous les échantillons ont été synthétisés par voie hydrothermale avec 0,9 g de V₂O₅ et 20 ml d'eau désionisée

Avec l'augmentation de la température du recuit (300 °C), la structure semble être à une phase mixte de VO₂ (B) + V₂O₅, transformée par la suite en V₂O₅ + V₃O₇ à 400 °C. Et finalement,

la transformation en tétragonal V_3O_7 pourrait se produire à 500 °C. Le V_3O_7 est parmi les oxydes de vanadium à valence mixte avec des états d'oxydation entre V^{4+} - V^{5+} avec une structure cristalline complexe formée par des couches de polyèdres VO_5 et VO_6 partageant des arêtes et des coins [31,37].

Dans le cas des VO-NPs synthétisées par voie micro-ondes SRC, la température du recuit provoque un changement sur la taille, la forme et la structure pour les VO-NPs. Pour les films préparés à 90 minutes, la même structure de monoclinique VO_2 (R) (nanotiges) a été obtenue s'accompagnant d'un changement de la phase et de la taille après le traitement thermique à 200 °C. Par la suite, une oxydation en orthorhombique V_2O_5 (nanosphères) est produite de 300 °C à 500 °C. Les films préparés à 60 minutes montrent la présence d'une phase mixte constituée le VO_2 (B) et le V_6O_{13} , lorsque la température du recuit est comprise entre 0°C et 400 °C. Par la suite, cette phase mixte va transformer en nanotiges de VO_2 (B) à 500 °C.

En utilisant la formule de Scherrer, pour calculer la taille moyenne des cristallites des VO-NPs synthétisées, par les deux voies d'élaborations, à différentes températures (Tableau III-3).

La Figure III-20 présente la variation de la taille des cristallites, des VO-NPs synthétisées par les deux méthodes de synthèse, en fonction de la température du recuit. Nous avons observé dans la Figure III-20.a, que la taille des cristallites de VO_2 (B) augmente de 38 nm à 75 nm après le traitement thermique à 200 °C. Entre 200 °C et 300°C, une diminution de la taille a été observée allant jusqu'à 56 nm accompagné d'une modification de la structure et la morphologie. Par la suite, une augmentation de la taille a été observée jusqu'à 74 nm à 500 °C.

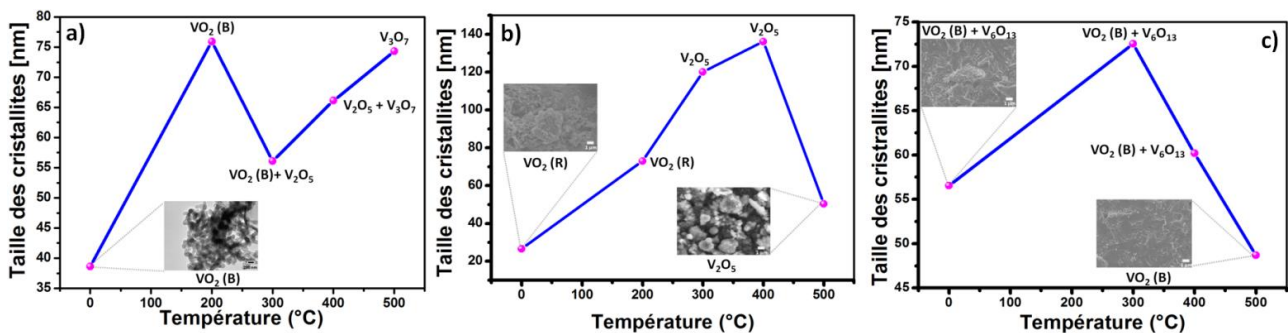


Figure III-20: La taille des cristallites en fonction de la température du recuit des VO-NPs synthétisées: (a) par voie hydrothermale à pH = 5 (VO_2 (B)), (b) et (c) synthétisées par voie micro-ondes SRC à 90 (VO_2 (R)) et 60 minutes (VO_2 (B)+ V_6O_{13}), respectivement

Dans la Figure III-20.b, on observe que la taille des cristallites de VO_2 (R) augmente de 26 à 72 nm après le recuit à 200 °C. Entre 200 et 400 °C, une augmentation progressive de la taille a été observée allant jusqu'à 136 nm accompagnée d'une modification de la structure et de la morphologie. Par la suite, une diminution de la taille a été observée jusqu'à 50 nm à 500 °C. Pour les VO-NPs synthétisées par voie micro-ondes SRC à 60 minutes, nous avons observé que la taille des cristallites de la phase mixte VO_2 (B) + V_6O_{13} augmente de 56 nm à 72 nm après le traitement

thermique à 300 °C (Figure III-20 c). Entre 300 °C et 500°C, une diminution de la taille a été observée allant jusqu'à 48 nm.

Conclusion

Ce troisième chapitre a été consacré à la description des propriétés structurales et morphologies des VO-NPs et leurs nanocomposites synthétisées par les deux voies de synthèse. La première partie de ce chapitre a été dédiée à la présentation des caractéristiques structurales et morphologies des VO-NPs ainsi qu'à la possibilité de modifier leurs propriétés par le dopage avec l'oxyde de graphène réduit. Le but de ce travail était d'élaborer des nanocomposites à base des oxydes de vanadium afin de produire des nano-hybrides ayant des propriétés optoélectroniques remarquables et intéressantes. De toute façon, quelle que soit la méthode de synthèse utilisée, hydrothermale ou micro-ondes SRC, la taille et la morphologie des nanoparticules des oxydes de vanadium et leurs nanocomposites sont sujettes à l'influence de divers paramètres dont le dopage, le pH, le temps de maintien et la température du recuit. En effet, dans la deuxième partie de ce troisième chapitre, nous avons étudié et discuter l'effet des paramètres opératoires sur la formation des VO-NPs, ainsi sur la modification de la taille et la morphologie des nanoparticules synthétisées par les deux voies de synthèse.

Après le contrôle de la synthèse des films des VO-NPs et leurs nanocomposites avec une stoechiométrie spécifique et l'identification des paramètres intervenant lors du processus d'oxydation / réduction des VO-NPs, il serait souhaitable d'identifier précisément l'influence de ces paramètres sur l'amélioration des propriétés optoélectroniques des films synthétisés par les deux méthodes d'élaboration. Ceci va nous permettre de mieux comprendre les changements des propriétés optoélectroniques associés aux ces paramètres.

Références

- [1] M. Khenfouch, U. Buttner, M. Baïtoul, and M. Maaza, "Synthesis and characterization of mass produced hiRRgh quality few layered graphene sheets via a chemical method," *Graphene*, 2014.
- [2] Y. Zhan, F. Meng, Y. Lei, R. Zhao, J. Zhong, and X. Liu, "One-pot solvothermal synthesis of sandwich-like graphene nanosheets/Fe₃O₄ hybrid material and its microwave electromagnetic properties," *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 11, pp. 1737–1740, 2011.
- [3] M. A. Aldosari, A. A. Othman, and E. H. Alsharaeh, "Synthesis and characterization of the in situ bulk polymerization of PMMA containing graphene sheets using microwave irradiation," *Molecules*, vol. 18, no. 3, pp. 3152–3167, 2013.
- [4] I. Derkaoui, M. Khenfouch, I. Elmokri, S.J. Moloi, B.M. Mothudi, M.S. Dhlamini, M. Maaza, I. Zorkani, and A. Jorio, "Experimental investigation of the effect of graphene nanosheets on the optical-electrical properties of vanadium oxide nanocomposites," *Graphene*, vol. 5, no. 1, p. 14, 2016.
- [5] I. Derkaoui, M. Khenfouch, I. Elmokri, B.M. Mothudi, M.S. Dhlamini, S.J. Moloi, A. Jorio, I. Zorkani, and M. Maaza, "The effect of graphene layers on the growth of vanadium oxide nanostructures: Structural, morphological and optical investigations and mechanisms revelation," *J. Adv. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 276–282, 2017.
- [6] H. Li, P. He, Y. Wang, E. Hosono, and H. Zhou, "High-surface vanadium oxides with large capacities for lithium-ion batteries: from hydrated aerogel to nanocrystalline VO₂ (B), V₆O₁₃ and V₂O₅," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 29, pp. 10999–11009, 2011.
- [7] N. Ganganagappa and A. Siddaramanna, "One step synthesis of monoclinic VO₂ (B) bundles of nanorods: Cathode for Li ion battery," *Mater. Charact.*, vol. 68, pp. 58–62, 2012.
- [8] Y. Oka, T. Yao, and N. Yamamoto, "Powder X-ray crystal structure of VO₂ (A)," *J. Solid State Chem.*, vol. 86, no. 1, pp. 116–124, 1990.
- [9] L. Soltane, F. Sediri, and N. Gharbi, "Hydrothermal synthesis of mesoporous VO₂·½(H₂O) nanosheets and study of their electrical properties," *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 7, pp. 1615–1620, 2012.
- [10] H. Liu and W. Yang, "Ultralong single crystalline V₂O₅ nanowire/graphene composite fabricated by a facile green approach and its lithium storage behavior," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, pp. 4000–4008, 2011.
- [11] I. Derkaoui, M. Khenfouch, B. M. Mothudi, A. Jorio, I. Zorkani, and M. Maaza, "PH effect on the optoelectronic properties of graphene vanadium oxides nanocomposites," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 23, pp. 17710–17718, 2017.
- [12] I. Derkaoui, M. Khenfouch, B.M. Mothudi, M. Maaza, I. Zorkani, A. Jorio, "Microwave assisted growth of nanorods vanadium dioxide VO₂ (R): structural and electrical properties," *IOP journal of Physics : conference series* 984 012006, 2018.
- [13] J. C. Parker, U. W. Geiser, D. J. Lam, Y. Xu, and W. Y. Ching, "Optical Properties of the Vanadium Oxides VO₂ and V₂O₅," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 11, pp. 3206–3208, 1990.
- [14] N. Muralidharan, C.N. Brock, A.P. Cohn, D. Schauben, R.E. Carter, L. Oakes, D.G. Walker, and C.L. Pint, "Tunable Mechanochemistry of Lithium Battery Electrodes," *ACS Nano*, vol. 11, no. 6, pp. 6243–6251, 2017.
- [15] F. Ureña-Begara, A. Crunteanu, and J.-P. Raskin, "Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 403, pp. 717–727, 2017.
- [16] N. A. Chernova, M. Roppolo, A. C. Dillon, and M. S. Whittingham, "Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 17, pp. 2526–2552, 2009.
- [17] S. Ji, Y. Zhao, F. Zhang, and P. Jin, "Direct formation of single crystal VO₂ (R) nanorods by one-step hydrothermal treatment," *J. Cryst. Growth*, vol. 312, no. 2, pp. 282–286, 2010.
- [18] J.-H. Son, J. Wei, D. Cobden, G. Cao, and Y. Xia, "Hydrothermal synthesis of monoclinic VO₂ micro- and nanocrystals in one step and their use in fabricating inverse opals," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 10, pp. 3043–3050, 2010.
- [19] B. Gates and Y. Xia, "Photonic crystals that can be addressed with an external magnetic field," *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 21, pp. 1605–1608, 2001.
- [20] L. Dai, Y. Gao, C. Cao, Z. Chen, H. Luo, M. Kanehira, J. Jin, and Y. Liu, "VO₂ (A) nanostructures with controllable feature sizes and giant aspect ratios: one-step hydrothermal synthesis and lithium-ion battery performance," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 12, pp. 5265–5270, 2012.
- [21] Y. Wang, Y. Wang, J. Zhu, W. Yang, T. Wen, M. Pravica, Z. Liu, M. Hou, Y. Fei, L. Kang, and Z. Lin, "Reversible switching between pressure-induced amorphization and thermal-driven recrystallization in VO₂ (B) nanosheets," *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 12214, 2016.
- [22] D. Hagrman, J. Zubietta, C. J. Warren, L. M. Meyer, M. M. J. Treacy, and R. C. Haushalter, "A new polymorph of VO₂ prepared by soft chemical methods," *J. Solid State Chem.*, vol. 138, no. 1, pp. 178–182, 1998.
- [23] Z. Gui, R. Fan, X. H. Chen, and Y. C. Wu, "A new metastable phase of needle-like nanocrystalline VO₂·H₂O and phase transformation," *J. Solid State Chem.*, vol. 157, no. 2, pp. 250–254, 2001.

- [24] R. Huang, Y. Shen, L. Zhao, and M. Yan, "Effect of hydrothermal temperature on structure and photochromic properties of WO_3 powder," *Adv. Powder Technol.*, vol. 23, no. 2, pp. 211–214, 2012.
- [25] A. C. Santulli *et al.*, "Synthesis and characterization of V_2O_3 nanorods," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 19, pp. 3718–3726, 2009.
- [26] S. Ji, Y. Zhao, F. Zhang, and P. Jin, "Synthesis and phase transition behavior of w-doped VO_2 (A) nanorods," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 118, no. 1382, pp. 867–871, 2010.
- [27] F. Théobald, "Étude hydrothermale du système VO_2 - $\text{VO}_2 \cdot 5\text{-H}_2\text{O}$," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 53, no.1, pp. 55-71, 1977.
- [28] C. Cao, Y. Gao, and H. Luo, "Pure single-crystal rutile vanadium dioxide powders: synthesis, mechanism and phase-transformation property," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 48, pp. 18810–18814, 2008.
- [29] Z. Gui, R. Fan, W. Mo, X. Chen, L. Yang, S. Zhang, and W. Fan, "Precursor morphology controlled formation of rutile VO_2 nanorods and their self-assembled structure," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 12, pp. 5053–5056, 2002.
- [30] B. S. Guiton, Q. Gu, A. L. Prieto, M. S. Gudixsen, and H. Park, "Single-crystalline vanadium dioxide nanowires with rectangular cross sections," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 2, pp. 498–499, 2005..
- [31] N. Bahlawane and D. Lenoble, "Vanadium oxide compounds: structure, properties, and growth from the gas phase," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 20, no. 7-8–9, pp. 299–311, 2014.
- [32] K. Kawashima, Y. Ueda, K. Kosuge, and S. Kachi, "Crystal growth and some electric properties of V_6O_{13} ," *J. Cryst. Growth*, vol. 26, no. 2, pp. 321–322, 1974.
- [33] K.-A. Wilhelmi, K. Waltersson, and L. Kihlberg, "A refinement of the crystal structure of V_6O_{13} ," *Acta Chem. Scand*, vol. 25, no. 7, p. 2675, 1971.
- [34] N. A. Chernova, M. Roppolo, A. C. Dillon, and M. S. Whittingham, "Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 17, pp. 2526–2552, 2009.
- [35] H. Björk, S. Lidin, T. Gustafsson, and J. O. Thomas, "Superlattice formation in the lithiated vanadium oxide phases $\text{Li}_{0.67}\text{V}_6\text{O}_{13}$ and $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 57, no. 6, pp. 759–765, 2001.
- [36] R. Berenguer, M. O. Guerrero-Pérez, I. Guzmán, J. Rodríguez-Mirasol, and T. Cordero, "Synthesis of Vanadium Oxide Nanofibers with Variable Crystallinity and $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ Ratios," *ACS Omega*, vol. 2, no. 11, pp. 7739–7745, 2017.
- [37] C. Zhang, J. Cheng, J. Zhang, and X. Yang, "Simple and facile synthesis W-doped VO_2 (M) powder based on hydrothermal Pathway," *Int. J. Electrochem*, vol. 10, pp. 6014–6019, 2015.

Chapitre IV: Etudes des propriétés vibrationnelles et optoélectroniques des nanocomposites à base des oxydes de vanadium

Introduction

Ce chapitre est composé de trois parties. Dans la première partie, nous étudions les propriétés vibrationnelles des films des VO-NPs, nous détaillerons ainsi l'influence de pH et l'introduction des nanofeuillets de rGO sur la modification des propriétés vibrationnelles des nanocomposites. Pour ce faire, nous utilisons dans cette partie, deux techniques, la spectroscopie infrarouge et Raman pour étudier les propriétés vibrationnelles de nos échantillons. Nos résultats obtenus par ces deux techniques confirment la formation des nanocomposites constituant des nanofeuilles de rGO décorées par des VO-NPs.

La deuxième partie de ce chapitre concerne l'étude des propriétés optiques des films des VO-NPs et leurs nanocomposites. Les analyses par absorption optique UV-Vis, indiquent que l'introduction des nanofeuilles de rGO contribue à l'amélioration des propriétés optiques de VO-NPs dans le nanocomposite. De plus, la concentration de NaOH a un effet important sur la stœchiométrie et la cristallinité des VO-NP dans le nanocomposite qui ont une influence sur les propriétés optiques. La bande interdite et la réflectance optique ont diminué après l'introduction de rGO confirmant un changement remarquable sur le comportement des propriétés optiques des VO-NPs.

La troisième partie de ce chapitre est consacré à l'étude en différents paramètres des propriétés électriques des films à base des oxydes de vanadium et leurs nanocomposites. À l'aide des caractéristiques électriques courant-tension (I-V), l'accroissement des sollicitations extérieures tels que le pH, le temps et encore la température du recuit, réduit l'occupation des états de défauts qui provoque l'augmentation de nombre de porteurs de charge disponibles pour la conduction, ce qui est traduit par une amélioration de la mobilité des porteurs de charge dans les VO-NPs et leurs nanocomposites.

Un des objectifs de nos recherches dans le cadre de cette thèse est de calculer les conductivités et les résistivités par la méthode des quatre pointes. L'activation et la modification de la transition de phase des films synthétisés, peuvent contribuer aux sollicitations extérieures, dans ce but, nous avons identifié les états isolants et métalliques des VO-NPs et leurs nanocomposites synthétisées par les deux méthodes de synthèse.

