

# THESE

En vue de l'obtention du: **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires

Discipline : Physique

Spécialité : Physico-chimie des matériaux

Présentée et soutenue le 28/09/2019 par :

**Ghassane TIOUITCHI**

**Phosphore noir/phosphorène : Synthèse, caractérisation et applications**

## JURY

Abdelilah BENYOUSSEF	PES, Académie Hassan II des Sciences et Techniques-Rabat	Président
Abdallah El KENZ	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Directeur
Mustapha AIT ALI	PES, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad - Marrakech	Co-directeur
Hamid EZ-ZAHRAOUY	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Examineur/rapporteur
Mohammed LAHCINI	PES, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cadi Ayyad - Marrakech	Examineur/rapporteur
Ismael SAADOUNE	PES, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cadi Ayyad- Marrakech	Examineur
Mohamed HAMEDOUN	PES, Fondation MAScIR-Rabat	Examineur
Omar MOUNKACHI	PA, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Invité

Année Universitaire: 2018/2019

### Résumé

Dans ce travail, nous présentons une méthode de synthèse hautement efficace pour la préparation de phosphorène à partir de phosphore rouge au moyen de phosphore noir. Le phosphore noir a été synthétisé à l'aide du cuivre comme catalyseur. Des caractérisations (DRX, MEB, TEM, Raman...) ont été effectuées pour confirmer la haute qualité et la pureté du cristal synthétisé. La méthode d'exfoliation en phase liquide est utilisée pour exfolier le phosphore noir en phosphorène en utilisant la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) comme solvant. Le phosphore noir et le phosphorène synthétisés sont utilisés dans deux applications: les batteries et les nanocomposites (polymer/charges inorganique). Le phosphore rouge (RP) et le phosphore noir exfolié ont été mélangés avec des nanotubes de carbone par la méthode du « Spraydryer », ce qui a permis d'obtenir des composites nanostructurés de RP/NTC et de BP exfolié/NTC. La nanostructuration a été confirmée par MEB. Le potentiel de ces composites dans le domaine des batteries a été prouvé par des tests électrochimiques. Pour les nanocomposites polymères / charges inorganiques, on a intégré des nanofeuilles de phosphore noir synthétisées par l'exfoliation en phase liquide dans une matrice PVDF avec différentes teneurs (1, 2.5 et 5% en poids de BP) . Une caractérisation par diffraction des rayons X, de spectroscopie FTIR et de microscopie électronique à balayage a confirmé la qualité nanofeuilles de phosphore noir. Les nanocomposites ont été caractérisés en terme de performances structurelles, thermiques, électriques et mécaniques. On a constaté que la stabilité thermique du PVDF pur augmentait avec l'ajout de nanocomposants de phosphore noir atteignant 5% en masse. Pour la même concentration, la conductivité électrique a été fortement augmentée de  $3,3 \times 10^{-14}$  à  $5 \times 10^{-11}$  S/cm. De même, on a constaté que le module de Young augmentait de 56%. Le phosphore noir en tant que nanocharge semble être une bonne alternative pour obtenir des nanocomposites présentant des performances améliorées.

**Mots-clefs :** Phosphore noir; exfoliation ; PVDF ; phosphorène ; MEB.

### Abstract

In this work, we present a highly efficient synthesis method for the preparation of phosphorene from red phosphorus by means of black phosphorus. Black phosphorus was synthesized using a cheap and high-quality using Cu-catalyst. Characterizations (DRX, SEB, TEM, Raman...) were performed to confirm the high quality and purity of black phosphorus crystal. Liquid phase exfoliation method is used to exfoliate black phosphorus to phosphorene by using N - methyl-2-pyrrolidone (NMP) as solvent. The as-synthesized black phosphorus and phosphorene are used in two applications: batteries and nanocomposites. The exfoliated black phosphorus were mixed with carbon nanotubes by the spraydryer method, which made it possible to obtain nanostructured RP / CNT and exfoliated BP / CNT composites. Nanostructuration has been confirmed by SEM. the potential of these composites in the field of batteries has been proven by electrochemical tests. For polymer / inorganic nanocomposites, the few-layers black phosphorus nanosheets with different contents (1, 2.5 and 5 wt.%) were used to produce nanocomposites based on polyvinylidene fluoride. The nanocomposites were characterized in terms of structural, thermal, electrical, and mechanical performances. The thermal stability of neat PVDF was found to increase with BP nanofillers addition reaching at 5 wt. %. For the same concentration, the electrical conductivity was sharply increased from  $3.3 \times 10^{-14}$  to  $5 \times 10^{-11}$  S/cm. Similarly, Young's modulus was found to increase by 56 %. Black phosphorus as nanofillers appears to be a good alternative to obtain nanocomposites with improved performances.

**Key Words :** black phosphorus ; Exfoliation ; PVDF ; phosphorene ; MEB.

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...  
Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour,  
Le respect, la reconnaissance...  
Aussi, c'est tout simplement que ...*



*Je dédie cette Thèse...*



## **A mon très cher Père**

*De tous les pères, tu es le meilleur. Tu as été et tu seras toujours un exemple pour moi par tes qualités humaines, ta persévérance et perfectionnisme. En témoignage de brut d'années de sacrifices, de sollicitudes, d'encouragement et de prières. Pourriez vous trouver dans ce travail le fruit de toutes vos peines et tous de vos efforts. En ce jour, j'espère réaliser l'un de tes rêves. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes respects, ma reconnaissance et mon profond amour. Puisse Dieu vous préserver et vous procurer santé et bonheur.*

## **A ma très chère Mère**

*Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie. Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance. J'espère ne jamais te décevoir, ni trahir ta confiance et tes sacrifices. Puisse Dieu tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et Bonheur.*

## **A mes chers deux frères Ayoub et Mohamed El Mehdi**

*En signe de l'affection et du grand amour que je vous porte, les mots sont insuffisants pour exprimer ma profonde estime. Je vous dédie ce travail en témoignage de ma profonde affection et de mon attachement indéfectible.*

*Que ce travail soit l'expression de mon estime pour vous et que Dieu vous protège, vous accorde santé, succès et plein de bonheur dans votre vie*

## **A la mémoire de ma grand mère Aicha et mon grand père Massaoud**

*Puisse Dieu vous avoir en sa sainte miséricorde et que ce travail soit une prière pour votre âme..*

**« A mes oncles, mes tantes, et mes grands-mères »**

**A mes amis ...**

**A ceux qui ont croisé mon chemin un jour ...**

## Remerciement

Ce présent travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse de doctorat au Laboratoire de Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCScI), de la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V sous la direction du professeur **Abdallah EL KENZ**, en collaboration avec la faculté de Sciences Semlalia à Marrakech sous la co-direction de **Mustapha AIT ALI**.