I Etude des propriétés vibrationnelles de rGO, VO-NPs et rGO/VO-NPs par spectroscopie infrarouge et diffusion Raman

I.1 Analyse des propriétés vibrationnelles de l'oxyde de graphène réduit

I.1.1 Etude du spectre de rGO par les spectroscopies IR-FT et Raman

La Figure IV-1 ci-dessous qui présente les spectres infrarouges et Raman d'oxyde de graphène réduit, nous permet de connaître les différents modes de vibration possibles pour le rGO. Le spectre d'absorption infrarouge (Figure IV.1 (a)) obtenu à partir du film de rGO, présente deux pics; le premier pic est situé autour de 1630 cm^{-1} et attribué aux vibrations C=C et le deuxième pic est situé à 1770 cm^{-1} et lié à vibration d'étirement C=O des groupes carboxyles et carbonyles [1].

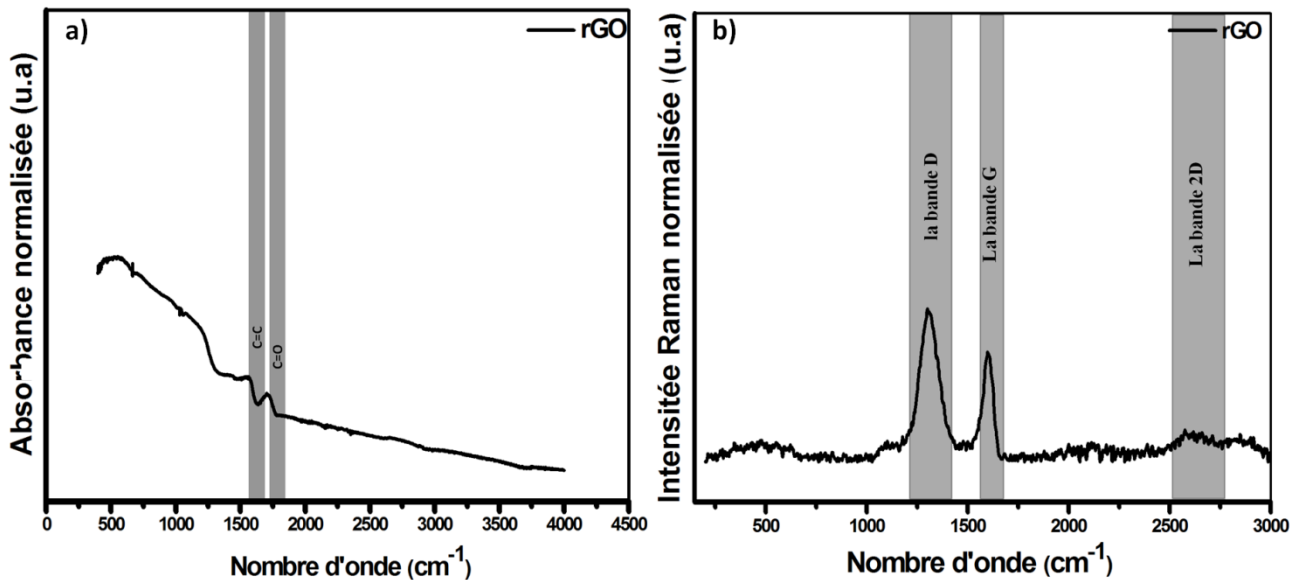


Figure IV-1: (a) Spectre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier pour le film de rGO et (b) Spectres Raman dans le domaine des basses et hautes fréquences pour le film de rGO [2]

Le spectre du rGO présente quelques similarités avec le spectre du GO après la réduction chimique de ce dernier [3-5]. Les pics relatifs aux vibrations des liaisons oxygénées subissent des transformations notables. Cependant, les pics de GO situés dans la gamme $[3000-3400\text{ cm}^{-1}]$ se sont fortement atténués, et les autres pics attribués aux vibrations C=C et C=O, respectivement, ne présentent aucun déplacement en fréquence mais s'atténuent en intensité. Ces résultats montrent que la réduction du GO par l'hydrazine a été efficace.

La Figure IV-1.b montre le spectre Raman du film de rGO. Ce spectre montre une bande D située à 1330 cm^{-1} et une bande G à 1600 cm^{-1} . Cette bande G provient de la diffusion du premier ordre des modes E_{2g} doublement dégénérés du graphite dans le centre de la zone de Brillouin [1,6] et caractérise de tous les réseaux de carbone hybridés sp^2 . Tandis que la bande D provient des modes

A_{1g} est reliée au désordre dû à la présence de résidus graphitiques et de défauts dans l'échantillon ou à la présence de contaminations [7,8].

L'intensité de la bande D est liée à la taille des domaines sp^2 dans le plan du graphène. L'augmentation de l'intensité de la bande D indique la formation de plus de domaines sp^3 . Le rapport d'intensité relative des deux pics (I_D / I_G) est une mesure du degré de désordre et est inversement proportionnelle à la taille moyenne des agrégats sp^2 [9]. Par conséquent, le rapport des intensités relatives (I_D / I_G) du rGO est de 1,13 a augmenté de 24% par rapport à celui du GO (0,86) [1]. Ceci suggère que plusieurs domaines de graphite ont disparu et le nombre de cluster sp^2 est diminué après le processus de réduction, prouvant une bonne efficacité de la réduction par l'hydrazine [10].

Cependant, dans le domaine des hautes fréquences une large bande 2D autour de 2600 - 2800 cm^{-1} est attribuée à des transitions de double résonance résultant en la production de deux phonons avec moments opposés. Par conséquent, cette bande est souvent référée au nombre de couches de graphène [11]. La différence entre la bande 2D et la bande D est que cette dernière est active seulement en Raman en présence de défauts, par contre la bande 2D est active même en l'absence de tout défaut [12].

I.2 Analyse des propriétés vibrationnelles de VO-NPs et rGO/VO-NPs synthétisées par voie hydrothermale

I.2.1 1.1 Etude du spectre des VO-NPs par les spectroscopies IR et Raman

a Phases mixtes des VO-NPs: VO_2 et V_4O_7

La Figure VI-2 présente les spectres infrarouge et Raman de la phase mixte ($VO_2 + V_4O_7$) synthétisée par voie hydrothermale. Généralement, les modes de vibrations des oxydes de vanadium sont identifiés dans la région en dessous de 1000 cm^{-1} . Dans la Figure IV-2.a, le spectre d'absorption infrarouge des VO-NPs présente deux pics à 617 cm^{-1} et 670 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de déformation octaédrique d'un oxygène coordonné par deux atomes de vanadium V-O-V [13], le pic à 893 cm^{-1} qui est lié aux vibrations d'élongation couplées V=O et V-O-V [14], un autre pic apparaît à 910 cm^{-1} peut être attribué aux vibrations $V^{4+}=O$, ensuite un pic fort à 1005 cm^{-1} est attribué aux vibrations $V^{5+}=O$ [14,15], le pic à 990 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'étirement du liaison V=O (des groupes vanadyl). Et enfin un pic autour de 1070 cm^{-1} est attribué aux états d'oxydation de V^{5+} à V^{4+} [14].

La Figure IV-2.b présente le spectre Raman d'une couche mince des VO-NPs déposé sur une lame de verre dans les conditions mentionnées dans le deuxième chapitre.

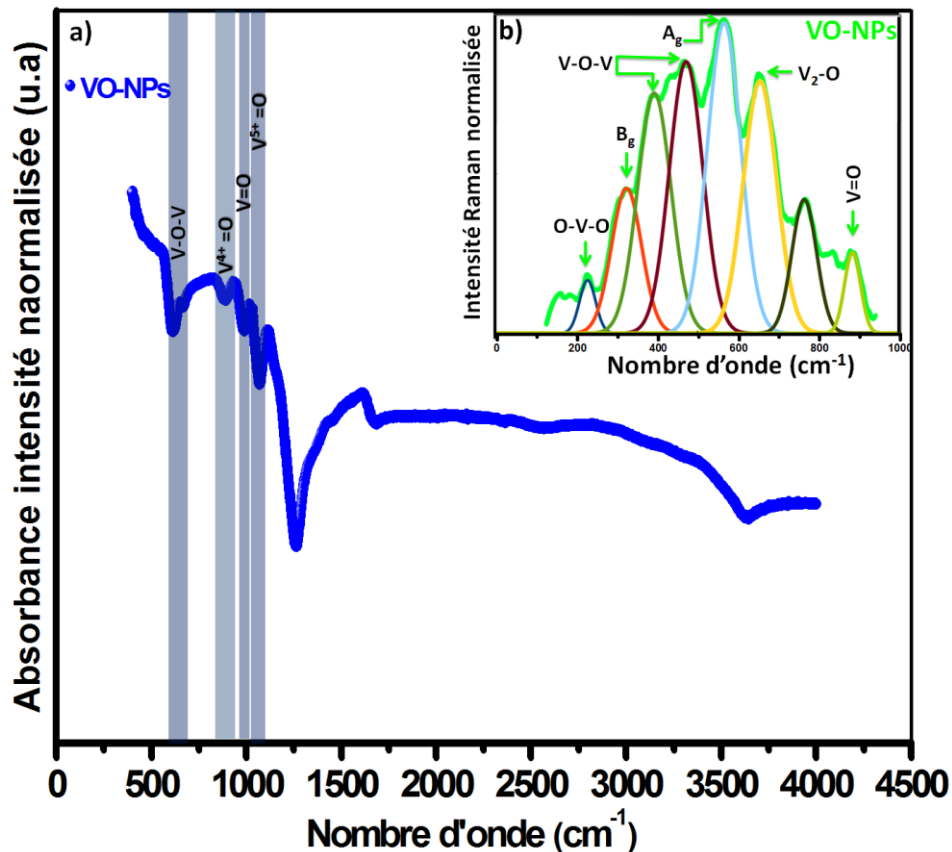


Figure IV-2: (a) Spectre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier pour le film des VO-NPs: VO₂ + V₄O₉ et (b) Spectres Raman dans le domaine des basses et hautes fréquences pour le film des VO-NPs [16]

On observe plusieurs bandes principales bien distinguées et caractéristiques des nanoparticules d'oxyde de vanadium et qui sont en cohérence avec la littérature:

- La bande située vers 982 cm⁻¹, est attribuée à la vibration d'élongation de liaison V=O [17].
- La bande observée à la fréquence 688 cm⁻¹, qui correspond au pic le plus intense, convient à l'élongation V₂-O doublement coordonné d'oxygène, qui est dû à l'oxygène partagé en commun avec deux pyramides [18,19].
- La bande à la fréquence 524 cm⁻¹, est attribuée à la vibration d'élongation V₃-O triplement coordonné d'oxygène, partagé par le bord en commun avec trois pyramides [18,19].
- Les deux bandes situées autour de 407 cm⁻¹ et 485 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de déformation d'un oxygène coordonné par deux atomes de vanadium V-O-V [17, 20,21].
- Deux autres bandes observées autour de 339 cm⁻¹ et 618 cm⁻¹ sont attribuées aux modes vibrationnels B_g et A_g, respectivement [20].
- La dernière bande observée à la fréquence 290 cm⁻¹ correspond à la vibration de déformation d'un vanadium coordonné par deux atomes d'oxygène O-V-O [17].

Par conséquent, nos résultats par spectroscopie Raman et IR prouvent la formation de nanoceintures des VO-NPs, ceci est en accord avec les résultats obtenus par DRX et MET.

b Etude en fonction de pH des spectre des VO-NPs: VO₂ (A) + VO₂ (B), VO₂ (B), VO₂ (P) et VO₂ (H₂O)_{0,5} par spectroscopie IR

L'effet du pH sur la modification des propriétés vibrationnelles est montré dans la Figure IV-3, vu que les VO-NPs sont constituées par des atomes d'oxygène et de vanadium. Alors il est raisonnable de trouver des caractéristiques similaires entre ces structures au niveau vibrationnel. Les spectres infrarouge des VO-NPs à différentes concentrations de NaOH (pH (2 → 3 → 4)) montrent la présence de plusieurs pics confirmant la formations des VO-NPs, un pic autour de 492 cm⁻¹ est attribué aux vibrations V-O-V [22]. Deux autres pics situés à 640 cm⁻¹ et 708 cm⁻¹ sont associées aux vibrations de déformation octaédrique V-O-V [14] et le pic à 1014 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation V⁵⁺=O [13,14,15].

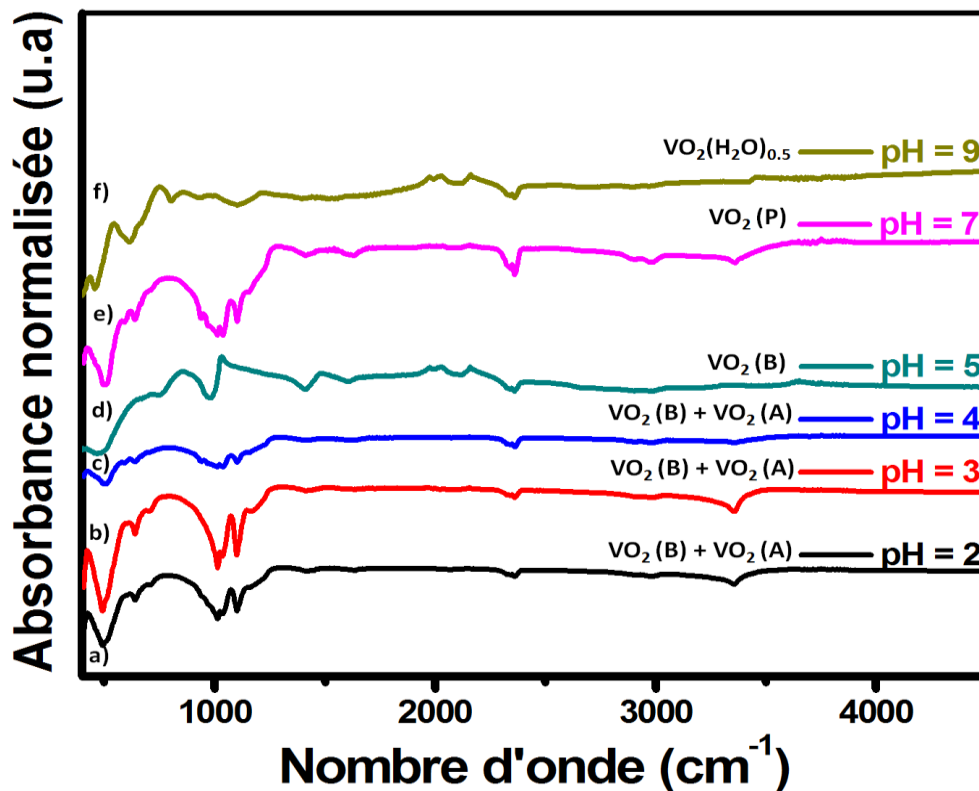


Figure IV-3: Spectre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier pour les films des VO-NPs synthétisés à différents pH

Lorsque le pH = 5 (Figure IV-3.d), le spectre montre l'apparition d'un nouveau pic situé à 979 cm⁻¹ est attribué aux vibrations V⁴⁺=O [14]. Dans la Figure IV-3.e, nous observons un changement significatif des propriétés vibrationnelles dans le domaine de basses fréquences en dessous de 1000 cm⁻¹ indiquant une transition de phase des VO-NPs. Ces résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge sont en accord avec ceux analysés par la diffraction des rayons X. La

transition de la phase de VO₂ (P) à VO₂ (H₂O)_{0.5} est produite à pH = 9 comme le montre dans la Figure IV-3.f. Ce spectre montre l'apparition des pics situés à 460 cm⁻¹ et 612 cm⁻¹, qui sont attribués aux vibrations de déformation V-O-V [14], les pics situés à 812 cm⁻¹ et 937 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations V⁴⁺=O et V⁵⁺=O, respectivement [14,15].

I.2.2 Etude du spectre de nanocomposite rGO/VO-NPs par les spectroscopies IR et Raman

a Spectres Raman et IR de nanocomposite: rGO/VO₂+H₂VO₃+V₆O₁₃

Le film de nanocomposite rGO/ VO₂+H₂VO₃+V₆O₁₃ synthétisé par voie hydrothermale à 230 °C pendant 2 jours a été étudié à l'aide des spectroscopies infrarouge et Raman (Figure IV-4). Généralement, les modes de vibration des oxydes de vanadium sont identifiés dans la région en dessous de 1000 cm⁻¹. Dans la Figure IV-4.a, le spectre d'absorption infrarouge des VO-NPs montre deux pics à 668 cm⁻¹ et 750 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations de déformation octaédrique V-O-V [22]. Un autre pic apparaît à 910 cm⁻¹ peut être attribué aux vibrations V⁴⁺=O, et un fort pic à 1005 cm⁻¹ est attribué aux vibrations V⁵⁺=O [14,15]. Cependant, les bandes autour de 998 cm⁻¹ et 1096 cm⁻¹ deviennent très intenses par rapport aux bandes précédemment observés pour les VO-NPs.

Les pics situés à 1035 cm⁻¹, 1285 cm⁻¹ et 1350 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations C-O, C=C et C=O respectivement [23,24]. Ceci peut être dû à la fonctionnalisation avec des groupes d'oxygènes fonctionnels sur la surface de rGO indiquant la ré-oxygénation des nanofeuillets de rGO après le revêtement par les VO-NPs. Cela peut conduire à la nucléation des VO-NP sur la surface des couches de graphène réduit, qui vont affecter la croissance des VO-NPs avec une morphologie semblable à des nanotiges. Le pic situé à 2940 cm⁻¹ est attribué à la vibration d'élongation CH₂, un autre pic apparaît à 3126 cm⁻¹ peut être attribué à la vibration de déformation N-H qui existe dans le rGO après la réduction et le pic relatif à la vibration d'élongation OH est localisé à 3360 cm⁻¹. Les pics situés dans la gamme de 200 à 1100 cm⁻¹ deviennent plus intenses et prouvent une modification structurale résultée par l'effet d'oxyde de graphène réduit donnant par la suite un nanocomposite qui contient des VO-NPs sous forme de nanotiges.

La Figure IV-4.b présente le spectre Raman d'une couche mince de rGO/VO₂+H₂VO₃+V₆O₁₃ déposé sur une lame de verre dans les conditions mentionnées dans le deuxième chapitre. Au-dessous de 750 cm⁻¹ (Figure IV-4.b), On observe plusieurs bandes principales bien distinguées et caractéristiques aux vibrations d'élongation; oxygène-vanadium, vanadium-oxygène-vanadium et aux vibrations de translation [18, 21, 25, 26]. Une apparition de deux bandes situées à 818 cm⁻¹ et 907 cm⁻¹ sont attribuées au mode de vibration B_g et à la présence

des oxydes de vanadium hydratés. Tandis que, les pics situés à 998 cm^{-1} et 1096 cm^{-1} deviennent plus intenses après l'introduction des nanofeuilles de rGO. La série d'intensité des pics pour le nanocomposite dans la gamme de $200 - 1000\text{ cm}^{-1}$ devient plus intense par rapport à ceux obtenus pour les VO-NPs, ce qui indique la présence d'une interaction entre les nanoceintures des VO-NPs les nanofeuillettes de rGO.

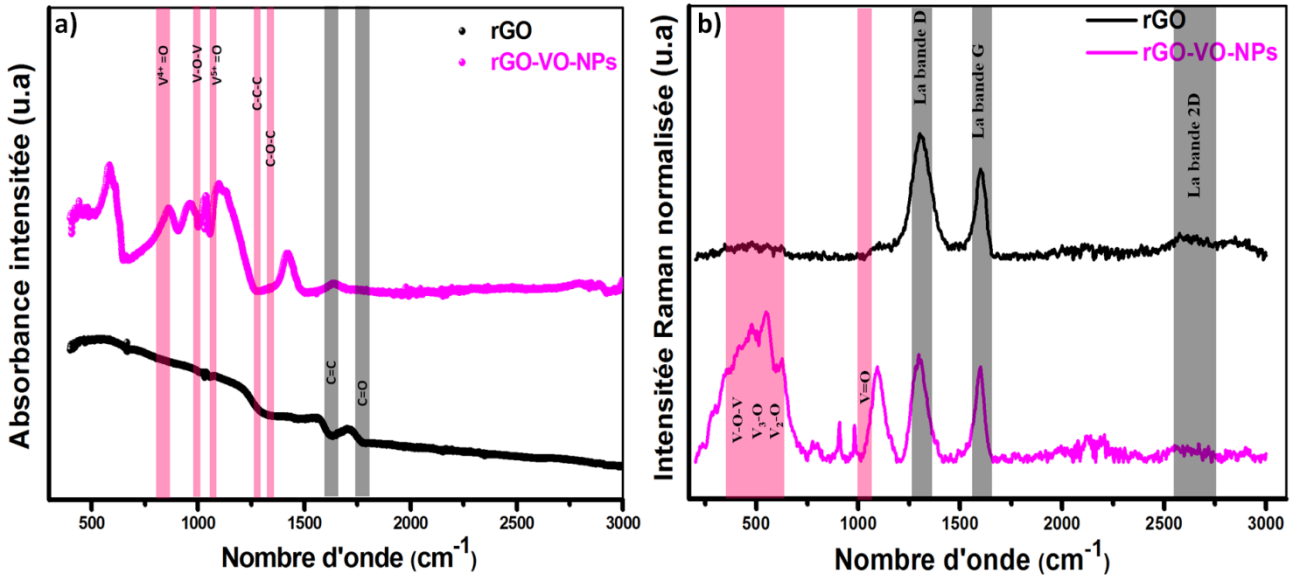


Figure IV-4: (a) Spectres d'absorption infrarouge à transformée de Fourier de rGO et rGO/VO₂+H₂VO₃+V₆O₁₃ et (b) Spectres Raman dans le domaine des basses et hautes fréquences de rGO et de nanocomposite [2]

Le rapport d'intensité relative des deux pics (I_D / I_G) est une mesure du degré de désordre et est inversement proportionnel à la taille moyenne des agrégats sp^2 [9]. Par conséquent, le rapport des intensités relatives (I_D / I_G) du rGO/VO-NP est de 1,13 a diminué de 18 % par rapport à celui du rGO (1.38) [1]. Ceci suggère que de nouveaux domaines de graphite sont formés et le nombre de cluster sp^2 a augmenté après l'interaction entre les VO-NPs et rGO. Ceci montre un changement dans le comportement des propriétés vibrationnelles.

Par conséquent, les résultats obtenus par spectroscopies infrarouge et Raman sont compatibles avec la formation de nanocomposite constituant des nanofeuillettes de rGO décorées par des VO-NPs.

b Etude de nanocomposites rGO/VO-NPs: rGO/VO₂ (A) + VO₂ (B), rGO/VO₂ (B) et rGO/VO₂ (H₂O)_{0,5}

Les propriétés vibrationnelles des nanocomposites rGO/VO-NPs synthétisés à différentes concentrations de NaOH sont montrées sur la Figure IV-5. Les spectres infrarouge des VO-NPs à différents pH (2 → 3 → 4), présentent plusieurs pics dans le domaine de basses fréquences, trois pics autour de 492 cm^{-1} , 640 cm^{-1} et 708 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation vanadium-oxygène-vanadium indiquant la formation des nanoparticules d'oxyde de vanadium [14,15]. Tandis

que, le pic à 1014 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons $\text{V}^{5+}=\text{O}$ [15], un autre pic situé à 1040 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement C-O [23], le pic à 2360 cm^{-1} est attribué à la vibration CH_2 . Et enfin le pic autour de 3360 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation OH, qui n'existe que lorsque le pH égale 2 et 3.

Dans un premier temps, nous remarquons que pour le pH égal 5 à 7 (Figure IV-5 e-f), l'apparition de deux nouveaux pics. Le premier est situé à 979 cm^{-1} et attribué aux vibrations $\text{V}^{4+}=\text{O}$ [13,14] et le deuxième pic autour de 2215 cm^{-1} est affecté aux vibrations correspondant à l'angle C-C-C [23,24]. Par la suite, nous observons la réapparition du pic attribué à la vibration d'élongation C=C (1700 cm^{-1}) confirmant la domination de l'oxyde de graphène réduit dans nos nanocomposites à pH = 5. Ces résultats obtenus sont en accord avec ceux analysés par la diffraction des rayons X.

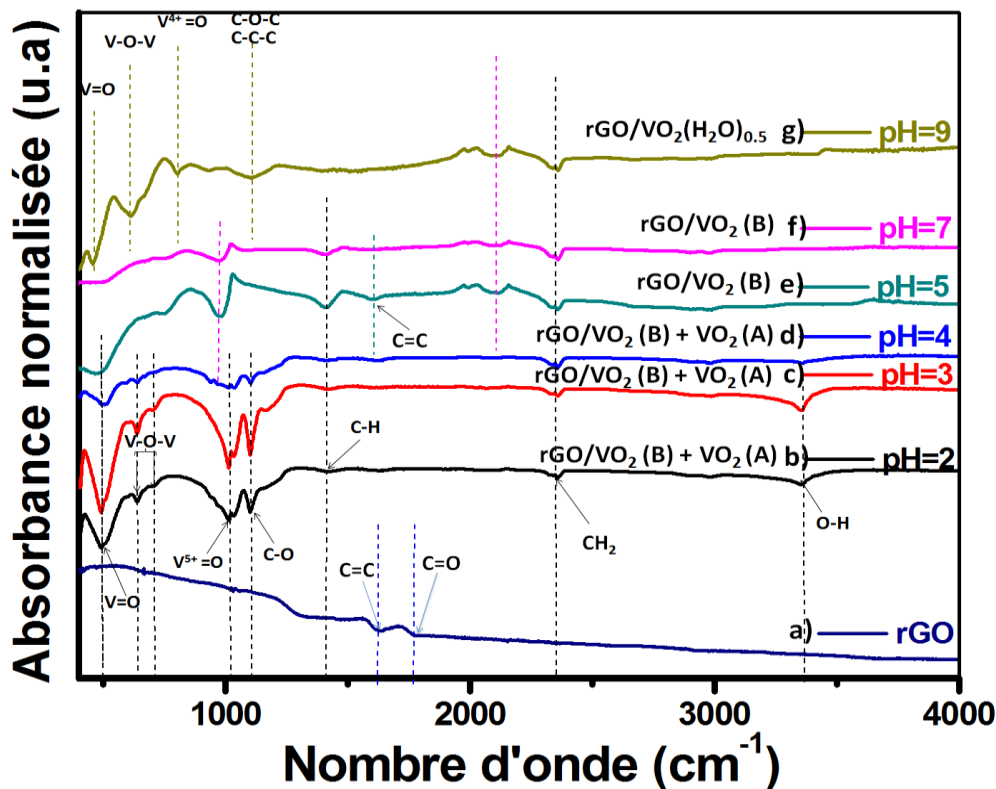


Figure IV-5: Spectre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier pour les films des rGO/VO-NPs à différents pH [27]

Dans la Figure IV-5.g, nous observons un changement significatif dans le domaine de basses fréquences en dessous de 1000 cm^{-1} , qui peut s'expliquer par une transition de phase de $\text{VO}_2(\text{B})$ à $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$. Ce spectre infrarouge montre l'apparition des pics situés à 460 cm^{-1} et 612 cm^{-1} , qui sont attribués aux vibrations V-O-V [22,28]. Deux autres pics situés à 812 cm^{-1} et 937 cm^{-1} sont attribués aux vibrations $\text{V}^{4+}=\text{O}$ et $\text{V}^{5+}=\text{O}$, respectivement [13, 14, 15]. Finalement, le pic situé à 1117 cm^{-1} correspondant aux époxydes C-O-C [29] prouvant la présence de rGO dans le nanocomposites à pH = 9.

II Etude des propriétés optoélectroniques de rGO, VO-NPs et rGO/VO-NPs

II.1 Analyse des propriétés optiques des VO-NPs synthétisées par voie hydrothermale

II.1.1 Propriétés optique de rGO, VO₂+V₄O₇ et rGO/VO₂+H₂VO₃+V₆O₁₃

La Figure IV-6 montre les spectres d'absorption UV-Vis de rGO, VO₂+V₄O₇ et rGO/VO₂+H₂VO₃+V₆O₁₃ dans la gamme de longueurs d'onde allant de 200 nm à 1100 nm.

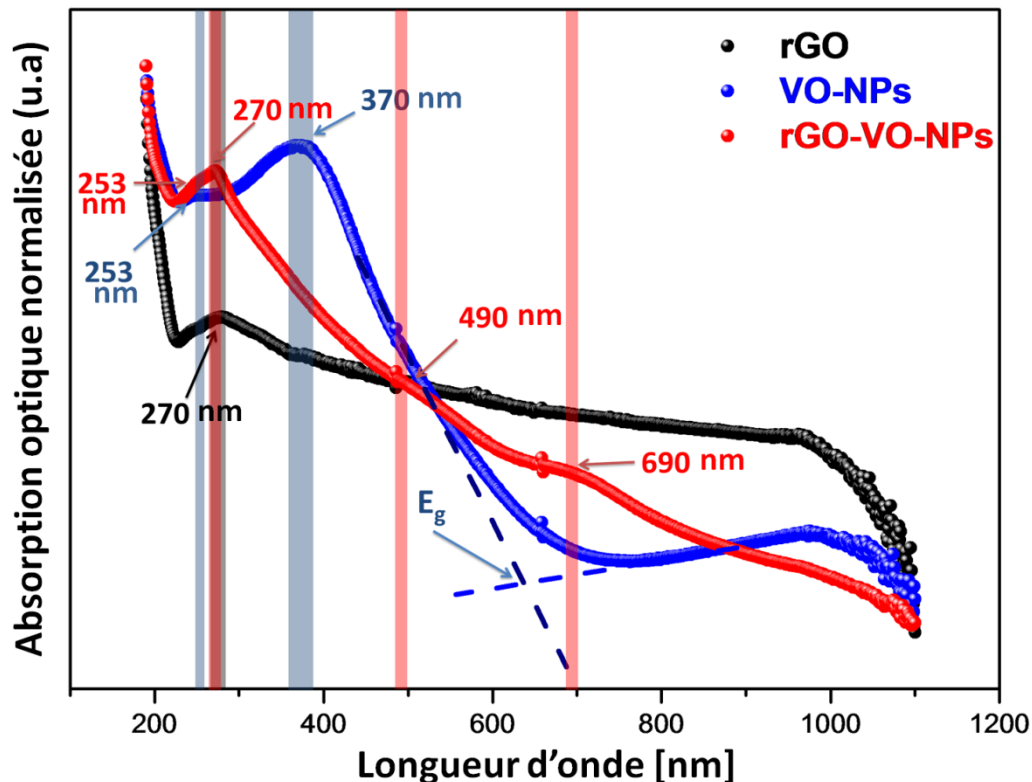


Figure IV-6: Spectres d'absorption optique de (a) rGO, (b) VO₂+V₄O₇ et (c) rGO/VO₂+H₂VO₃+V₆O₁₃ [30]

Le spectre d'absorption UV-Vis du rGO est présenté dans la Figure IV-6.a, le pic d'absorption à 270 nm est attribué aux transitions $n - \pi^*$ de liaison C-O existants par exfoliation et par intercalation dans les feuilles du graphène [1]. Avant la réduction de l'oxyde de graphène GO, ce pic est situé à 230 nm. Ensuite, nous remarquons un décalage vers le rouge de 230 nm à 270 nm, cela est principalement dû à la configuration électronique après la réduction [1]. Généralement, le spectre d'absorption UV-Vis du GO est connu par la présence de deux pics principaux, le pic situé à 230 nm est attribué aux transitions $\pi - \pi^*$ des liaisons aromatiques C-C et un autre pic autour de 320 nm est attribué aux transitions $n - \pi^*$ liaisons C-O [1]. La réduction de GO de nos échantillons est confirmée par la disparition de liaison C-C (230 nm), suivi par un déplacement vers 270 nm par réduction, cela est due à la diminution de la concentration en groupes carboxyles et carbonyles indiquant que la conjugaison électronique dans les feuilles de graphène réduit était renouvelée lors

de la réduction de l'oxyde de graphène [1]. Le spectre d'absorption UV-Vis des VO-NPs montre la présence de deux pics, le premier qui est situé autour de 253 nm est lié à la transition de transfert de charge, impliquant l'oxygène et le vanadium (IV) en coordination tétraédrique [31-32], le second qui est localisé à 370 nm est associé aux ions octaédriques (V^{4+}) [31].

Le spectre d'absorption UV-Vis de nanocomposites rGO/VO-NPs présenté dans la Figure IV-6.c, montre quatre pics, le plus intense localisé à 273 nm est associé à l'absorption optique de l'oxyde de graphène réduit, Le second situé autour de 253 nm est dû à l'absorption des VO-NPs et le troisième situé autour de 490 nm est attribué au transfert de charge de l'oxygène vers les ions octaédriques de vanadium [32]. Cependant, ce pic est situé normalement à 470 nm, l'origine de ce changement de position de la bande spectrale a été suggérée comme étant la contribution de l'effet de la taille quantique dans les nanostructures des oxydes de vanadium [33,33]. Finalement, le pic localisé autour de 690 nm [34] est attribué à la transition d-d de V^{4+} accordant avec les travaux réalisés par Luan [35], Dutoit. [36] et Golinska [37]. Ces résultats indiquent à la fois la réduction des V^{5+} en V^{4+} par l'hydrazine dans la réaction et la présence de rGO dans le nanocomposite, ce qui est une preuve évidente de l'existence d'une interaction électronique entre les VO-NPs et le rGO, contribuant ainsi à une meilleure absorption optique traduit par l'apparition des nouveaux pics dans nos nanocomposites.

a Calcul de l'énergie de gap de $VO_2+V_4O_7$ et rGO/ $VO_2+H_2VO_3+V_6O_{13}$

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 d'onde. La bande interdite du nanocomposite rGO/VO-NPs s'est avérée être de 2,57 eV, ce qui est attribué à la transition directe de bandes occupées 2p d'oxygène aux bandes inoccupées 3d de vanadium [38,39]. Nous avons calculé les énergies du gap en utilisant l'équation suivante:

$$E_g = 1240/\lambda_g \quad \text{Eq.IV.1}$$

Une étude démontre que la bande interdite de monoclinique VO_2 massif est de 0,7 eV. D'autres études réalisées par Liu et al et Wang ont rapporté que la bande interdite des VO-NPs sous forme des nanofeuillets est de 1,87 [40] et de 2,1 eV [41], respectivement. Nos résultats prouvent une bande interdite élevée, cette augmentation est liée à la fois aux effets dimensionnel de confinement des nanotiges [42, 43] et au mode opératoire utilisé afin de synthétiser les VO-NPs. De plus, la bande interdite des VO-NPs est estimée de 3,33 eV. Cette énergie est diminuée ($E_g = 2.57$ eV) après l'introduction de rGO confirmant un changement remarquable sur le comportement des propriétés optiques des VO-NPs. En fait, après l'introduction de rGO, la diminution des énergies du gap a été observée.