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadrant de thèse, **Mr. Abdallah EL KENZ**; professeur à l'université Mohammed V de Rabat, faculté des sciences, pour son encadrement académique et ses conseils scientifiques durant la période de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon co-encadrant de cette thèse de doctorat, **Mr. Mustapha Ait Ali**, professeur à l'université Cadi Ayyad, faculté des sciences Semlalia. Je le remercie infiniment pour sa présence quotidienne à mes côtés, sa disponibilité et le grand intérêt qu'il a accordé à mes productions. Vraiment il est exceptionnel avec des grandes qualités humaines et scientifiques, j'ai appris de lui beaucoup de choses tant au niveau professionnel que personnel. MERCI pour tout cher Professeur.

Je remercie vivement **Mr. Abdelilah BENYOUSSEF**, Professeur, et membre résident de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques à Rabat; d'avoir accepté d'être président de jury de cette thèse. Je le remercie aussi de sa collaboration et son accueil au sein du centre recherche matériaux-nanomatériaux à la Fondation MAScIR, d'avoir pris le soin de m'initier à la recherche et pour les échanges fructueux que nous avons entretenu.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à **Mr. Mohammed HAMEDOUN**, ancien professeur à l'Université Sidi Mohammed Ben Abdellah de Fès et chef de projets au sein du Centre Matériaux-Nanomatériaux à la Fondation MAScIR; de m'avoir accepté au sein de son équipe de recherche, aussi d'avoir accepté d'examiner cette thèse de doctorat, je lui exprime ma plus vive reconnaissance pour son accompagnement tout au long de ce travail.

Je voudrais également remercier **Mr. Hamid EZ-ZAHRAOUY**, professeur à l'université Mohammed V, faculté des sciences de Rabat, d'avoir accepté de rapporter et examiner cette thèse.

Je remercie aussi **Mr. Mohammed LAHCINI**, professeur à la faculté des Sciences et techniques de Marrakech de rapporter et examiner cette thèse.

Je tiens aussi à remercier **Mr. Ismael SAADOUNE**, professeur à la faculté des sciences et techniques de Marrakech d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Une attention particulière prêtée à **Mr. Omar MOUNKACHI**; professeur à l'université Mohammed V et membre invité dans cette thèse de doctorat, je le remercie pour son soutien, son aide et sa responsabilité vis-à-vis la réalisation des différentes phases de ce projet de thèse.

J'aimerais bien exprimer ma reconnaissance au service administratif de MAScIR qui est une fondation à but non lucratif qui a pour objectif de promouvoir la recherche scientifique et le développement technologique au Maroc. J'ai eu le privilège de réaliser mes expériences et l'intégralité de mes travaux dans les laboratoires de recherche de MAScIR et d'accéder à sa plateforme technique durant toute la période de la préparation de ma thèse. J'adresse mes vifs remerciements à la direction générale de MAScIR pour le soutien financier fourni.

Je tiens à remercier en particulier **Mr. Abdou LACHGAR**; professeur à l'Université de Wake Forest pour ses aides (matériel et précurseurs) qui ont initié la synthèse du phosphore noir. Je le remercie également pour les échanges scientifiques fructueux. Je l'ai apprécié beaucoup pour son temps, sa sympathie, sa gentillesse et sa serviabilité.

Je remercie chaleureusement **Mr. Aboukacem QAISS**, directeur du centre composites et nanocomposites au sein de MAScIR qui a assuré l'encadrement de la partie application nanocomposites de cette thèse. Je remercie également **Mr. Hamid ESSABIR**, professeur à l'école nationale des sciences appliquées d'Agadir, Je le remercie pour sa collaboration pour la partie nanocomposites, sa présence à mes côtés, pour sa disponibilité et pour le grand intérêt qu'il a accordé à mes travaux. Merci pour vos remarques fructueuses et vos conseils scientifiques. Ma grande admiration pour vos engagements professionnels.

Mes sincères remerciements s'adressent également à **Mr. Mounir El ACHABY**, chercheur à l'université Mohammed VI polytechnique de Benguerir; pour son aide pour les caractérisations des échantillons et ses remarques captivantes.

Je tiens à remercier **Mr. Abdelfattah MAHMOUD**, docteur au laboratoire GreenMat de l'université de Liège et **Mr. Frédéric BOSCHINI**, directeur de recherches au laboratoire GreenMat à l'université de Liège pour leurs encadrements, leurs conseils scientifiques et leurs accompagnements durant le séjour scientifique réalisé au laboratoire pour l'application du phosphore dans les batteries.

J'adresse mes remerciements à tous les ingénieurs, les docteurs, les étudiants chercheurs et les doctorants stagiaires à MAScIR et à l'université Mohammed VI: Marwan LAKHAL, Zakaria LAGHFOUR, Hassan AGALIT, Youssef AMMAR, Khadija EL LMAALAM, Brahim ABRAIME, Lahcen FKHAR, Abdelaziz NID-BAHAMI, Mohammed AIT-TAMERD, Ahmed ESSYED, Anass SIBARI... Merci pour votre collaboration, votre sympathie, votre gentillesse et pour les très bons moments que nous avons passé et partagé ensemble à la fondation MAScIR et l'université Mohammed VI.

Avant propos Je remercie chaleureusement **Mme Karima ECHTIOUI** et **Melle Fadoua El YAHYAOU**; au service administratif du centre d'études doctorales qui m'ont touché par leurs sympathies, leurs gentillesse et leurs serviabilités que je n'oublierai jamais.

Je remercie vivement et spécialement mes chers amis : **Said Ait Ali, Achraf MIMI, Mehdi BOUDRIBILA, Najib TIJANI, Mohamed EL HAIMER, Mohamed AGROU, Saad HAMZAOU, Abdellah AGHRAE, Youssef et Rachid IRHRAZ...**

## Production scientifique

### Revues à comité de lecture:

#### Acceptées

**I. “An easy route to synthesize high-quality black phosphorus from amorphous red phosphorus”**

G. Tiouitchi, M. Ait Ali, A. Benyoussef , M. Hamedoun , A. Lachgar , M. Benaissa , A. Kara, A. Ennaoui, A. Mahmoud, F. Boschini, H. Oughaddou, A.El Kenz, O. Mounkachi, Journal of Materials letters, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.019>

**II. “Black phosphorus-based polyvinylidene fluoride nanocomposites: Synthesis, processing and characterization”.**

G. Tiouitchi, A. Mahmoud, O.Mounkachi, M. Ait Ali, F.Boschini, A.Qaiss, M. Raji, R. Bouhfid, H. Essabir, composite part B, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107165>

#### En cours

**I. “Efficient production of few layers black phosphorus by liquid phase exfoliation : new material with high potentiel for solar cell applications”**

G.Tiouitchi, M. Ait Ali, A. Benyoussef, M. Hamedoun, A. Lachgar , A. Kara, A. Ennaoui , H.Oughaddou, A. El Kenz, and O. Mounkachi

**II. “From amorphous red phosphorus to few layers black phosphorus: a low-cost and efficient preparation process”.**

G.Tiouitchi, F. ElManjli, O. Mounkachi, A. Mahmoud, F. Boschini, A. Kara, H. Oughaddou, M. Hamedoun, A. Benyoussef and M. Ait Ali, Jordanian journal of physics (JJP)

**III. “Dimensional and stress/strain effects on thermodynamic properties of MgH<sub>2</sub> thin films: A first-principle study”**

G. Tiouitchi, M. Lakhal, M. Abdelaoui , M. Loulidi , M. Hamedoun,, A. Benyoussef, El Kenz 1 , and O. Mounkachi, International Journal of Hydrogen Energy.