II.1.2 Spetre de réflectance Uv-Vis des VO-NPs ($\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_7$) et leurs nanocomposites ($\text{rGO}/\text{VO}_2+\text{H}_2\text{VO}_3+\text{V}_6\text{O}_{13}$)

La Figure IV-7 présente les spectres de réflectance UV-Vis des films de VO-NPs et rGO/VO-NPs dans la gamme de longueurs d'onde allant de 200 nm à 1200 nm. Le changement de réflectance a été observé distinctement dans la région de longueur d'onde allant de 200 nm à 400 nm et légèrement au-dessus de 400 nm.

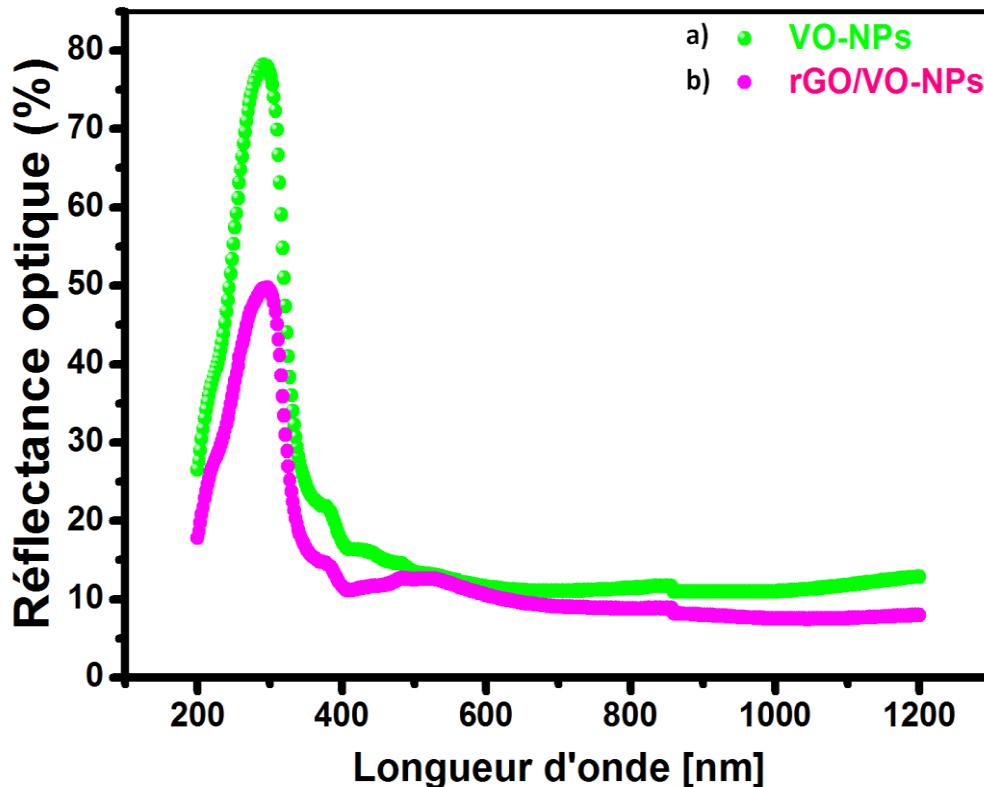


Figure IV-7: Spectres de réflectance optique de (a) VO-NPs et (b) rGO/VO-NPs [2]

La réflectance des VO-NPs a dépassé celle de nanocomposites rGO/VO-NPs dans la région Uv-Vis-NIR. Cependant, le spectre des VO-NPs (Figure IV-7.a) ayant une réflectance élevée (78%) autour de 300 nm, qui diminue fortement et prend une valeur de 49% après l'introduction de rGO, qui montre clairement l'effet remarquable des couches de rGO sur la réflectance, ce qui permet aussi d'avoir une faible réflectance dans le cas de notre nanocomposites. Par conséquent, l'introduction de rGO permet d'améliorer les propriétés optiques influençant sur la stœchiométrie et la cristallinité des VO-NP dans le nanocomposite.

II.1.3 L'évolution de l'absorbance optique en fonction du pH de nanocomposites: rGO/VO_2 (A)+ VO_2 (B), rGO/VO_2 (B) et rGO/VO_2 (H_2O)_{0,5}

L'influence du pH sur les propriétés optiques des nanocomposites rGO/VO-NPs synthétisés par voie hydrothermale est montrée dans la Figure IV-8. Les spectres d'absorption

optique des rGO/VO₂ (A)+VO₂ (B) à différentes concentrations de NaOH (Figure IV-8 a → b → c (pH = 2 → 3 → 4)) présentent un pic situé à 253 nm est assigné à la transition de transfert de charge (oxygène et vanadium IV) [30,31].

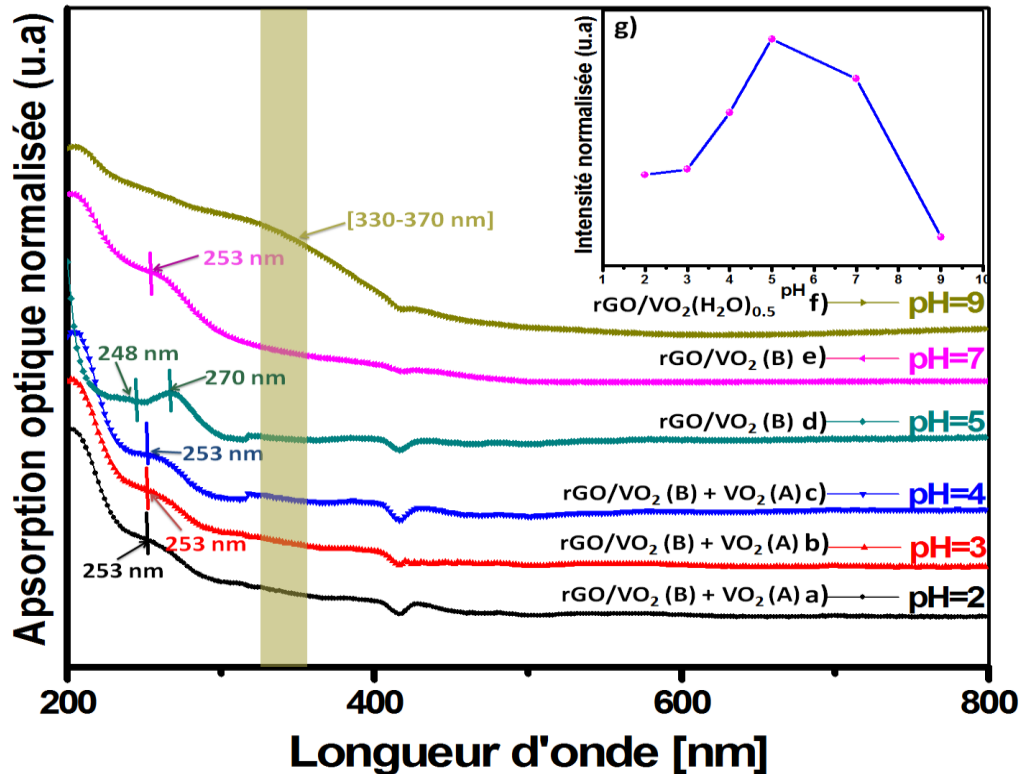


Figure IV-8: Spectres d'absorption normalisée des films nanocomposites rGO/VO-NPs à différents concentration de NaOH [27]

De plus, pour le pH = 5 (Figure IV-8.d), le spectre d'absorption montre l'apparition de deux pics situés à 248 nm et 270 nm, ce dernier pic est attribué à l'absorption optique des couches de graphène [1]. Ces résultats indiquent la favorisation de l'oxyde de graphène réduit dans nos nanocomposites et une modification importante a été observée lorsque le pH = 5. Cependant, pour le pH = 9 (Figure IV-8.f), le spectre d'absorption optique du nanocomposite rGO/ VO₂ (H₂O)_{0,5} présente une large bande située entre 330 et 370 nm, qui est assignée à l'espèce octaédrique V⁴⁺ [30]. Par conséquent, lorsque le pH prend sa valeur maximale (pH = 9) nous observons un changement significatif dans le spectre d'absorption optique, traduit par la transition de VO₂ (B) à VO₂ (H₂O)_{0,5} confirmant par les résultats obtenues par DRX, MEB et IR.

La Figure IV-8.g montre une augmentation de l'intensité d'absorption optique lorsque le pH varie de 2 à 5. Lorsque le pH = 5, l'intensité prend une valeur maximale en raison de l'excellente exfoliation de rGO. Dans le domaine basique, nous observons que l'intensité de l'absorption optique diminue fortement, ce qui peut être dû dans un premier temps à la modification de la taille et de la morphologie des nanoparticules d'oxyde de vanadium et à la favorisation des VO-NPs dans le nanocomposites. Par conséquent, la concentration de NaOH a un effet important sur la

stœchiométrie et la cristallinité des VO-NP dans le composite qui ont une influence sur les propriétés optiques.

II.2 Analyse des propriétés électriques des VO-NPs et des nanocomposites synthétisées par voie hydrothermale

II.2.1 Propriétés électriques des VO-NPs ($\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_7$) et leurs nanocomposites.

La Figure IV-9 présente les caractéristiques électriques courant-tension (I-V) des $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_7$ et de nanocomposites $\text{rGO}/\text{VO}_2+\text{H}_2\text{VO}_3+\text{V}_6\text{O}_{13}$ synthétisées par voie hydrothermale. D'après cette figure, la comparaison met en évidence que les films des VO-NPs et de $\text{rGO}/\text{VO-NPs}$ ont une caractéristique électrique I-V linéaire et que le nanocomposite est plus conducteur par rapport aux VO-NPs. Pour les VO-NPs, à une tension négative, la valeur du courant auquel la conductivité commence son comportement linéaire est de $-90 \mu\text{A}$.

L'augmentation de la tension appliquée provoque l'incrément du courant, suivie par une réduction de défauts. Ceci est dû à l'accroissement du nombre de porteurs de charge disponibles pour la conduction. Pour le nanocomposites $\text{rGO}/\text{VO-NPs}$, l'augmentation de la conductivité que nous avons observé est peut être attribuée d'une part à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge après l'introduction des feuilles de graphène et d'autre part à la modification de la morphologie et de la structure des VO-NPs d'une forme semblable à des nanoceintures à celle des nanotiges.

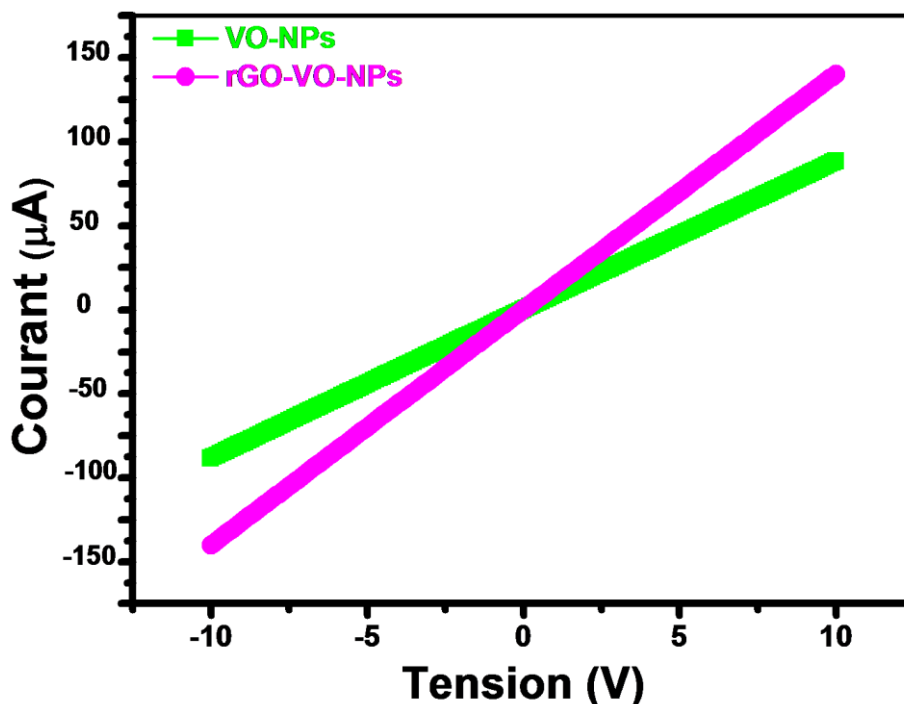


Figure IV-9: Caractéristiques électriques courant-tension (I-V) des VO-NPs ($\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_7$) et leurs nanocomposites $\text{rGO}/\text{VO-NPs}$ [2]

Ces résultats expliquent que l'introduction de rGO provoque la diminution de nombre de défauts électroniques dans le nanocomposite rGO/VO-NPs et l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge, ce qui est traduit par une amélioration de la conductivité électrique des VO-NPs.

II.2.2 La conductivité électrique en fonctions du pH

a Effet du pH sur les propriétés électriques des VO-NPs: VO₂(A) + VO₂(B), VO₂(B), VO₂(P), VO₂(H₂O)_{0,5}

La Figure IV-10 présente les caractéristiques courant-tension (I-V) des VO-NPs synthétisées, par voie hydrothermale, à différentes concentrations de NaOH. Dans une étude récente, nous avons montré que la conductivité des VO-NPs est réduite par rapport à celle de nanocomposite rGO/VO-NPs, due à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge après l'introduction des feuilles de rGO [27]. Dans la Figure IV-10.a, pour le pH = 2 nous avons observé que le film constituant phase mixte de VO₂(A) + VO₂(B) présentent une caractéristique I-V non-linéaire. Dans la Figure IV-10.b nous avons augmenté la valeur du pH, cette non-linéarité de la caractéristique I-V est plus marquée à pH = 3, alors que les quatre autres (pH = 4 → 5 → 7 → 9) sont linéaires.

À une tension négative, la valeur du courant auquel la conductivité commence à partir de son comportement linéaire est de - 6 μ A correspondant à pH = 5 (VO₂(B)). L'accroissement du pH réduit l'occupation des états de défauts qui provoque l'augmentation de nombre de porteurs de charge disponibles pour la conduction, ce qui est traduit par une amélioration de la conductivité électrique. Par conséquent, la modification de comportement électrique des VO-NPs est peut être liée aux transitions de phases et à l'augmentation de la cristallinité de ces oxydes de vanadium nanostructurés (VO₂(A) + VO₂(B) → VO₂(B) → VO₂(P) → VO₂(H₂O)_{0,5}) tout en augmentant le pH (pH: 4 → 5 → 7 → 9). Ceci est en accord avec les résultats obtenus par DRX.

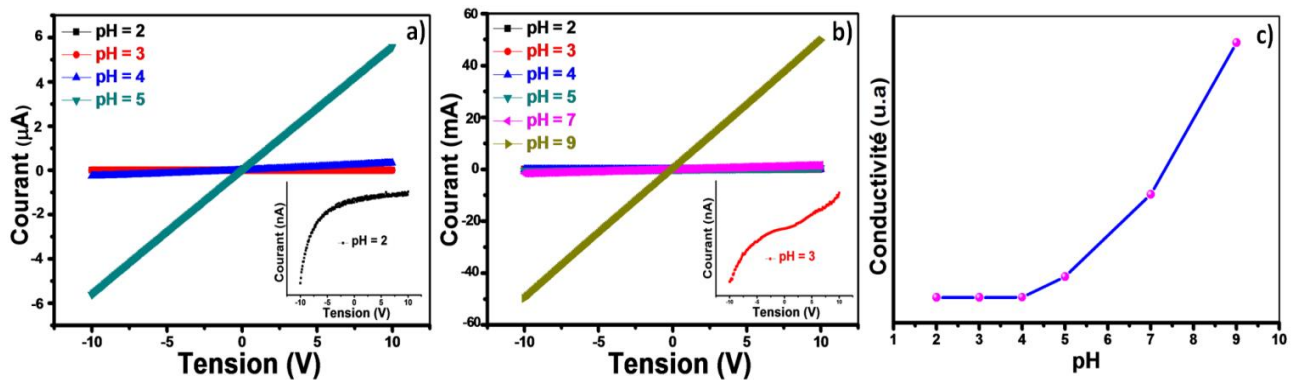


Figure IV-10: Caractéristiques électriques courant-tension (I-V) des VO-NPs synthétisés par voie hydrothermale à différents pH.

La Figure IV-10.c montre l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la concentration de NaOH à une tension appliquée (10 V). Nous avons observé que la conductivité

augmente légèrement avec l'augmentation du pH de 2 à 3 et 4 respectivement. Par ailleurs, lorsque le pH = 5, une augmentation de nombre de porteurs de charge disponibles pour la conduction provoque l'augmentation moyenne de la conductivité électrique. Cependant, la conductivité devient plus importante dans les domaines basiques (pH = 7 → 9).

b Effet du pH sur les propriétés électriques des nanocomposites rGO/VO-NPs: rGO/VO₂ (A) + VO₂ (B), rGO/VO₂ (B) et rGO/VO₂ (H₂O)_{0,5}

La Figure IV-11 présente les caractéristiques courant-tension (I-V) des nanocomposites rGO/VO-NPs synthétisés, par voie hydrothermale, à différentes concentrations de NaOH. D'après la Figure IV-11.a, nous avons observé deux courbes I-V linéaires et presque superposées à pH = 2 et 3 présentent un comportement ohmique du contact.

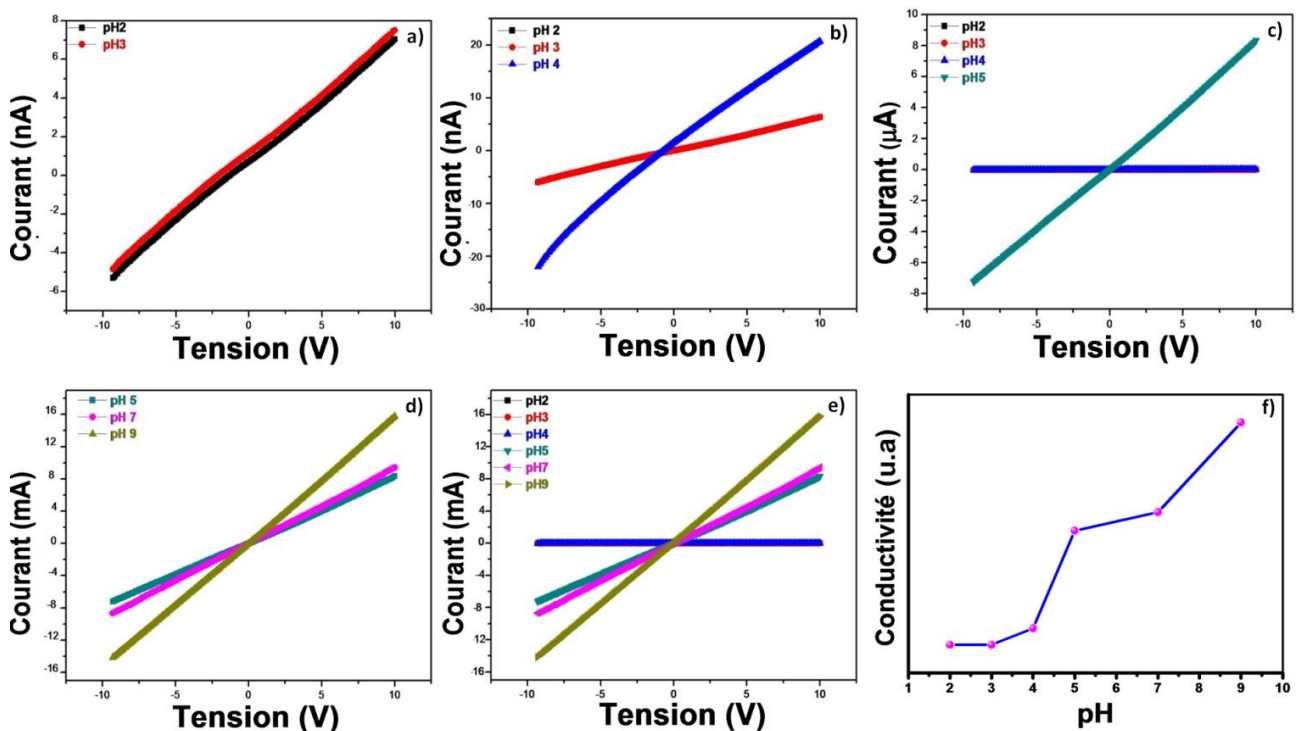


Figure IV-11: Caractéristiques électriques courant-tension (I-V) des rGO/VO-NPs synthétisés par voie hydrothermale à différents pH [27]

À une tension négative (Figure IV-11.b; pH = 2, 3 et 4), le comportement linéaire de la conductivité commence lorsque le courant prend une valeur de -25 nA. Lorsque le pH = 5 (Figure IV-11.c), la conductivité de rGO/VO-NPs augmente par rapport aux autres pH montrant dans un premier temps l'augmentation de nombre de porteurs de charge disponibles pour la conduction. Et d'autre part, l'introduction de feuilles de rGO et l'augmentation du pH respectivement ont pour effet direct d'améliorer les propriétés électriques de nos nanocomposites. Cependant, les Figure IV-11 d-e montrent que la meilleure conductivité est obtenue à pH = 9, et que l'incrémentación du pH et du courant réduit l'occupation des états de défauts entraînant une augmentation linéaire de la conductivité, qui est due à un grand nombre de porteurs de charge

disponibles pour la conduction. Par conséquent, la cristallinité orientée de $\text{VO}_2 (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ permet de d'avoir une conductivité élevée à celle de $\text{VO}_2 (\text{B})$ dans le nanocomposite.

La Figure IV-11.f présente le comportement de conductivité électrique en fonction de la concentration de NaOH à une tension appliquée de 10 V. Nous avons remarqué que le développement de la conductivité électrique est très faible lorsque la valeur du pH passe de 2 à 4. Ensuite, lorsqu'on augmente le pH, une forte augmentation de la conductivité électrique provoque l'accroissement du nombre de porteurs de charge et devient plus important dans le domaine basique (pH = 7 et 9).

II.2.3 La conductivité électrique en fonctions de la température du recuit

a Effet de la température du recuit sur les propriétés électriques des VO-NPs: $\text{VO}_2 (\text{B})$, V_2O_5 et V_3O_7

La Figure IV-12 montre les caractéristiques courant-tension (I-V) des VO-NPs synthétisées à pH = 5 après le traitement thermique à 200 °C, 300 °C, 400 °C et 500 °C pendant 3 heures, respectivement. La représentation des courbes I-V sur une même figure permet de mieux comprendre l'influence de la température du recuit sur les propriétés électriques.

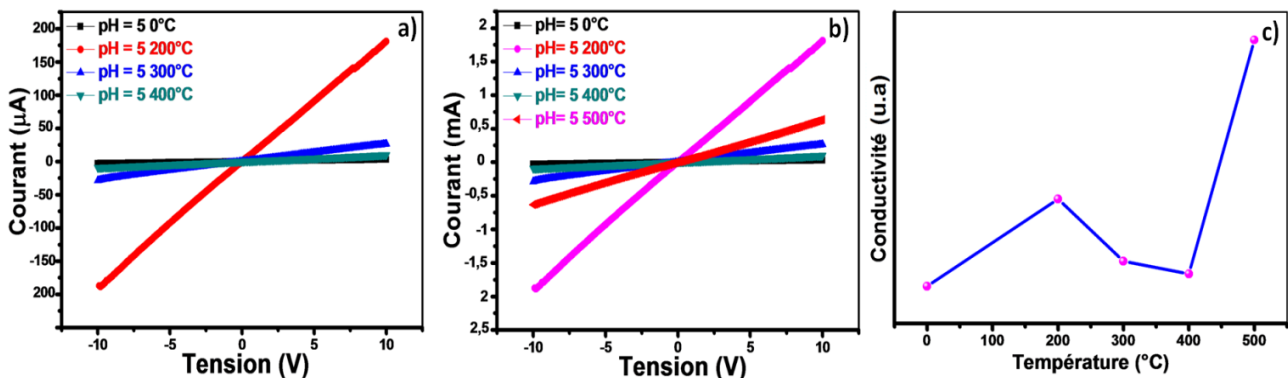


Figure IV-12: Caractéristiques électriques courant-tension (I-V) de $\text{VO}_2 (\text{B})$ synthétisé par voie hydrothermale à différentes température pendant 3 heures

Toutes les courbes I-V des VO-NPs obtenues sont linéaires indiquant un comportement ohmique du contact. Des études ont montré que la conductivité électrique des films d'oxyde de vanadium peut atteindre 5 ordres de grandeur entre les deux états isolant-métal [44,45]. D'après les Figure IV-12 a-b, nous avons observé une augmentation de la conductivité des nanotiges de $\text{VO}_2 (\text{B})$ provoquée par un accroissement de la température du recuit, où le nombre de défauts diminue de sorte que la mobilité augmente. La meilleure conductivité est celle de V_3O_7 obtenue après un traitement thermique à 500 °C.

La Figure IV-12.c présente l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température du recuit à une tension appliquée de 10 V. Nous observons une augmentation de la conductivité électrique à 200 °C. Au dessus de 400 °C, la conductivité diminue légèrement due à la création des défauts dans les VO-NPs et à la modification de la morphologie de ces nanostructures, qui prévient par la suite la diminution de la mobilité des porteurs de charge. Cependant, une augmentation plus importante de la conductivité électrique provoque l'accroissement du nombre de porteurs de charge disponibles pour la conduction a été observé à 500 °C. Par conséquent, le recuit, en particulier, est un facteur important ayant une influence considérable sur les propriétés électriques des VO-NPs.

b Effet de la température du recuit sur sur les propriétés électriques des nanocomposites rGO/VO-NPs

Les caractéristiques courant-tension (I-V) des rGO/VO-NPs, synthétisés à pH = 5 après le traitement thermique à différentes températures sont représentées dans la Figure IV-13, montrent des courbes linéaires indiquant un comportement ohmique du contact. D'après les Figure IV-13.a-b, nous avons observé une augmentation de la conductivité provoquée par un accroissement de la température du recuit, où le nombre de défauts diminue de sorte que la mobilité augmente. La meilleure conductivité est obtenue après un traitement thermique à 500 °C indiquant que le recuit est un facteur principal dans l'amélioration des propriétés électriques des nanocomposites.

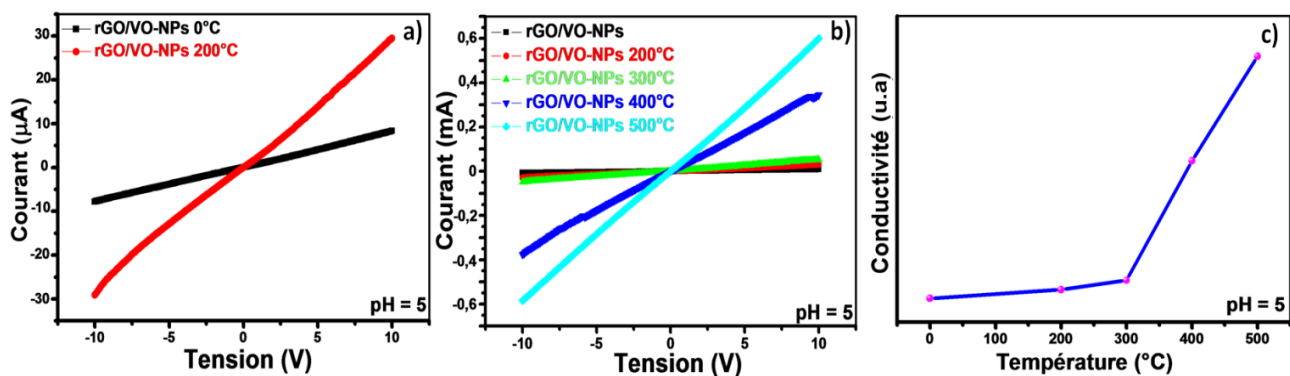


Figure IV-13: Caractéristiques électriques courant-tension (I-V) des rGO/VO-NPs synthétisés par voie hydrothermale à différentes température

La Figure IV-13.c présente l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température du recuit à une tension appliquée de 10 V. Nous observons une augmentation de la conductivité électrique tout en augmentant la température du recuit de 200 °C à 500 °C. Cependant, la conductivité augmente légèrement due à la disparition des défauts dans les VO-NPs et à la modification de la morphologie de ces nanostructures, qui conduit par la suite à l'augmentation de la

mobilité des porteurs de charge. Cependant, une augmentation plus importante de la conductivité électrique provoque l'accroissement du nombre de porteurs de charge disponibles pour la conduction a été observée de 300 °C à 500 °C. Par conséquent, le recuit est un facteur important ayant une influence considérable sur les propriétés électriques des rGO/VO-NPs.

Nos résultats montrent que les deux principaux facteurs pour avoir une bonne conductivité électrique des VO-NPs synthétisées par voie hydrothermale sont l'augmentation de la température du recuit et l'augmentation de la concentration de NaOH provoquant une diminution du nombre de défauts électroniques tout en augmentant la mobilité des porteurs de charge. D'autre part, la conductivité électrique est améliorée après l'introduction de rGO. Par conséquent, l'état du recuit et l'augmentation du pH sont deux paramètres cruciaux pour l'amélioration de la conductivité électrique.

III Etude des propriétés électriques des VO-NPs synthétisées par voie micro-ondes SRC

III.1 Analyse des propriétés électriques des VO-NPs synthétisées par micro-ondes SRC

III.1.1 Effet du temps sur les propriétés électriques des VO-NPs: VO₂ (R) et VO₂ (B) + V₆O₁₃

La Figure IV-14 montre les caractéristiques courant-tension (I-V) des VO-NPs synthétisées par voie micro-ondes SRC pendant différentes périodes. La représentation des courbes I-V sur une même figure permet de mieux comprendre l'influence du temps sur les propriétés électriques.

D'après les Figure IV-14 a-b, toutes les courbes I-V des VO-NPs obtenues sont linéaires indiquant un comportement ohmique du contact. À une tension négative, pour une période de 90 minutes (VO₂ (R)), la valeur du courant auquel la conductivité commence son comportement linéaire est de -2 mA.

Lorsque nous augmentons la durée de croissance de VO₂ (R) à une durée de 90 minutes, une diminution de nombre de défauts électroniques se produit dans de VO₂ (R) accompagnée d'une augmentation de la mobilité des porteurs de charge. Ce qui est se traduit par une amélioration de la conductivité électrique des VO-NPs. Par conséquent, la cristallinité orientée de VO₂ (R) permet d'avoir une conductivité élevée. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par DRX confirmant la meilleure cristallinité des nanotiges de VO₂ (R).

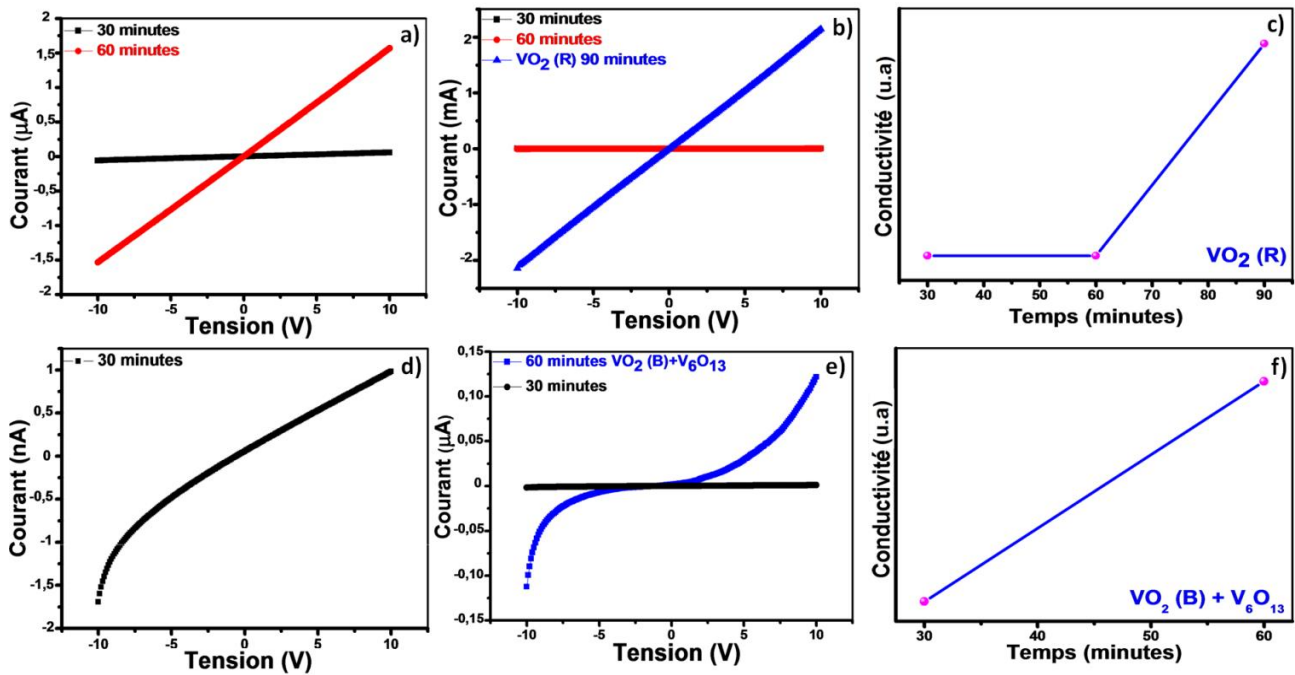


Figure IV-14: Caractéristiques électriques courant-tension (I-V) des VO-NPs synthétisés par voie micro-ondes SRC à différents temps [46]

D'après les Figure IV-14.d-e, pour une période de 30 minutes, nous avons observé que la phase amorphe présente une caractéristique I-V non-linéaire. Ensuite, lorsque le temps augmentait à 60 minutes, dans un premier temps, la conductivité électrique est améliorée et le comportement a été changé brutalement mais la courbe I-V reste non-linéaire tout en augmentant la durée de croissance des phases mixtes constituant le VO₂(B) et V₆O₁₃.

L'évolution de la conductivité électrique en fonction du temps de croissance pour VO₂(R) et VO₂(B) + V₆O₁₃ est décrite comme suite; pour les films synthétisés dans une période de 30 et 60 minutes, nous remarquons que le changement de conductivité électrique est presque stable. Ensuite, une augmentation significative de la conductivité électrique de VO₂(R) a été observée de 60 à 90 minutes. Pour VO₂(B) + V₆O₁₃ nous observons une augmentation de la conductivité électrique, lorsque le temps de croissance passe de 30 à 60 minutes.

III.1.2 Effet de la température du recuit sur les propriétés électriques des VO-NPs: VO₂(R), VO₂(B) + V₆O₁₃, V₂O₅ et VO₂(B).