### Brevet:

**Procédés de production du phosphore noir sans les phases secondaires, OMPIC 39442, Morocco**

## Communications dans des congrès internationaux

- I. Participation à la **2nd International Materials Science and Engineering for Green Energy**, *communication poster* “Density Functional study of hydrogen storage properties in thin-layers  $MgH_2$ ”
- II. Participation à EMCMRE-4: 4th **Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies**, *communication orale* “An Easy Route to Synthesis Black Phosphorus at Low Pressure and Soft Conditions”.
- III. Participation à EMCMRE-3: **Third Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies**, *communication oral* “Density Functional study of hydrogen storage properties in thin-layers  $MgH_2$ ”
- IV. Participation à la **Conférence Internationale sur les Nanosciences & Nanomatériaux pour l’Energie et la Médecine**, *communication orale* : “One pot Chemical synthesis of silicon sheets and nanoparticles »



## Résumé

Dans ce travail, nous présentons une méthode de synthèse hautement efficace pour la préparation de phosphorène à partir de phosphore rouge au moyen de phosphore noir. Le phosphore noir a été synthétisé à l'aide d'un catalyseur au Cu de haute qualité et bon marché. Des caractérisations (DRX, MEB, TEM, Raman...) ont été effectuées pour confirmer la haute qualité et la pureté du cristal synthétisé. La méthode d'exfoliation en phase liquide est utilisée pour exfolier le phosphore noir en phosphorène en utilisant la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) comme solvant.

Le phosphore noir et le phosphorène synthétisés sont utilisés dans deux applications: les batteries et les nanocomposites (polymer/charges inorganique). Le phosphore rouge (RP) et le phosphore noir exfolié ont été mélangés avec des nanotubes de carbone par la méthode du « Spraydryer », ce qui a permis d'obtenir des composites nanostructurés de RP/NTC et de BP exfolié/NTC. La nanostructuration a été confirmée par MEB. Le potentiel de ces composites dans le domaine des batteries a été prouvé par des tests électrochimiques. Pour les nanocomposites polymères / charges inorganiques, on a utilisé des nanofeuilles de phosphore noir à plusieurs couches basées sur une méthode d'exfoliation en phase liquide et différents teneurs en charges de phosphore noir exfolié (1, 2.5 et 5% en poids) pour produire des nanocomposites à base de polyfluorure de vinylidène. Une caractérisation complète en termes de diffraction de rayons X, de spectroscopie FTIR et de microscopie électronique à balayage a confirmé que les nanofeuilles de phosphore noir étaient de haute qualité structurale. Les nanocomposites ont été caractérisés en termes de performances structurelles, thermiques, électriques et mécaniques. On a constaté que la stabilité thermique du PVDF pur augmentait avec l'ajout de nanocomposants de phosphore noir atteignant 5% en masse. Pour la même concentration, la conductivité électrique a été fortement augmentée de  $3,3 \times 10^{-14}$  à  $5 \times 10^{-11}$  S/cm. De même, on a constaté que le module de Young augmentait de 56%. Le phosphore noir en tant que nanocharge semble être une bonne alternative pour obtenir des nanocomposites présentant des performances améliorées.

**Mots clés :** Phosphore noir; exfoliation ; PVDF ; phosphorène ; MEB.

## **Abstract**

In this work, we present a highly efficient synthesis method for the preparation of phosphorene from red phosphorus by means of black phosphorus. Black phosphorus was synthesized using a cheap and high-quality using Cu-catalyst. Characterizations (DRX, SEB, TEM, Raman...) were performed to confirm the high quality and purity of black phosphorus crystal. Liquid phase exfoliation method is used to exfoliate black phosphorus to phosphorene by using N - methyl-2-pyrrolidone (NMP) as solvent. The as-synthesized black phosphorus and phosphorene are used in two applications: batteries and nanocomposites. The exfoliated black phosphorus were mixed with carbon nanotubes by the spraydryer method, which made it possible to obtain nanostructured RP / CNT and exfoliated BP / CNT composites. Nanostructuration has been confirmed by SEM. the potential of these composites in the field of batteries has been proven by electrochemical tests. For polymer / inorganic nanocomposites, the few-layers black phosphorus nanosheets with different contents (1, 2.5 and 5 wt.%) were used to produce nanocomposites based on polyvinylidene fluoride. The nanocomposites were characterized in terms of structural, thermal, electrical, and mechanical performances. The thermal stability of neat PVDF was found to increase with BP nanofillers addition reaching at 5 wt. %. For the same concentration, the electrical conductivity was sharply increased from  $3.3 \text{ e}^{-14}$  to  $5 \text{ e}^{-11}$  S/cm. Similarly, Young's modulus was found to increase by 56 %. Black phosphorus as nanofillers appears to be a good alternative to obtain nanocomposites with improved performances.

**Key Words:** Black phosphorus ; Exfoliation ; PVDF ; Phosphorene ; MEB.

## Liste des abréviations

**BP** : Phosphore noir (black phosphorus)

**RP** : Phosphore rouge (red phosphorus)

**WP** : Phosphore blanc (white phosphorus)

**CVT** : Transport de vapeur chimique (chemical vapor transport)

**LPE** : Exfoliation en phase liquide (liquid phase exfoliation)

**CVD** : dépôt chimique en phase vapeur

**HPT** : Torsion sous pression intense ( High Pressure Torsion)

**ARB** : Laminage accumulé ou (Accumulated Roll Bonding)

**ECAP** : Extrusion coude à aire égale (Equal Channel Angular Pressing)

**DMSO** : Diméthylsulfoxyde

**DMF** : Diméthylformamide

**DRX** : Diffraction rayons X

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**EDX** : Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