La Figure IV-15 montre les caractéristiques courant-tension (I-V) des VO-NPs synthétisées par voie micro-ondes SRC pendant différentes périodes après le traitement thermique à différentes températures. Dans le cas des nanoparticules de VO₂(R) synthétisée à 90 minutes, nous avons observé deux courbes I-V linéaires et presque superposées à 200 °C présentent un comportement ohmique du contact (Figure IV-15.a), ceci indique que les deux films ayant les mêmes propriétés

électriques et structurales, ce qui est déjà confirmé par l'analyse par DRX, indiquant que la structure de VO₂ (R) n'est pas changée après un traitement thermique de 200 °C.

D'après les Figure IV-15 b et c. Il apparaît que toutes les courbes I-V ont une caractéristique électrique parfaitement linéaire, et que la meilleure conductivité est celle des nanosphères de V₂O₅ obtenue dans un temps de 90 minutes après un recuit à 500 °C pendant trois heures.

La Figure IV-15.d présente l'évolution de la conductivité électrique de VO₂ (R) en fonction de la température du recuit. Nous observons que la conductivité électrique est presque stable pour les températures de 0 °C, 200 °C et 300 °C. Pour 400 °C, la conductivité diminue légèrement due à la création des défauts dans les VO-NPs et au changement de morphologie et de structure de VO₂ (R), qui prévient par la suite la diminution de la mobilité des porteurs de charge. Cependant, une augmentation plus importante de la conductivité électrique provoque l'accroissement du nombre de porteurs de charge disponibles pour la conduction a été observée à 500 °C. Pour le film, de la phase mixte des nanoparticules constituant le VO₂ (B) et V₆O₁₃, synthétisé à 60 minutes (Figure IV-15.e), la courbe présente une caractéristique I-V non-linéaire. Pour un recuit de 300°C, à une tension négative, la valeur du courant auquel la conductivité électrique commence son comportement linéaire est de -2 nA.

D'après la Figure IV-15.f, nous avons remarqué que l'augmentation de la température du recuit de 300 °C à 400 °C entraîne une diminution de la mobilité des porteurs de charge. Ceci conduit par la suite à une diminution de la conductivité électrique des VO-NPs. Cependant, une diminution de la conductivité électrique (Figure IV-15 g-h) provoque la diminution du nombre de porteurs de charge disponibles pour la conduction. Par conséquent, le recuit est un facteur important ayant une influence considérable sur les propriétés électriques des VO-NPs.

Nos résultats montrent premièrement que l'augmentation de la durée de croissance donne une conductivité électrique élevée aux films analysés. Le développement de la conductivité électrique en fonction de la température du recuit est produit pour les nanoparticules de VO₂ (R). Par contre, dans le cas de la phase mixte, VO₂ (B) + V₆O₁₃, la diminution de la conductivité électrique est due à une diminution du nombre de porteurs de charge disponibles pour la conduction. Par conséquent, les deux principaux facteurs pour avoir une bonne conductivité électrique, pour VO-NPs et leurs nanocomposites synthétisées par voie micro-ondes SRC, sont l'augmentation de la température du recuit et l'augmentation de temps provoquant une diminution du nombre de défauts électroniques tout en augmentant la mobilité des porteurs de charge.

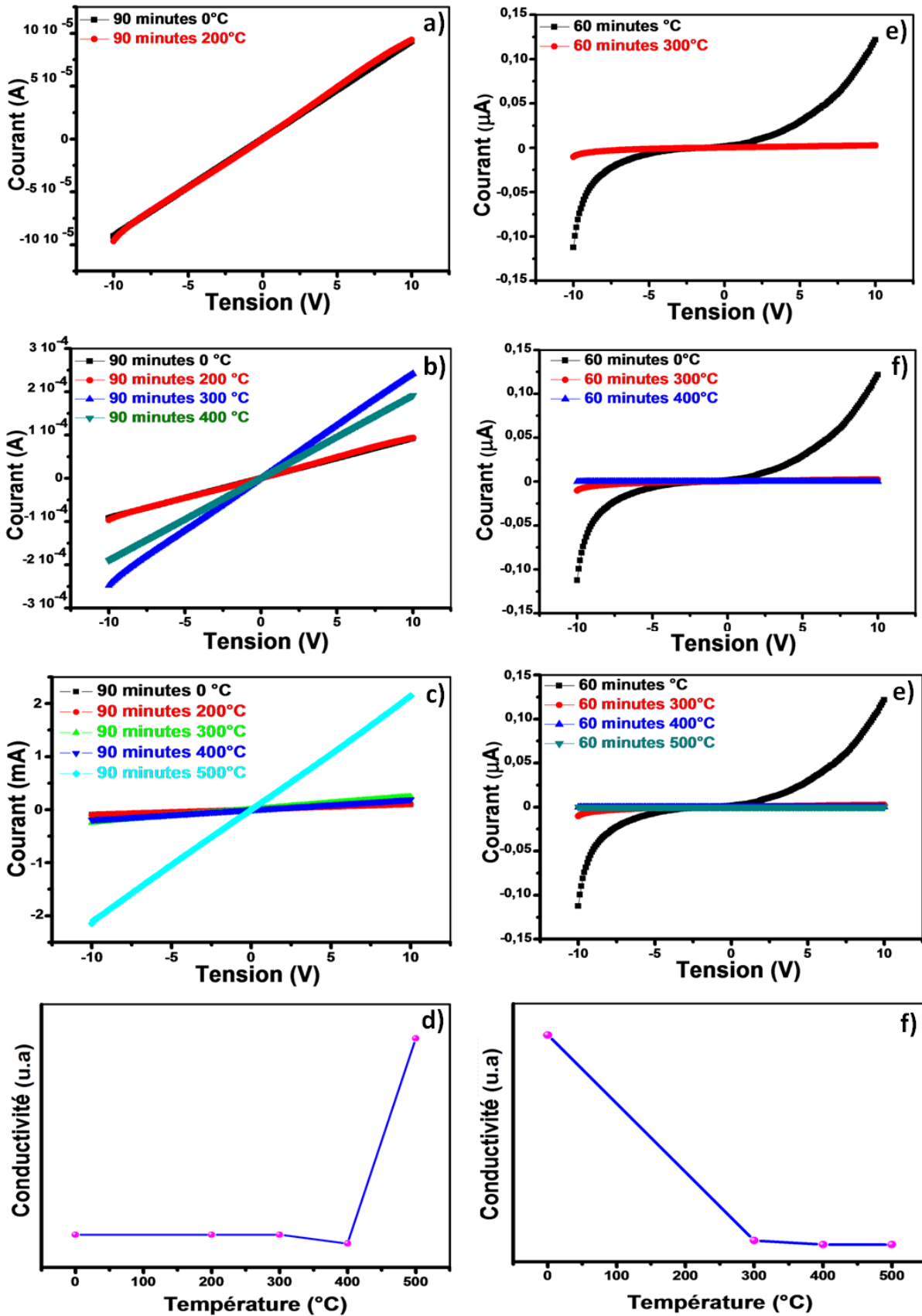


Figure IV-15: Caractéristiques électriques courant-tension (I-V) des VO-NPs synthétisés par voie micro-ondes SRC à différentes température [46]

IV Mesure de la résistivité et de la conductivité des VO-NPs et rGO/VO-NPs par la méthode quatre pointes en ligne

Comme évoqué précédemment, le VO₂ présente une transition de l'état isolant vers l'état métallique avec une variation importante de ces propriétés électriques et optiques aux environs de sa température de transition. Dans le but d'étudier l'effet de l'introduction de rGO et l'influence des paramètres externes (pH, temps et la température du recuit) sur les transitions des phases des VO-NPs et leurs nanocomposites, des films ayant des épaisseurs variant de 120 à 260 nm avec différents morphologies et structures ont été synthétisées par deux méthodes de préparations sur substrats de verre de 1 cm² de surface et 0,5 mm d'épaisseur.

Tous les films des VO-NPs et leurs nanocomposites présentent une transition isolant-métal. Malheureusement, dans le présent travail, en raison de l'absence d'un module Peltier, qui permet de chauffer les films analysés de la température ambiante à 100 °C puis les refroidir ensuite jusqu'à 20 °C, les différentes techniques de caractérisations utilisées ne nous permettent pas d'étudier la diminution et/ou l'augmentation de la transition de phase de chaque dioxyde de vanadium soit même. L'enjeu de ce travail réside dans l'amélioration et l'optimisation des propriétés électriques des VO-NPs et leurs nanocomposites synthétisées par les deux voies de synthèse.

Afin de mesurer la conductivité et la résistivité électrique des VO-NPs et leurs nanocomposites en fonction des paramètres externes, la méthode de quatre pointes en ligne a été mise en place. Cette méthode non destructive permet de mesurer la résistivité et la conductivité des différents films synthétisées.

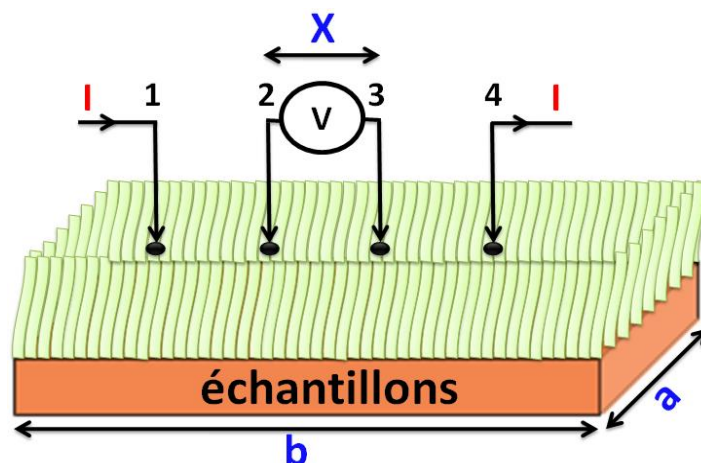


Figure IV-16: Schéma descriptif du principe de la mesure de résistivité avec 4 pointes en ligne

Une représentation schématique du principe de la mesure de résistivité et de conductivité par quatre pointes en ligne est montrée dans la Figure IV-16. Les quatre pointes sont alignées et équidistantes de 1 mm posées par la suite sur la surface de l'échantillon. La tension et le courant

CHAPITRE IV: Etudes des propriétés vibrationnelles et optoélectroniques des nanocomposites à base des oxydes de vanadium

sont injectés respectivement entre les pointes intérieures et extérieures. Dans le cas de nos mesures, nous avons utilisé un substrat de 1x1 cm² et l'espace (X) entre les pointes était de 1 mm.

Les épaisseurs de nos films varient entre 120 et 280 nm et sont calculés par le profilomètre DektakXT Stylus. Ces épaisseurs sont négligeables devant la longueur (a), la largeur (b) et la distance X entre deux pointes, respectivement. Les lignes de courant sont parallèles à la surface assurant ainsi que la résistivité et la conductivité des films synthétisés sont données respectivement par les équations IV.1 et VI.2.

$$\rho = C \times e \times \frac{V}{I} \quad \text{Eq.IV.2}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Eq.IV.3}$$

Avec

ρ : La résistivité ($\Omega.m$)

σ : La conductivité ($S.m^{-1}$)

e: L'épaisseur du film (nm).

C: Une constante liée à la configuration géométrique de la mesure [45].

V: La tension (Volts).

I: Le courant (A).

Le Tableau IV-1 montre les différentes valeurs de C pour différentes géométries [47]. Puisque, l'espace X était de 1 mm alors les valeurs de a/b et b/X étaient de 1 et 10, respectivement. Ce qui donne une valeur de la constante C de 4.2209.

Tableau IV-1: Facteurs correctifs C en fonction des dimensions de l'échantillon et des pointes équidistances [47]

b/X	1.0	1.25	1.5	1.75	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	7.50	10.0	15.0	20.0	40.0	∞
a/b=1							2.4575	3.1137	3.5098	4.0095	4.2209	4.33882	4.4516	4.5120	4.5324
a/b=2			1.4788	1.7196	1.9454	2.3532	2.7000	3.2246	3.5749	4.0361	4.2357	4.3947	4.4553	4.5129	4.5324
a/b=3	0.9988	1.2467	1.4893	1.7238	1.9475	2.3541	2.7005	3.2248	3.5750	4.0362	4.2357	4.3947	4.4553	4.5129	4.5325
a/b≥4	0.9994	1.2248	1.4893	1.7238	1.9475	2.3541	2.7005	3.2248	3.5750	4.0362	4.2357	4.3947	4.4553	4.5129	4.5324

Le Tableau IV-2, montre les valeurs des épaisseurs, des résistivités et des conductivités des VO-NPs et leurs nanocomposites en fonction du pH, du temps et de la température du recuit. La résistivité à l'état isolant est de $6.3 \cdot 10^{-1} \Omega.m$ pour la phase mixte VO₂ (A) + VO₂ (B) à pH = 2, puis elle diminue pour atteindre $1,6 \cdot 10^{-2} \Omega.m$ à pH = 4. En revanche, pour le pH = 5, la résistivité à l'état métallique est quasiment invariable de l'ordre de $10^{-4} \Omega.m$ pour le VO₂ (B). Au-delà (pH = 7 → 9), elle devient plus faible ($10^{-5} \rightarrow 10^{-6} \Omega.m$). Simultanément, la résistivité passe de plus de cinq ordres de grandeur de l'état isolant de la phase mixte VO₂ (A) + VO₂ (B) à l'état métallique de VO₂

CHAPITRE IV: Etudes des propriétés vibrationnelles et optoélectroniques des nanocomposites à base des oxydes de vanadium

(H₂O)_{0,5}, lorsque le pH varie de 2 à 9, respectivement. Dans le cas des nanocomposites synthétisés par voie hydrothermale, dans un premier temps, l'accroissement du pH augmente la conductivité de six ordres de grandeur de l'état isolant (pH = 2; rGO/VO₂ (A) + VO₂ (B)) à l'état métallique (pH = 9; rGO/VO₂ (H₂O)_{0,5}). Et d'autre part, l'introduction de rGO provoque une augmentation de la conductivité (1 ordre de grandeur) des VO-NPs dans les nanocomposites.

Tableau IV-2: Valeurs calculées des épaisseurs, des résistivités et des conductivités des VO-NPs et rGO/VONPs en fonction du pH, température et du temps.

Paramètres externes	Structure	Epaisseur (e; nm)	Résistivité (ρ ; $\Omega \cdot m$)	Conductivité (σ ; S. m ⁻¹)	Caractère
VO-NPs synthétisées par voie hydrothermale					
pH = 2	VO ₂ (A) + VO ₂ (B)	182.09	6.3 10 ⁻¹	0.158 10 ¹	Isolant
pH = 3	VO ₂ (A) + VO ₂ (B)	164.56	3.1 10 ⁻¹	0.322 10 ¹	Isolant
pH = 4	VO ₂ (A) + VO ₂ (B)	136.33	1.6 10 ⁻²	0.625 10 ²	Isolant
pH = 5	VO ₂ (B)	122.72	5.1 10 ⁻⁴	0.196 10 ⁴	Métal
pH = 7	VO ₂ (P)	186.96	4.5 10 ⁻⁵	0.222 10 ⁵	Métal
pH = 9	VO ₂ (H ₂ O) _{0,5}	202.36	1.1 10 ⁻⁶	0.909 10 ⁶	Métal
200 °C	VO ₂ (B)	125.723	9 10 ⁻⁵	0.11 10 ⁵	Métal
300 °C	VO ₂ (B) + V ₂ O ₅	188.254	2.16 10 ⁻⁴	0.46 10 ⁴	Métal
400 °C	V ₂ O ₅ + V ₃ O ₇	139.021	3.2 10 ⁻⁴	0.312 10 ⁴	Métal
500 °C	V ₃ O ₇	220.01	1.2 10 ⁻⁶	0.83 10 ⁶	Métal
VO-NPs synthétisées par voie micro-ondes SRC					
30 minutes	Amorphe	162.32	9 10 ⁻¹	0.11 10 ¹	Isolant
60 minutes	Amorphe	144.21	3. 10 ⁻³	0.33 10 ³	Isolant
90 minutes	VO ₂ (R)	120.21	0.72. 10 ⁻⁴	1.38 10 ⁴	Métal
30 minutes	Amorphe	155.01	8.2. 10 ⁻¹	0.12 10 ¹	Isolant
60 minutes	VO ₂ (B) + V ₆ O ₁₃	219.64	7.9 10 ⁻³	0.12 10 ³	Isolant
200 °C (90 min)	VO ₂ (R)	166.13	0.54 10 ⁻⁴	1.85 10 ⁴	Métal
300 °C (90 min)	V ₂ O ₅	164.89	0.14 10 ⁻⁴	7.14 10 ⁴	Métal
400 °C (90 min)	V ₂ O ₅	133.98	1.2 10 ⁻⁴	0.833 10 ⁴	Métal
500 °C (90 min)	V ₂ O ₅	121.21	0.39 10 ⁻⁶	2.56 10 ⁶	Métal
300 °C (60 min)	VO ₂ (B) + V ₆ O ₁₃	164.89	7.5. 10 ⁻³	0.13 10 ³	Isolant
400 °C (60 min)	VO ₂ (B) + V ₆ O ₁₃	133.98	8.9. 10 ⁻²	0.11 10 ²	Isolant
500 °C (60 min)	VO ₂ (B)	121.21	1.16. 10 ⁻¹	0.86 10 ¹	Isolant
rGO/VO-NPs synthétisées par voie hydrothermale					
pH = 2	rGO/VO ₂ (A) + VO ₂ (B)	224.09	2.18 10 ⁻²	0.45 10 ²	Isolant
pH = 3	rGO/VO ₂ (A) + VO ₂ (B)	200.56	1.6 10 ⁻²	0.625 10 ²	Isolant
pH = 4	rGO/VO ₂ (A) + VO ₂ (B)	186.33	6.9 10 ⁻³	0.625 10 ³	Isolant
pH = 5	rGO/VO ₂ (B)	162.72	1.09 10 ⁻⁴	0.91 10 ⁴	Métal
pH = 7	rGO/VO ₂ (B)	236.96	2.9 10 ⁻⁵	0.344 10 ⁵	Métal
pH = 9	rGO/VO ₂ (H ₂ O) _{0,5}	260	6.4 10 ⁻⁷	0.15 10 ⁷	Métal
rGO/VO-NPs synthétisées par voie micro-ondes SRC					
60 min	rGO/VO ₂ (B) + V ₆ O ₁₃	219.64	2.6 10 ⁻⁴	0.38 10 ⁴	Métal
90 min	rGO/VO ₂ (R)	119.65	1.8 10 ⁻⁵	0.55 10 ⁵	Métal

L'évolution des propriétés électriques de monoclinique VO₂ (B) synthétisé par voie hydrothermale en fonction de la température du recuit est montrée dans le Tableau IV.2. Lorsqu'on augmente la température du recuit de 200 à 500 °C, les différents structures des oxydes de vanadium (VO₂ (B), V₂O₅ et V₃O₇) ont un comportement métallique et la meilleure conductivité est celle de triclinique V₃O₇ est de l'ordre de 10⁶ S.m⁻¹. Pour les films synthétisés par voie micro-

ondes SRC pendant 90 minutes, la conductivité passe de deux ordres de grandeur tout en augmentant la température du recuit, où la meilleure conductivité (V_2O_5) obtenue pour un recuit de 500 °C est de l'ordre de 10^6 S. m^{-1} . Par contre, dans le cas de la phase mixte $VO_2 (B) + V_6O_{13}$, le recuit à un effet inverse sur le comportement de la conductivité/résistivité électrique. Ceci traduit par une diminution de la conductivité de deux ordres de grandeur et les films ayant un caractère isolant. Ceci est surprenant. Afin d'apporter des éléments d'explication, les mesures ont été refaites plusieurs fois, donnant toujours les mêmes résultats. La seule explication possible peut être liée à l'utilisation de l'éthanol en tant que agent réducteur ; l'excès d'éthanol utilisé durant la croissance de $VO_2 (B) + V_6O_{13}$ peut être inversé le comportement de la conductivité sous l'effet du recuit. Ce qui résulte sur l'augmentation du nombre de défauts électroniques suivie par la diminution de la mobilité des porteurs de charge. La meilleure résistivité ($VO_2 (B)$; (isolant)) obtenue pour un recuit de 500 °C est de l'ordre de $10^{-1} \Omega. m$.