**TEM** : Microscopie électronique à transmission

**UV-vis-IR** : Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge

**DSC** : Calorimétrie différentielle à balayage

**NTC** : Nanotubes de Carbon

**TMD** : dichalcogénures de métaux de transition,

**PMMA**: Le poly(méthacrylate de méthyle)

**PVP** : La polyvinylpyrrolidone

**NMP**: N-méthyl-2-pyrrolidone

**PVDF** : Fluorure de polyvinylidène

**FET** : Transistors à effet de champs

**LIB**: Batteries Lithium-ion

**LSB**: Batteries Lithium-Soufre

**MIB**: Batteries Magnésium-ion

**SIB**: Batteries Sodium-ion

# Sommaire

REMERCIEMENT .....	3
PRODUCTION SCIENTIFIQUE.....	5
RÉSUMÉ .....	7
ABSTRACT .....	8
LISTE DES ABRÉVIATIONS .....	9
SOMMAIRE .....	10
LISTE DES FIGURES .....	13
LISTE DES TABLEAUX .....	18
INTRODUCTION GENERALE .....	19
<b>CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>24</b>
<b>I. NANOMATÉRIAUX .....</b>	<b>25</b>
I.1. HISTOIRE .....	25
I.2. DEFINITION .....	26
I.3. CLASSIFICATION DES MATERIAUX NANOSTRUCTURES .....	27
<b>II. PROCÉDÉS DE FABRICATION DES NANOMATÉRIAUX .....</b>	<b>31</b>
II.1. INTRODUCTION .....	31
II.2. PROCÉDES PAR VOIE PHYSIQUE .....	32
II.2.1. <i>Laser pulsé</i> .....	32
II.2.2. <i>Ablation laser en milieu liquide (ALML)</i> .....	33
II.2.3. <i>Irradiation ionique</i> .....	34
II.2.4. <i>Pyrolyse laser</i> .....	34
II.3. PROCÉDES PAR VOIE MECANIQUE .....	34
II.3.1. <i>Le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse</i> .....	34
II.3.2. <i>La consolidation et la densification</i> .....	35
II.3.3. <i>Les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc</i> .....	36
a. Extrusion coulée à aire égale (ou ECAP : Equal Channel Angular Pressing) .....	36
b. Laminage accumulé (ou ARB : Accumulated Roll Bonding) .....	36
c. Torsion sous pression intense (ou HPT : High Pressure Torsion) .....	37
II.4. PROCÉDES PAR VOIE CHIMIQUE.....	38
II.4.1. <i>Voie Sol-gel</i> .....	38
II.4.2. <i>Synthèse par précipitation</i> .....	39
II.4.3. <i>Synthèse par émulsion</i> .....	40
II.4.4. <i>Dépôt chimique en phase vapeur</i> .....	41
II.4.5. <i>Synthèse par exfoliation chimique</i> .....	41
<b>III. PHOSPHORE/PHOSPHORE NOIR/PHOSPHORÈNE.....</b>	<b>42</b>
III.1. HISTORIQUE ET GENERALITES .....	42
III.2. SYNTHÈSE DU PHOSPHORE NOIR .....	44
III.2.1. <i>Etat de l'art</i> .....	44
III.2.2. <i>Réactions de transport chimique en phase vapeur (CVT)</i> .....	45
III.2.3. <i>Synthèse du phosphore noir par CVT</i> .....	46
III.3. EXFOLIATION DU PHOSPHORE NOIR .....	55
III.3.1. <i>Etat de l'art</i> .....	55
III.3.2. <i>Exfoliation du phosphore noir en phase liquide</i> .....	56
III.4. PROPRIÉTÉS DU PHOSPHORE NOIR / PHOSPHORÈNE .....	65

III.4.1.	Propriétés structurales .....	65
III.4.2.	Propriétés électroniques .....	67
III.4.3.	Propriétés mécaniques.....	68
III.4.4.	Propriétés électrique/thermique et thermoélectrique .....	69
III.4.5.	Autres propriétés uniques du phosphore noir .....	71
III.5.	APPLICATIONS ET DISPOSITIFS A BASE DU PHOSPHORE NOIR / PHOSPHORENE .....	71
III.5.1.	Transistors à effet de champs .....	72
III.5.2.	Stockage d'énergie.....	74
III.5.2.1.	Batteries.....	74
a.	Batteries Lithium-ion.....	74
b.	Batteries Sodium-ion.....	75
c.	Batteries Lithium-Soufre .....	76
d.	Batteries Magnésium-ion .....	77
III.5.2.2.	Les supercondensateurs.....	81
III.5.3.	Catalyse.....	82
III.5.3.1.	Photocatalyse.....	83
III.5.3.2.	Electrocatalyse .....	85
<b>CHAPITRE 2 : SYNTHES ET CARACTERISATIONS : PHOSPHORE NOIR/PHOSPHORENE .....</b>		<b>88</b>
<b>I.</b>	<b>SYNTHÈSE DU PHOSPHORE NOIR – PHOSPHORÈNE .....</b>	<b>89</b>
I.1.	SYNTHÈSE DU PHOSPHORE NOIR .....	89
I.1.1.	Caractérisation structurale et morphologique .....	89
I.1.1.1.	Diffraction des rayons X (DRX).....	89
I.1.1.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	93
I.1.1.3.	Spectroscopie Raman.....	93
I.1.1.4.	Microscopie électronique à transmission (MET) .....	94
I.2.	EXFOLIATION DU PHOSPHORE NOIR – SYNTHÈSE DU PHOSPHORENE.....	95
I.2.1.	Exfoliation et centrifugation.....	95
I.2.2.	Morphologie de surface et l'épaisseur des couches .....	96
I.2.2.1.	Microscope à force atomique (AFM).....	96
I.2.2.2.	Diffusion de lumière .....	98
I.2.2.3.	Microscopie électronique en transmission à balayage .....	99
I.2.2.4.	Spectroscopie Raman.....	99
I.2.3.	Absorption optique : mesure et analyse de $\tau_{auc}$ .....	100
I.2.3.1.	Analyse UV-visible.....	100
I.2.3.2.	Analyse de $\tau_{auc}$ .....	100
I.2.3.3.	Conclusions .....	102
<b>CHAPITRE 3 : APPLICATIONS ET DISPOSITIFS A BASE DU PHOSPHORE NOIR / PHOSPHORENE .....</b>		<b>103</b>
<b>I.</b>	<b>BATTERIES.....</b>	<b>104</b>
I.1.	Etat de l'art.....	104
I.2.	Le séchage par atomisation « Spray Dryer » .....	104
I.3.	Phosphore rouge / nanotubes de Carbon.....	107
I.3.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	108
I.3.2.	Tests électrochimiques .....	109
I.4.	Phosphore noir/nanotubes de Carbon .....	114
I.4.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	114
I.4.2.	Tests électrochimiques .....	115
I.5.	Conclusion .....	117
<b>II.</b>	<b>NANOCOMPOSITES.....</b>	<b>118</b>
II.1.	Etat de l'art.....	118

II.2.	<i>Exfoliation du phosphore noir dans le DMF</i> .....	119
II.3.	<i>Préparation des nanocomposites par le mélange en solution</i> .....	119
II.3.1.	<i>Mélange en solution &amp; coulée-évaporation</i> .....	119
II.3.2.	<i>Conditions de mélange en solution des nanocomposites</i> .....	120
II.3.3.	<i>Préparation des nanocomposites par extrudeuse bi-vis</i> .....	121
II.3.4.	<i>Mise en forme des échantillons d'analyse</i> .....	122
II.4.	<i>Caractérisation structurale des nanocomposite BP/PVDF</i> .....	122
II.4.1.	<i>Infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)</i> .....	122
II.4.2.	<i>Microscopie électronique à balayage</i> .....	124
II.4.3.	<i>Analyse thermogravimétrique (TGA)</i> .....	125
II.4.4.	<i>Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i> .....	126
II.5.	<i>Propriétés électriques</i> .....	129
II.6.	<i>Propriétés mécaniques</i> .....	130
II.7.	<i>Conclusion</i> .....	133
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b> .....		<b>134</b>

## Liste des figures

<b>Figure 1:</b> Evolution de la science et de la technologie dans le futur.....	19
<b>Figure 2:</b> Principaux pays développant des nanotechnologies.....	21
<b>Figure 3:</b> Michael Faraday et les images de suspensions de l'or colloïdale.....	25
<b>Figure 4:</b> Schéma avec comparaison à l'échelle nanométrique.....	26
<b>Figure 5:</b> Exemple de la forme 0D, 1D, 2D, et 3D du Carbon.....	27
<b>Figure 6:</b> Schéma de quelques familles des matériaux 2D.....	28
<b>Figure 7:</b> Vue de dessus et vue de côté de certains matériaux 2D typiques. La cellule élémentaire primitive de chaque matériau est indiquée par des lignes noires dans la vue de dessus. ....	28
<b>Figure 8:</b> Evolution des publications sur le phosphore noir et le phosphorène pour les 15 dernières années (source : scopus.com). ....	29
<b>Figure 9 :</b> Les 2 approches d'élaboration des nano-objets et des nanomatériaux manufacturés.....	32
<b>Figure 10 :</b> Schéma descriptif de dépôt par ablation laser. ....	33
<b>Figure 11:</b> Schéma du principe de base de l'ablation laser en milieu liquide.....	33
<b>Figure 12:</b> Principe de la pyrolyse laser : Interaction entre un faisceau laser infrarouge et un précurseur gazeux ou liquide. ....	34
<b>Figure 13:</b> Schéma d'un dispositif de frittage flash.....	35
<b>Figure 14:</b> Schéma de principe de l'ECAP. L'échantillon passe au travers d'une filière coudée avec un angle par l'application d'une pression via un piston.....	36
<b>Figure 15:</b> Schéma de principe du laminage accumulé ou ARB d'après le procédé de Saito. ....	37
<b>Figure 16 :</b> Schéma de principe du HPT. L'échantillon est placé entre deux enclumes, un fixe (support) et un mobile (pluger) qui crée la torsion. La forte pression P de l'enclume mobile déforme l'échantillon grâce aux forces de frottement.....	38
<b>Figure 18:</b> Méthode typique de co-précipitation pour la synthèse de micro et nanoparticules.....	39
<b>Figure 17:</b> Les différents produits issus des procédés sol-gel.....	39
<b>Figure 19:</b> Diagramme de phase du système de microémulsion eau - tensioactif - huile démontrant différentes géométries d'agrégats de tensio-actifs constituées de : 1. Micelles sphériques. 2. Des micelles semblables à des bâtonnets. 3. Phase bicontinue irrégulière. 4. Micelles cylindriques inversées. 5. Micelles inversées. 6. Phase hexagonale. 7. Phase cubique. 8. Phase lamellaire. 9. Phase cubique inverse. 10. phase hexagonale inversée. (Zhang et al., 2003)[43].....	40
<b>Figure 20:</b> Schéma expliquant le principe de la déposition en phase chimique.....	41
<b>Figure 21:</b> Sonication de matériaux en couches 2D dans des milieux liquides: de mauvais solvants conduisent à un réempilement des feuilles telles que formées, tandis que de bons solvants stabilisent l'état exfolié.....	42
<b>Figure 22:</b> Différentes molécules et géométries possibles selon la valence du phosphore. ....	43
<b>Figure 23:</b> Voies des synthèses développées par Bridgman. ....	44
<b>Figure 24:</b> Montage de préparation des cristaux de phosphore noir par flux de bismuth (a) transformation du rouge en blanc (b) transformation du phosphore blanc en noir (c) image SEM du phosphore noir dans une matrice de bismuth.....	45
<b>Figure 26:</b> Image photographique d'une réaction de synthèse du phosphore noir dans un tube de silice après récupération du four[77].....	46
<b>Figure 25 :</b> Schéma du principe des réactions de transport chimique en phase vapeur (CVT) pour la cristallisation des solides dans un gradient de température. ....	46
<b>Figure 27:</b> Sections des sous-structures du phosphore noir (vue sur (100), partie supérieure) et $Au_3SnP_7$ (vue sur (010), partie inférieure). Les fragments d'anneau P comparables sont mis en évidence par des lignes noires pleines.....	47

<b>Figure 28:</b> Diffractogramme rayons X du phosphore noir synthétisé par Nigles et al. et diffractogramme calculé du phosphore noir. Après une préparation minutieuse de l'échantillon à plat, le problème de texture était considérablement réduit (diffractogramme supérieur). .....	49
<b>Figure 30:</b> (a) Schéma de la configuration expérimentale de la réaction CVT dans un four tubulaire avec deux zones de chauffage indépendantes. (b) Photographie des monocristaux d'o-BP. L'encart est la photographie d'un monocristal o-BP de 2 mm×3 mm.....	50
<b>Figure 29:</b> (a) Ampoule de silice représentative après la synthèse du phosphore noir. SnI <sub>4</sub> (orange) et le phosphore rouge (rouge) de la phase gazeuse sont condensés sur la zone chaude de l'ampoule. (b) Diffractogramme des rayons X et diagramme de Rietveld du phosphore noir .....	50
<b>Figure 31:</b> a, c, e, g, i) Photos des ampoules de silice avec les cristaux du phosphore noir synthétisé en utilisant RP@Sn@I <sub>2</sub> , RP@Pb@I <sub>2</sub> , RP@In@SnI <sub>4</sub> , RP@Cd@PbI <sub>2</sub> , RP@Bi@SnI <sub>4</sub> , respectivement ; (b, d, f, h, j) photos des cristaux du phosphore noir produits.....	52
<b>Figure 32:</b> (a-d) Photos de croissance du phosphore noir synthétisé en changeant le taux d'iode 0,2 mg, 7mg et 11mg respectivement dans la source RP@Pb@I <sub>2</sub> (e) La relation entre la masse de l'iode et le taux de conversion du phosphore noir. ....	53
<b>Figure 33:</b> Quelques exemples de l'exfoliation (a) électrochimique (b) mécanique et (c) en phase liquide.....	55
<b>Figure 34:</b> Exemple d'exfoliation du phosphore noir en phase liquide assistée par sonification suivi par centrifugation (photos en bas montre les dispersions). .....	56
<b>Figure 35:</b> a) Image MEB de nanofeuilles de BP individuelles (barre d'échelle 200 nm). b) Image AFM de la même zone, et leurs profils de hauteur (encart) correspondant aux lignes tracées (mêmes couleurs). F) Répartition statistique de l'épaisseur des flaques mesurée par AFM sur 70 nanofeuilles, obtenue à partir de solutions de DMF et de DMSO produites dans des conditions expérimentales identiques.....	57
<b>Figure 36:</b> Enquête sur les liquides organiques, montrant les concentrations de phosphore en 2D par rapport aux paramètres de solubilité de Hansen (a-c) et de Hildebrand (d) pour 18 solvants. Les graphiques de Hansen décrivent l'énergie due aux forces de dispersion (a), aux liaisons hydrogène (b) et aux forces intermoléculaires dipolaires (c). Les numéros 1 à 7 classent les meilleurs liquides: (1) benzonitrile, (2) 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, (3)1-vinyl 2-pyrrolidinone, (4) N-méthylformamide, (5) N-méthyl- 2-pyrrolidone, (6) N, Ndiméthylformamide, (7) 2-propanol. ....	58
<b>Figure 37:</b> a) Schémas illustrant le processus de fabrication d'une membrane en sandwich PMMA-BP-PMMA. b) Schémas montrant la fabrication par électrofilature de la membrane nanocomposite BP-PVP. ....	58
<b>Figure 38:</b> Exfoliation au solvant de la BP dans divers solvants par ultrasons en bout. (a) Schéma et (b) photographie de l'installation d'ultrasonication qui minimise l'exposition à l'air ambiant (c) Photographie d'une dispersion de BP dans le N-méthylpyrrolidone après ultrasons, centrifugation à 5000 rpm et centrifugation à 15000 tours/minute (de gauche à droite). (d) Tracé de la concentration pour divers solvants ayant différents points d'ébullition avant et après une centrifugation à 5000 rpm et (e) avec des tensions superficielles différentes après une centrifugation à 5000 rpm. ....	59
<b>Figure 39:</b> Images AFM (échelle d'amplitude: 5 à 5 nm (en haut à gauche), 1 à 1 nm (images agrandies)) de nanofeuilles de BP préparées par (a) une exfoliation mécanique, (b) une exfoliation au solvant dans le NMP et (c) une exfoliation mécanique suivie d'une immersion de 1 h dans le NMP. L'image la plus à gauche montre l'intégralité du la feuille, et les images progressant vers la droite, une vue agrandie immédiatement après l'exfoliation, jusqu'à 7 jours dans des conditions ambiantes. Des déformations structurelles (c'est-à-dire des bulles apparentes) sont observables sur l'échantillon exfolié mécaniquement après 1 jour et sur le reste des échantillons après 2 jours. Les flèches rouges et bleues indiquent la même position sur la feuille avant et après l'apparition de bulles,	