Le comportement de la conductivité électrique en fonction du temps de croissance pour $VO_2 (R)$ et $VO_2 (B) + V_6O_{13}$ est décrit dans le Tableau IV.2.

Les phases amorphes isolantes représentent des faibles conductivités électriques. Ensuite, une augmentation significative de la conductivité électrique de deux ordres de grandeur a été observée à 90 minutes ($VO_2(R)$; métallique). L'effet du temps est le même dans le cas de la phase mixte $VO_2 (B) + V_6O_{13}$ ou la conductivité est augmentée par deux ordres de grandeur et le caractère reste isolant. Dans le cas des nanocomposites synthétisés par micro-ondes SRC, une amélioration significative de la conductivité électrique métallique de deux ordres de grandeur a été détectée après l'incorporation de rGO avec les nanostructures des oxydes de vanadium. Nos résultats prouvent que l'augmentation de la durée de croissance et l'introduction de rGO dans le nanocomposites permet d'améliorer les propriétés électriques des VO-NPs et d'élargir leurs champs d'applications.

L'étude électrique que nous avons aussi établie, basée sur la méthode de quatre pointes en ligne montre que la conductivité électrique est augmentée de deux et six ordres de grandeur sous l'effet du temps/recuit et de pH, respectivement. Dans la Figure IV-17, certains VO-NPs et leurs nanocomposites sont isolants tels que $VO_2 (A) + VO_2 (B)$, $VO_2 (B) + V_6O_{13}$ et $rGO/VO_2 (A) + VO_2 (B)$ d'autre sont métalliques à savoir le $VO_2 (B)$, $VO_2 (P)$, $VO_2 (H_2O)_{0.5}$, $VO_2 (R)$, $V_2O_5 V_3O_7$, $rGO/VO_2 (B)$, $rGO/VO_2 (H_2O)_{0.5}$, $rGO/VO_2 (R)$ et $rGO/VO_2 (B) + V_6O_{13}$, nous avons montré que ces transitions peuvent s'effectuer sous différents stimuli externes (dopage, temps, température, pH), et s'accompagner d'une modification de la densité des porteurs de charge influencent sur les propriétés optoélectroniques des VO-NPs et leurs nanocomposites.

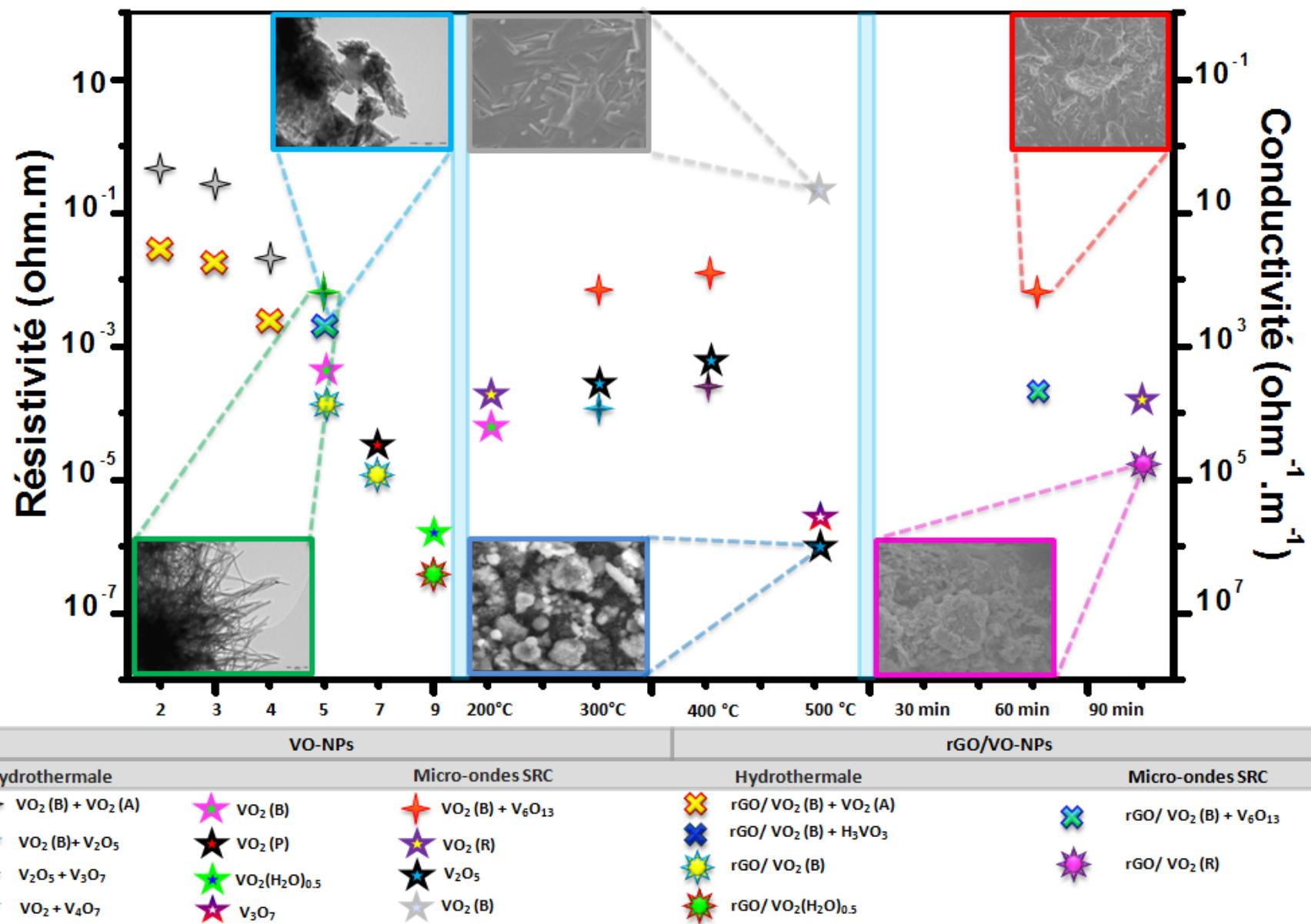


Figure IV-17: Valeurs de la conductivité et de la résistivité des VO-NPs et leurs nanocomposites

Conclusion

Ce quatrième chapitre a été consacré à l'étude des propriétés vibrationnelles, optiques et électriques des VO-NPs et leurs nanocomposites synthétisées par les deux voies de synthèse. En effet, l'introduction des feuilles de rGO ne se limite pas à la modification des propriétés vibrationnelles des VO-NPs, qui est confirmée par la formation de nouvelles bandes IR et Raman après la nucléation des VO-NP sur la surface des couches de graphène réduit. Mais elle a aussi pour effet d'améliorer les propriétés optiques des VO-NPs dans les nanocomposites. Simultanément, le contrôle de la concentration de NaOH joue également un rôle important dans la formation de VO-NPs dans le nanocomposite et aussi dans l'amélioration de ses propriétés optiques. Ce qui confirme que le pH et l'introduction des nanofeuilles de graphène ont pour effet de modifier la stoechiométrie et la cristallinité des nanoparticules d'oxyde de vanadium. Les différents paramètres tels que le dopage, le pH, le temps de maintien et la température du recuit entraînent une réduction du nombre de défauts électroniques tout en augmentant la mobilité des porteurs de charge, ce qui se traduit par une amélioration de la conductivité électrique des VO-NP et de leurs nanocomposites indépendamment de la méthode de synthèse utilisée, hydrothermale ou micro-ondes SRC. Les mesures de la conductivité électrique de différents films démontrent une augmentation de deux et six ordres de grandeur sous l'effet du temps/recuit et du pH, respectivement. Par conséquent, les propriétés prometteuses des VO-NPs et de leurs nanocomposites synthétisés par voies hydrothermale/micro-ondes SRC offrent la possibilité d'utilisation dans de nombreux domaines, y compris les électrodes pour les batteries lithium-ion (LIBs).

Références

- [1] M. Khenfouch, U. Buttner, M. Baïtoul, and M. Maaza, "Synthesis and characterization of mass produced high quality few layered graphene sheets via a chemical method," *Graphene*, 2014.
- [2] I. Derkaoui, M. Khenfouch, I. Elmokri, S.J. Moloi, B.M. Mothudi, M.S. Dhlamini, M. Maaza, I. Zorkani, and A. Jorio, "Experimental investigation of the effect of graphene nanosheets on the optical-electrical properties of vanadium oxide nanocomposites," *Graphene*, vol. 5, no. 1, p. 14, 2016.
- [3] S. Pei, and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide". *Carbon*, vol. 50, no. 9, pp. 3210-3228, 2012.
- [4] S. Gilje, S. Han, M.Wang, K. L. Wang, and R. B. Kaner, "A chemical route to graphene for device applications". *Nano letters*, vol. 7, no. 11, pp. 3394-3398, 2007.
- [5] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate)", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, no. 2, pp.155-158, 2006.
- [6] H. Aarab, "Étude et caractérisation de composites nanotubes/poly (p-phénylène vinylène) par spectroscopies optiques et vibrationnelles", Thèse de Doctorat à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdelalh, 2005.
- [7] A. Das, B. Chakraborty, and A. K. Sood, "Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects," *Bulletin of Materials Science*, vol. 31, no. 3, pp. 579-584, (2008).
- [8] M. Sathish, T. Tomai, and I. Honma, "Graphene anchored with Fe₃O₄ nanoparticles as anode for enhanced Li-ion storage," *Journal of Power Sources*, vol. 217, pp. 85-91, 2012.
- [9] Y. Guo, X. Sun, Y. Liu, W. Wang, H. Qiu, and J. Gao, "One pot preparation of reduced graphene oxide (RGO) or Au (Ag) nanoparticle-RGO hybrids using chitosan as a reducing and stabilizing agent and their use in methanol electrooxidation," *Carbon*, vol. 50, no. 7, pp. 2513-2523, 2012.
- [10] A. C. Ferrari, and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon," *Physical review B*, vol. 61, no. 20, pp. 14095, 2000.
- [11] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, and Saito, R. "Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy," *Physical chemistry chemical physics*, vol. 9, no. 11, pp. 1276-1290, 2007.
- [12] G. Eda, and M. Chhowalla, "Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics," *Advanced materials*, vol. 22, no. 22, pp. 2392-2415, 2010.
- [13] F.Sediri, and N. Gharbi, "Nanorod B phase VO₂ obtained by using benzylamine as a reducing agent," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 139, no. 1, pp. 114-117, 2007.
- [14] S. Pavasupree, Y. Suzuki, A. Kitiyanan, S. Pivsa-Art, and S. Yoshikawa, "Synthesis and characterization of vanadium oxides nanorods," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, no. 6, pp. 2152-2158, 2005.
- [15] V.Lavayen, C. O'Dwyer, G. Cárdenas, G. Gonzalez, and C. S. Torres, "Towards thiol functionalization of vanadium pentoxide nanotubes using gold nanoparticles," *Materials research bulletin*, vol. 42, no. 4, pp. 674-685, 2007.
- [16] I. Derkaoui, M. Khenfouch, I. Elmokri, B. M. Mothudi, M. S. Dhlamini, S. J. Moloi, and M. Maaza, "Structural and optical properties of hydrothermally synthesized vanadium oxides nanobelts," *In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 186, no. 1, p. 012007, 2017.
- [17] R. Li, and C. Y. Liu, "VO₂(B) nanospheres: Hydrothermal synthesis and electrochemical properties," *Materials Research Bulletin*, vol. 45, no. 6, pp. 688-692, 2010.
- [18] G. Faggio, V. Modafferi, G. Panzera, D. Alfieri, and S. Santangelo, "Micro-Raman and photoluminescence analysis of composite vanadium oxide/poly-vinyl acetate fibres synthesised by electro-spinning," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 43, no. 6, pp. 761-768, 2012.
- [19] R. Baddour-Hadjean, A. Marzouk, and J. P. Pereira-Ramos, "Structural modifications of Li_xV₂O₅ in a composite cathode (0 ≤ x < 2) investigated by Raman microspectrometry," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 43, no. 1, pp. 153-160, 2012.
- [20] P. Schilbe, "Raman scattering in VO₂," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 316, pp.600-602, 2002.
- [21] G. I. Petrov, V. V. Yakovlev, and J. Squier, "Raman microscopy analysis of phase transformation mechanisms in vanadium dioxide," *Applied physics letters*, vol. 81, no. 6, pp 1023-1025, 2002.
- [22] E. Baudrin, G. Sudant, D. Larcher, B. Dunn, and J. M. Tarascon, "Preparation of nanotextured VO₂ (B) from vanadium oxide aerogels," *Chemistry of materials*, vol. 18, no. 18, pp. 4369-4374, 2006.
- [23] M. Z Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R. M. Wallace, M. Chhowalla, and Y. Chabal, "The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 40, pp. 19761-19781, 2011.
- [24] S. Ndwandwe, P. Tshibangu, and E. D. Dikio, "Synthesis of Carbon Nanospheres From Vanadium β-Diketonate Catalyst," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 6, pp 749-760, 2011.
- [25] P. Schilbe, "scattering in VO₂," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 316, pp. 600-602, 2002.
- [26] F. Théobald, "Étude hydrothermale du système VO₂-VO₂, 5-H₂O," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 53, no. 1, pp. 55-71, 1977.

- [27] I. Derkaoui, M. Khenfouch, B. M. Mothudi, A. Jorio, I. Zorkani, and M. Maaza, "PH effect on the optoelectronic properties of graphene vanadium oxides nanocomposites," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 23, pp. 17710–17718, 2017.
- [28] L. Soltane, F. Sediri, and N. Gharbi, "Hydrothermal synthesis of mesoporous VO₂·½(H₂O) nanosheets and study of their electrical properties," *Materials Research Bulletin*, vol. 47, no. 7, pp. 1615-1620, 2012.
- [29] J. G. Liu, and D. Xue, "Cation-induced coiling of vanadium pentoxide nanobelts," *Nanoscale research letters*, vol. 5, no. 10, p. 1619, 2010.
- [30] I. Derkaoui, M. Khenfouch, I. Elmokri, B.M. Mothudi, M.S. Dhlamini, S.J. Moloi, A. Jorio, I. Zorkani, and M. Maaza, "The effect of graphene layers on the growth of vanadium oxide nanostructures : Structural , morphological and optical investigations and mechanisms revelation," *J. Adv. Mater*, vol. 8, no. 3, pp. 276–282, 2017
- [31] V. Murgia, E. M. F. Torres, J. C. Gottifredi, and E. L. Sham, "Sol–gel synthesis of V₂O₅–SiO₂ catalyst in the oxidative dehydrogenation of n-butane," *Applied Catalysis A: General*, vol. 312, pp. 134-143, (2006).
- [32] J. Liu, and D. Xue, "Cation-induced coiling of vanadium pentoxide nanobelts," *Nanoscale research letters*, vol. 5, no. 10, pp. 1619, 2010.
- [33] G. I. Petrov, V. V. Yakovlev, and J. Squier, "Raman microscopy analysis of phase transformation mechanisms in vanadium dioxide," *Applied physics letters*, vol. 81, no. 6, pp. 1023-1025, 2002.
- [34] X. Chen, W. Zhao, F. Wang, and J. Xu, "Preparation and characterization of vanadium (IV) oxide supported on SBA-15 and its catalytic performance in benzene hydroxylation to phenol using molecular oxygen," *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 21, no. 5, pp. 481-487, 2012.
- [35] Z. Luan, J. Xu, H. He, J. Klinowski, and L. Kevan, "Synthesis and spectroscopic characterization of vanadosilicate mesoporous MCM-41 molecular sieves," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 50, pp. 19595-19602, 1996.
- [36] D. C. M. Dutoit, M. Schneider, P. Fabriziooli, and A. Baiker, "Vanadia– Silica Low-Temperature Aerogels: Influence of Aging and Vanadia Loading on Structural and Chemical Properties," *Chemistry of materials*, vol. 8, no. 3, pp. 734-743, 1996.
- [37] H. Golinska, P. Decyk, M. Ziolek, J. Kujawa, and E. Filipek, "Sb-V-O_x catalysts—Role of chemical composition of MCM-41 supports in physicochemical properties," *Catalysis Today*, vol. 142, no. 4, pp. 175-180, 2009.
- [38] S. De, A. Dey, and S. K. De, "Characterization and transport properties of intercalated polypyrrole–vanadium pentoxide xerogel nanocomposite," *Solid state communications*, vol. 137, no. 12, pp. 662-667, 2006.
- [39] S. De, A. Dey, and S. K. De, "Electrical transport and optical properties of vanadyl phosphate—polyaniline nanocomposites," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, no. 1, pp. 66-72, 2007.
- [40] L. Liu, T. Yao, X. Tan, Q. Liu, Z. Wang, D. Shen, and Y. Xie, "Room-Temperature Intercalation–Deintercalation Strategy Towards VO₂ (B) Single Layers with Atomic Thickness," *Small*, vol. 8, no. 24, pp. 3752-3756, 2012.
- [41] Y. T. Wang, and C. H. Chen, "Facile growth of thermochromic VO₂ nanostructures with greatly varied phases and morphologies," *Inorganic chemistry*, vol. 52, no. 5, pp. 2550-2555, 2013.
- [42] Y. Wang, Z. Zhang, Y. Zhu, Z. Li, R. Vajtai, L. Ci, and P. M. Ajayan, "Nanostructured VO₂ photocatalysts for hydrogen production," *Acs Nano*, vol. 2, no. 7, pp. 1492-1496, 2008.
- [43] J. Liu, and D. Xue, "Thermal oxidation strategy towards porous metal oxide hollow architectures," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 13, pp. 2622-2627, 2008.
- [44] J. Givernaud, A. Crunteanu, J. C. Orlianges, A. Pothier, C. Champeaux, A. Catherinot, and Blondy, P. "Microwave power limiting devices based on the semiconductor–metal transition in vanadium–dioxide thin films," *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 58, no. 9, pp. 2352-2361, 2010.
- [45] S. Lee, I. N. Ivanov, J. K. Keum, and H. N. Lee, "Epitaxial stabilization and phase instability of VO₂ polymorphs," *Scientific reports*, vol. 6, pp. 19621, 2016.
- [46] I. Derkaoui, M. Khenfouch, B.M. Mothudi, M. Maaza, I. Zorkani, A. Jorio, "Microwave assisted growth of nanorods vanadium dioxide VO₂ (R): structural and electrical properties," *IOP journal of Physics : conference series* 984 012006, 2018.
- [47] F. M. Smits, "Measurement of sheet resistivities with the four-point probe," *Bell Labs Technical Journal*, vol 37, no. 3, pp. 711-718, 1958.

Conclusion Générale et perspective

Ce travail de thèse concerne l'élaboration et l'étude des propriétés des VO-NPs et leurs nanocomposites. L'approche choisie concerne les caractérisations structurales, morphologies, vibrationnelles, optiques et électriques des films synthétisés par deux différentes voies d'élaboration en fonction des sollicitations extérieurs tels que le pH, le temps et la température du recuit.

La valeur du pH, ou l'addition de quelques ions dans la solution, pourrait favoriser la formation d'une phase particulière ou d'une morphologie désirée. Dans nos résultats, différentes phases du VO₂ nanostructuré ont été élaborées par la variation du pH, sans avoir besoin de techniques sophistiquées ni de catalyseurs. Nous avons utilisé le V₂O₅ comme source de vanadium et N₂H₄.H₂O tant que agent réducteur et la variation du pH est causée par l'ajout du NaOH. Le contrôle de pH, montre que les ions V⁵⁺ dans le V₂O₅ ont été réduits en ions V⁴⁺ (VO₂ (A) + VO₂ (B), VO₂ (B), VO₂ (P), VO₂ (H₂O)_{0,5}) par l'hydrate d'hydrazine dans la réaction. Bien que, l'accroissement de la cristallinité et le changement de la taille des cristallites provoqué par l'augmentation de pH. Par ailleurs, l'introduction des nanofeuillets de rGO contribue à modifier la morphologie et à améliorer la stœchiométrie et la cristallinité des VO-NP dans le nanocomposite contribuant ainsi à une meilleure absorption optique traduite par l'apparition des nouveaux pics dans les nanocomposites.

Il n'y a pas de rapport concernant l'effet du temps sur la croissance et la formation des nanoparticules des oxydes de vanadium synthétisées par voie micro-ondes SRC au meilleur de nos connaissances. En revanche, nos résultats confirment que le temps est un paramètre nécessaire dans la formation des VO-NPs et leurs nanocomposites. De plus, pour la première fois, nous avons synthétisé des nanotiges cristallisées de VO₂ (R) dans des conditions extraordinaires; un temps relativement plus court et à une température plus basse (90 minutes, 180 °C) par voie micro-ondes SRC.

Généralement, les principaux produits directement obtenus par voie hydrothermale sont les nanostructures de phase VO₂ (B). Pour cela, nous avons suivi l'évolution de la structure de monoclinique VO₂ (B) en fonction de la température du recuit. Lorsqu'on augmente la température du recuit jusqu'à 400 °C, nous avons détecté l'oxydation de VO₂ (B) (V⁴⁺) en nanoparticules de V₂O₅ (V⁵⁺), suivie par la réduction de V₂O₅ (V⁵⁺) en nanoparticules de V₃O₇ (V^{3,5+}) à 500 °C. Les nanostructures V₂O₅ et V₃O₇ peuvent être obtenues par un procédé de traitement à haute température et transformées à partir de VO₂ (B). Par conséquent, les différentes nanoparticules des oxydes de vanadium ont été sélectivement synthétisées avec des structures de phase contrôlables VO₂ (B), V₂O₅ et V₃O₇ sous un traitement thermique. Les VO-NPs synthétisées par voie micro-

ondes SRC, présentent une transition de phase, à des températures élevées ($>400\text{ }^{\circ}\text{C}$), effectuée par l'oxydation des nanotiges de VO_2 (R), d'état d'oxydation V^{+4} , en nanoparticules de V_2O_5 d'état d'oxydation V^{+5} . Ce phénomène d'oxydation est provoqué par le traitement thermique, causé par l'absorption d'oxygène de l'atmosphère pendant du recuit. Conséquemment, la température du recuit affecte la cristallinité et la morphologie des VO-NPs et permet de contrôler la structure, la taille et la morphologie du produit final préparé par les deux voies d'élaborations.

Les caractéristiques électriques des VO-NPs et leurs nanocomposites, ont été étudiées à l'aide de la mesure de la résistivité par la méthode des 4 pointes en ligne, montrent notamment que la conductivité électrique est augmentée de deux et six ordres de grandeur sous l'effet du temps/recuit et de pH, respectivement. Nos résultats montrent que les trois principaux facteurs pour avoir une bonne conductivité électrique des VO-NPs et leurs nanocomposites synthétisées par voies hydrothermale/micro-ondes SRC sont l'augmentation du temps/recuit et de la concentration de NaOH, ce qui entraîne une diminution du nombre de défauts électroniques tout en augmentant la mobilité des porteurs de charge. Par conséquent, l'état du recuit, le temps de croissance et le pH sont des paramètres cruciaux pour contrôler la conductivité électrique. De façon générale, cette étude a pour objectif d'améliorer les performances électriques des VO-NPs et leurs nanocomposites dans de nombreux domaines, notamment les électrodes pour les batteries lithium-ion (LIBs).

De nombreux résultats prometteurs ont été obtenus au cours de cette thèse, ouvrant la voie à plusieurs perspectives dans les domaines des nanocomposites basés sur les oxydes de vanadium à transition de phase.

En ce qui concerne l'étude des propriétés électriques des VO-NPs et leurs nanocomposites étudiées, n'est pas suffisante pour la conclusion générale. L'étude pourrait être élargie en intégrant ces oxydes de vanadium nanostructurés et leurs nanocomposites en tant que électrodes dans les batteries de lithium afin d'améliorer leurs performances électrochimiques dans le domaine de stockage d'énergie.

D'autres perspectives concernent directement le 'dopage' de dioxyde de vanadium le VO_2 , différents types de dopage pourraient être envisagés, bien sûr du dopage atomique comme le molybdène ou le tungstène qui a pour effet de diminuer la température de transition de VO_2 à la température ambiante pour répondre aux besoins actuels, notamment pour les fenêtres intelligentes dans le domaine de conversion de l'énergie.

Enfin, afin d'explorer d'autres voies de synthèse, des travaux importants pourraient être consacrés aux processus de croissance des films de VO_2 pur et dopé par la voie sol gel. Ainsi, nous pouvons étudier le processus d'activation thermique de la transition de phase de VO_2 (M).

Liste des publications

Publiées

- [1] I. Derkaoui, M. Khenfouch, I. Elmokri, S.J. Moloi, B.M. Mothudi, M.S. Dhlamini, M. Maaza, I. Zorkani, A. Jorio, Experimental investigation of the effect of graphene nanosheets on the optical-electrical properties of vanadium oxide nanocomposites, *Graphene*. 5 (2016) 14. **FI: 2.26**
- [2] I. Derkaoui, M. Khenfouch, I. Elmokri, B.M. Mothudi, M.S. Dhlamini, S.J. Moloi, A. Jorio, I. Zorkani, M. Maaza, The effect of graphene layers on the growth of vanadium oxide nanostructures: Structural, morphological and optical investigations and mechanisms revelation, *Advanced Materials Letters*, 8 (2017) 276–282. **FI: 1.46**
- [3] I. Derkaoui, M. Khenfouch, I. Elmokri, B.M. Mothudi, M.S. Dhlamini, S.J. Moloi, I. Zorkani, A. Jorio, M. Maaza, Structural and optical properties of hydrothermally synthesized vanadium oxides nanobelts, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, IOP Publishing, 2017: p. 12007. **FI: 0.32**
- [4] I. Derkaoui, M. Khenfouch, B.M. Mothudi, A. Jorio, I. Zorkani, M. Maaza, PH effect on the optoelectronic properties of graphene vanadium oxides nanocomposites, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 17710–17718. **FI: 2.019**
- [5] I. Derkaoui, M. Khenfouch, B.M. Mothudi, M. Maaza, I. Zorkani, A. Jorio, Microwave assisted growth of nanorods vanadium dioxide VO₂ (R): structural and electrical properties, *IOP journal of Physics : conference series* 984 012006 (2018). **FI: 0.43**
- [6] I. Derkaoui, M. Khenfouch, B.M. Mothudi, A. Jorio, I. Zorkani, M. Maaza, Facile growth of varied phases and morphologies of vanadium oxides nanostructures: structural and electrical properties, *Superlattices and Microstructures* (2018), 10.1016/j.spmi.2018.06.044. **FI: 2.12**

En cours de soumission

- [1] I. Derkaoui, M. Khenfouch, B.M. Mothudi, A. Jorio, I. Zorkani, M. Maaza, Growth Mechanism, structural and optical properties of VO₂(B)+ V₆O₁₃ by Microwave SRC synthesis (Optical materials) **FI: 2.23**
- [2] I. Derkaoui, M. Khenfouch, B.M. Mothudi, A. Jorio, I. Zorkani, M. Maaza, One step facile synthesis of vanadium oxides based nanocomposites, (*Arabian Journal of Chemistry*). **FI: 4.5**

Liste des communications orales & affichés

□ *communications Nationales:*

1. Communication **Orale:**

I. Derkaoui, M. Khenfouch, B. M. Mothudi, A. Jorio, I. Zorkani, M. Maaza. "Optoelectronic Properties of Vanadium Oxide Nanocomposites." Miniworkshop " Matériaux diélectriques, Systèmes quantiques et matériaux polymères (04/2016- FSDM Fès-Maroc).

□ *communications Internationales:*

1. Communication **Orale:**

I. Derkaoui, M. Khenfouch, I. EL Mokri, B. M. Mothudi, A. Jorio, I. Zorkani, M. Maaza. "Structural and optical properties of vanadium oxide based nanocomposites." Les XII^{ème} Journées Maghrébines des Sciences Des Matériaux JMSM (11/2015- FST Fès-Maroc).

2. Communication **Poster:**

I. Derkaoui, M. Khenfouch, I. EL Mokri, B. M. Mothudi, A. Jorio, I. Zorkani, M. Maaza. "Growth Mechanism, Structural, and Optical Properties Hydrothermally Synthesized Vanadium Oxide Nanobelts." Les XII^{ème} Journées Maghrébines des Sciences Des Matériaux JMSM (11/2015- FST Fès-Maroc).

3. Communication **Poster:**

I. Derkaoui, M. Khenfouch, I. EL Mokri, B. M. Mothudi, A. Jorio, I. Zorkani, M. Maaza. "Growth Mechanism, structural and optical properties of vanadium oxides based nanocomposites prepared by Hydrothermal Synthesis." Winter College on Optics: Optical Frequency Combs from multispecies gas sensing to high precision interrogation of atomic and molecular targets (02/2016- ICTP, Trieste, Italie).

4. Communication **Orale:**

I. Derkaoui, M. Khenfouch, I. EL Mokri, B. M. Mothudi, I. Zorkani, M. Maaza, A. Jorio. "The Effect of reduced Graphene oxide on the structural, Optical and Electrical Properties of Vanadium Oxide Nanocomposites." The International meeting on Nano and Smart Materials for Renewable Energy (NASMARE' 2016). (02/2016- FSBM, Casablanca, Maroc).

5. Communication **Orale:**

I. Derkaoui, M. Khenfouch, I. EL Mokri, B. M. Mothudi, S.J. Moloi, I. Zorkani, M. Maaza, A. Jorio " Electrical and optical properties of vanadium oxide based nanocomposites prepared by hydrothermal synthesis" 3rd International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials (10/2016 Nice France).

6. Communication **Poster:**

I. Derkaoui, M. Khenfouch, B. M. Mothudi, I. Zorkani, M. Maaza, A. Jorio. "PH effect on the optoelectronic properties of graphene vanadium oxides nanocomposites." 2^{ème} Colloque Franco-Marocain sur les Energies Renouvelables et leur intégration aux réseaux de Transport et de Distribution. (04/2017- FST, Fès, Maroc).

7. Communication **Poster:**

I. Derkaoui, M. Khenfouch, B. M. Mothudi, I. Zorkani, M. Maaza, A. Jorio. "Vanadium oxides based nanocomposites and applications." 2^{ème} Colloque Franco-Marocain sur les Energies Renouvelables et leur intégration aux réseaux de Transport et de Distribution. (04/2017- FST, Fès, Maroc).

8. Communication **Orale**:

I. Derkaoui, M. Khenfouch, B. M. Mothudi, I. Zorkani, M. Maaza, A. Jorio. "Control phases and morphologies of vanadium oxides nanoparticles." 1st International Materials Science And Engineering For Green Energy Conference. IMSEGEC (05/2017- Université Alakhawayn, Ifrane, Maroc).

9. Communication **Poster**:

I. Derkaoui, M. Khenfouch, B. M. Mothudi, I. Zorkani, M. Maaza, A. Jorio. "Facile growth of varied phases and morphologies of vanadium oxides nanostructures: structural and electrical properties." 1st International Materials Science And Engineering For Green Energy Conference. IMSEGEC (05/2017- Université Alakhawayn, Ifrane, Maroc).

10. Communication **Orale**:

I. Derkaoui, M. Khenfouch, B. M. Mothudi, I. Zorkani, M. Maaza, A. Jorio. "Vanadium oxide prepared by microwave synthesis for energy storage with improved electrochemical performance." The 1st International online conference on Nanoscience and Nanotechnology "N@NO'2017. (12/2017- UNISA, Florida, Afrique de Sud).

11. Communication **Poster**:

I. Derkaoui, M. Khenfouch, B. M. Mothudi, I. Zorkani, M. Maaza, A. Jorio. "Microwave assisted growth of vanadium oxide nanoparticles VO₂ (R): structural and electrical properties." The 1st International online conference on Nanoscience and Nanotechnology "N@NO'2017. (12/2017- UNISA, Florida, Afrique de Sud).

12. Communication **Poster**:

I. Derkaoui, M. Khenfouch, B. M. Mothudi, I. Zorkani, M. Maaza, A. Jorio. "Microwave assisted growth of vanadium oxide nanoparticles VO₂ (R): structural and electrical properties." VI^{ème} Edition Conférence Internationale Franco-Maghrébine de Nanosciences 'CFMN2018'. (03/2018- FSBM, Casablanca, Maroc).

□ **Conférences Organisées**

Avril 2016

LPTA à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz Fès "Miniworkshop sur les Matériaux diélectriques Systèmes quantiques et matériaux polymères " Conférence nationale, Maroc.

Décembre 2017

UNISA à l'Université d'Afrique de Sud." **The 1st International online conference on Nanoscience and Nanotechnology "N@NO'2017"**. Conférence Internationale, Afrique de Sud.