respectivement. Tous les flocons ont une épaisseur supérieure à 150 nm et toutes les barres d'échelle mesurent 1 $\mu\text{m}$ .....	60
<b>Figure 40:</b> a) Structure en sandwich de l'hybride graphène-phosphorene b) image TEM de l'hybride phosphorene-graphène c) image HRTEM de la coupe transversale de l'hybride phosphorene-graphène (le bord droit relevé en b).....	60
<b>Figure 41:</b> Préparation et morphologie de l'ultra mince B.P. nanofeuilles (a) Illustration schématique de l'exfoliation en masse de B.P. en nanofeuilles ultra-minces. (b) image TEM. (c) image AFM. (d) Image de hauteur correspondante. (e) photographie du supernatant des dispersions des nanofeuilles dans différents atmosphères (Ar, air, O <sub>2</sub> ) exposées à la lumière pendant 2 heures la dégradation des nanofeuilles dans l' O <sub>2</sub> était rapide (f) Spectres UV-vis de B.P. en vrac et nanofeuilles .....	61
<b>Figure 43:</b> (A) Photographie d'une dispersion de BP dans de l'eau désoxygénée avec et sans SDS. (B) Photographie d'une mesure de l'angle de contact avec l'eau sur une surface cristalline de BP plate telle qu'exfoliée. (C) Spectre d'absorbance optique de dispersions.....	62
<b>Figure 42:</b> (a) Influence de la puissance de sonication, (b) Concentration initiale de BP et (c) temps de sonication sur la concentration de nanofeuilles de BP dispersées dans de l'eau.....	62
<b>Figure 44:</b> Structures chimiques des liquides ioniques utilisés pour l'exfoliation du phosphore noir .	63
<b>Figure 45:</b> (a) Schéma de l'exfoliation du phosphore noir assisté par cisaillement. (b) Représentation du mécanisme d'exfoliation par cisaillement dans un régime d'écoulement laminaire dans les interstices entre le stator et le rotor (c) Photographie de nanofeuilles de phosphorene exfoliés dispersés dans de la NMP avant centrifugation. (d) Photographie de nanofeuilles de phosphorene dispersés dans de la NMP après centrifugation à 1000 rpm, à 3000 rpm et à 6000 rpm.....	64
<b>Figure 46:</b> Structure chimique du phosphore (a) blanc (b) rouge et (c) noir. ....	65
<b>Figure 47:</b> Structure atomique du (a) quelques couches du phosphore noir (b) phosphorene (monocouche) .....	66
<b>Figure 48:</b> Structure de bande électronique calculée pour les feuilles de phosphore noir, monocouche, bicouche, tricouches et en vrac. L'énergie est mise à l'échelle par rapport à l'énergie de Fermi EF.....	68
<b>Figure 49:</b> La relation contrainte-contrainte pour (a) les structures monocouches et (b) phosphorene bicouche. (c) La dépendance de direction du module de Young d'un phosphorene monocouche. ....	69
<b>Figure 50:</b> a) Propriétés anisotropes du P noir pour les applications thermoélectriques (b) Image du montage expérimental utilisé par flores et al [149] pour déterminer le coefficient de Seebeck du phosphore noir. (b) La tension générée thermoélectrique ( $\Delta V$ ) en fonction de la différence de température le long de l'échantillon de phosphore noir pendant un cycle d'échauffement et de refroidissement. Le coefficient Seebeck peut être extrait de la pente $S = +335 \pm 10 \mu\text{V/K}$ . ....	70
<b>Figure 51:</b> Applications potentielles du phosphore noir / phosphorene.....	72
<b>Figure 52:</b> Photographie et représentation schématique d'un transistor flexible à base de phosphorene encapsulé dans Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> déposé par dépôt de couches atomiques.....	73
<b>Figure 53 :</b> (a) Les premières mesures de charge / décharge de PG-SPS, PG et BP à une densité de courant de 100 mA g <sup>-1</sup> . (b) Capacité de débit des électrodes PG-SPS et PG avec des densités de courant variables.....	75
<b>Figure 54:</b> (a) Structure en sandwich de l'hybride phosphorene – graphène au cours de la sodiation / désodiation dans les SIBs. (b) Capacité spécifique et efficacité coulombienne de l'anode phosphorene-graphène (48,3% en poids P) sous différents courants (0,02 C, 3 C, 10 C) pendant 100 cycles. ....	76
<b>Figure 55:</b> (a) Electrode revêtu par le phosphore noir (b) Modèles DFT représentant l'interaction de polysulfures de lithium (Li <sub>2</sub> S <sub>8</sub> , Li <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> S <sub>2</sub> et Li <sub>2</sub> S) avec le phosphore noir (c) capacité spécifique et efficacité coulombienne des cellules Li – S du phosphore noir modifié, graphène modifié et le graphène. ....	77

<b>Figure 56 :</b> Les propriétés électrochimiques d'un dispositif LE-BP-ASSP avec électrodes de film BP (1,5 $\mu\text{m}$ ) (a) capacités de pile à différents taux de balayage (b) courbes CV à une vitesse de balayage de 1 $\text{V s}^{-1}$ (gauche) à des configurations différentes droite). (c) Stabilité cyclique d'un dispositif LE-BP-ASSP dans les autres configurations planes et coudées à 0,5 $\text{V s}^{-1}$ pendant 30 000 cycles. L'encart sur la gauche montre des courbes CV typiques dans les configurations plates et courbes, et l'encart sur la droite montre des images du dispositif dans les configurations mentionnées ci-dessus.....	82
<b>Figure 57:</b> Schéma des cycles de réaction d'un photocatalyseur C dans la transformation du réactif R en produit P.....	83
<b>Figure 58:</b> Alignement énergétique du phosphorène dans des conditions ambiantes, sous une contrainte de traction de 5% le long de l'axe a et sous une contrainte de traction de 7% le long de l'axe b avec $\text{pH} = 8,0$ .....	85
<b>Figure 59:</b> Schéma représentant des 4 processus de l'électrocatalyse[231].....	86
<b>Figure 60:</b> (a) Diffractogrammes du phosphore rouge utilisé pour la synthèse du phosphore noir et (b,c,d,e) des phases observées lors de l'optimisation de la quantité du cuivre pendant la synthèse..	90
<b>Figure 61:</b> Photographes du phosphore noir récupéré en utilisant une quantité de Cu de 22,75mg..	91
<b>Figure 62 :</b> Diffraction rayons X (DRX) du phosphore noir, en haut : une image du phosphore noir après lavage au toluène .....	92
<b>Figure 63:</b> Image de la microscopie électronique à balayage du phosphore noir synthétisé et l'analyse dispersive en énergie (EDX) d'une zone sélectionnée .....	93
<b>Figure 64:</b> Spectres Raman du phosphore noir synthétisé. ....	94
<b>Figure 65:</b> Analyse TEM du phosphore noir. En haut la frange correspondant.....	95
<b>Figure 66:</b> (a) Illustration de l'exfoliation en phase liquide du phosphore noir en utilisant la NMP comme solvant (b) variation de la coloration des suspension en fonction de la vitesse de centrifugation.....	96
<b>Figure 67:</b> Images AFM des couches de phosphorène (sonification 8H et centrifugation à 13000 rpm). ....	97
<b>Figure 68:</b> Image AFM de couches BP exfoliées (5mg/ml) déposées sur $\text{SiO}_2 / \text{Si}$ par un Spin coating	98
<b>Figure 69:</b> Distribution granulométrique de la suspension centrifugée de phosphore noir à 1000 et 13000 rpm, déterminée par diffusion dynamique de la lumière.....	98
<b>Figure 70:</b> Image TEM des feuilles BP. Insert: taille latérale du phosphore noir exfolié .....	99
<b>Figure 71:</b> Les spectres Raman du phosphore en vrac et les dispersions en nanofeuilles ont également été mesurés et tracés dans le but de comparaison après soustraction du signal de N-méthylpyrrolidone .....	100
<b>Figure 72:</b> (a) Spectre d'absorption UV / Vis des dispersions de phosphore noir dans la NMP (b) Tracés de $\tau_{\text{auc}}$ directs représentatifs de phosphore noir en vrac et centrifugé à 15000 rpm.....	101
<b>Figure 73:</b> Schéma du dispositif de séchage par atomisation.....	105
<b>Figure 74:</b> Principe de la formation des particules lors du séchage par atomisation [14]. ....	105
<b>Figure 76 :</b> Schéma du mécanisme de formation de particules composites avec des nanotubes de carbone par rapport à la formation de particules denses [273]. ....	106
<b>Figure 75:</b> Exemples de différentes morphologies obtenues par séchage par atomisation .....	106
<b>Figure 77:</b> Distribution de tailles du phosphore rouge (gris) commercial (bleu) broyé pendant une heure (orange) broyé pendant 8h.....	107
<b>Figure 78:</b> Image MEB des mélanges : a) 0.8 $\mu\text{m}$ 100%NTC b) 0.8 $\mu\text{m}$ 200%NTC c) 0.8 $\mu\text{m}$ 300%NTC d) 4 $\mu\text{m}$ e) 4 $\mu\text{m}$ 300%NTC.....	109
<b>Figure 79:</b> Les performances électrochimiques du composite phosphore rouge nanotubes de Carbon sous un potentiel de 2.0 – 0.01 V vs $\text{Li}/\text{Li}^+$ et un courant de 28mA a-c) profile galvano statique PR(0.8 $\mu\text{m}$ )-NTC 100% et du PR(0.8 $\mu\text{m}$ )-NTC 200% respectivement bd) performance cyclique du PR PR(0.8 $\mu\text{m}$ )-NTC 100% et du PR(0.8 $\mu\text{m}$ )-NTC 200% respectivement.....	110

<b>Figure 80 :</b> a) Profile galvanostatique et b) performance du cycle du composite PR(0.8um)-NTC 300%. .....	111
<b>Figure 81:</b> a) Profile galvanostatique et b) performance du cycle du composite PR(0.8um)-NTC300% en utilisant PVDF au lieu de CMC. ....	111
<b>Figure 82:</b> a) Profile galvano statique et b) performance du cycle du composite PR(4um)300%NTC.	112
<b>Figure 83:</b> a) Profile galvano statique et b) performance du cycle du composite PR(4um)300%NTC séché a 150°C pendant une nuit. ....	112
<b>Figure 84:</b> Profile galvano statique du phosphore rouge sous un régime de C/10 a) broyé à sec dans l'Agathe b) broyé dans l'eau.....	113
<b>Figure 85:</b> Poudres du phosphore noir exfolié et "spray dryé " avec a) 150% et b) 300% de nanotubes de carbon.....	114
<b>Figure 86:</b> Performance du cycle du composite (a) BP exfolié-NTC150% (b) BP exfolié NTC300%. ...	115
<b>Figure 87:</b> Profile galvano statique et performance du cycle du composite a,b) phosphore noir exfolié-150%NTC c,d) phosphore noir exfolié-300%NTC. ....	116
<b>Figure 88:</b> Etapes principales suivies dans la préparation de nanocomposites PVDF-BP.....	120
<b>Figure 89:</b> Micro-extrudeuse utilisée à l'échelle laboratoire. ....	121
<b>Figure 90:</b> Spectres FTIR du PVDF et de ses nano composites.....	123
<b>Figure 91:</b> Images MEB du PVDF renforcé avec : a,b,c) 2.5wt.%, et d,e,f) 5wt.% du phosphore noir. .....	125
<b>Figure 92:</b> Courbes TGA et DTG du PVDF et de ses nanocomposites .....	126
<b>Figure 93 :</b> Thermogrammes de cristallisation et de fusion du PVDF et de ses nanocomposites. ....	128
<b>Figure 94 :</b> Conductivité électrique du PVDF et de ses nanocomposite. ....	130
Figure 95: Résultats de traction en fonction de la teneur en BP : (a) module de Young (b) résistance à la traction (c) contrainte à la limite d'élasticité .....	132

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1:</b> Un recueil du type de structure, de l'année de synthèse, des méthodes de synthèse et des applications prometteuses pour le graphène, d'autres matériaux 2D et quelques TMDs majeurs. ....	30
<b>Tableau 2:</b> Présence du phosphore dans le corps humain (% massique).....	42
<b>Tableau 3:</b> Azote et phosphore présents dans les aliments (% massique).....	42
<b>Tableau 4:</b> Résumé des différentes voies testées pour la préparation du phosphore noir dans des basses pressions et température par S.Lange et al.....	48
<b>Tableau 5:</b> 32 groupes de métaux et d'halogénures pour la croissance du phosphore noir.....	54
<b>Tableau 6:</b> Méthodes de synthèse du phosphore noir et du phosphorene rapportées à ce jour.....	64
<b>Tableau 7:</b> Comparaison entre les coefficients Seebeck obtenus dans des travaux expérimentaux rapportés.....	71
<b>Tableau 8:</b> Résumé des propriétés électroniques du phosphorene monocouche comparées à celles du graphène et du MoS <sub>2</sub> . Les valeurs entre parenthèses sont celles indiquées dans la direction du zigzag, contrairement à la valeur précédente dans la direction du fauteuil.....	73
<b>Tableau 9:</b> Comparaison des performances du phosphorene avec le graphène et d'autres matériaux 2D dans le stockage d'énergie.....	79
<b>Tableau 10:</b> Comparaison des performances du phosphorene avec le graphène et d'autres matériaux 2D en application catalytique.....	86
<b>Tableau 11:</b> Les nominations utilisées dans l'analyse des phases.....	89
<b>Tableau 12:</b> Tableau récapitulatif de l'ensemble des expériences pour l'optimisation du quantité de Cu pour la synthèse du BP.....	91
<b>Tableau 13:</b> Comparaison des paramètres de réseau et des longueurs de liaison rapportées dans la littérature avec ce travail.....	92
<b>Tableau 14:</b> Transitions de bande à bande dans le phosphore noir [45].....	101
<b>Tableau 15:</b> Analyse du taux de Carbon dans chaque poudre.....	108
<b>Tableau 16:</b> Analyse du taux de Carbon dans chaque poudre.....	114
<b>Tableau 17:</b> Résumé de certaines propriétés électroniques et mécaniques du phosphorene monocouche par rapport à celles du graphène. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la direction zigzag contrairement à la valeur précédente dans la direction Armchair.....	118
<b>Tableau 18 :</b> La nomenclature de la série des nanocomposites de PVDF//nanofeuillets de phosphore noir exfolié.....	120
<b>Tableau 19:</b> Dégradation thermique de PVDF et PVDF-BP.....	126
<b>Tableau 20:</b> Résultats d'analyse thermique du PVDF et de ses nanocomposites.....	129

## INTRODUCTION GENERALE

Les nanosciences et la nanotechnologie demeurent la révolution technologique et scientifique d'aujourd'hui, comme c'était le cas de la micro technologie, avec les microprocesseurs et les micro-onduleurs dans les années 1970-1980. Depuis une dizaine d'années, le préfixe « nano » est sans doute le plus en vogue dans les revues scientifiques. Chaque mois, des centaines de publications illustrent la fécondité de cette nouvelle thématique. La terminologie nanotechnologies regroupe l'ensemble des techniques qui permet de manipuler, de fabriquer, de déplacer, d'assembler des matériaux, des objets ou des systèmes fonctionnels à l'échelle du nanomètre. L'acquisition des propriétés physico-chimiques grâce à cette nano-structuration ouvre ainsi un immense champ de recherches fondamentales et appliquées regroupées sous l'appellation de « nanosciences ».

A la pointe de la science et de la technologie, les nanosciences et les nanotechnologies offrent des opportunités, sans précédent pour les chercheurs, comme pour les entreprises et les investisseurs. Les nanotechnologies sont suffisamment mûres pour engendrer des bouleversements de la société d'une ampleur difficilement prévisibles dans les domaines techniques comme économiques et sociaux. Les premiers éléments à notre disposition, particulièrement les niveaux d'investissements, les taux de création de start'up et spin-off ainsi que les prises de brevets laissent penser que ces bouleversements seront au moins équivalents à ceux engendrés par les révolutions industrielles, mécaniques et informatiques des deux siècles précédents, et ceci dans une période probablement beaucoup

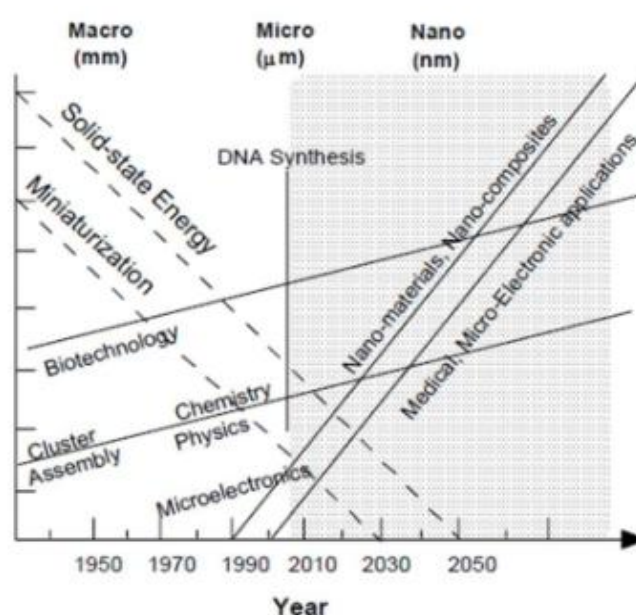


Figure 1: Evolution de la science et de la technologie dans le futur

plus courte. Toutes les études d'impacts sectoriels s'accordent sur le fait que toutes les branches de la société seront touchées par la déferlante des nanotechnologies.

La nanotechnologie et les nanomatériaux offriront de nouvelles solutions durables pour le développement des énergies renouvelables et les défis environnementaux. En matière de conversion d'énergie. On notera l'arrivée des nouvelles générations de cellules solaires à haut rendement, de piles à combustible, de dispositifs thermoélectriques, mais aussi celle de nano composites plus solides et plus légers pour les pales d'éoliennes qui offrent la possibilité de récolter plus d'énergie. Concernant le stockage d'énergie, l'industrie devrait prochainement proposer une nouvelle génération de piles rechargeables, de super condensateurs ou encore de nouveaux types de catalyseurs pour l'optimisation dans la production de carburant. Au niveau de l'économie d'énergie, on notera l'arrivée d'un nouveau type d'isolation par aérogel, mais aussi l'avènement du verre intelligent pour les fenêtres ou parois de bâtiment, ainsi que celui de l'éclairage LED ou OLED.

La nanotechnologie marquera également de son empreinte les industries de filtration et d'assainissement de l'environnement par l'intermédiaire de l'introduction à la vente des filtres pour la purification de l'eau et le dessalement, des systèmes de filtration de l'air destinés à éliminer les polluants intérieurs et extérieurs. La nanotechnologie permettra également de mettre au point de nouveaux adsorbants et catalyseurs en vue d'éliminer les contaminants.

Les nanotechnologies contribueront également dans d'autres domaines du développement durable tels que les bioemballages biodégradables et respectueux de l'environnement, les biocomposites ainsi que les bio-revêtements et peintures avec des propriétés similaires aux produits à base non-bio.

La richesse principale de ces nouveaux matériaux est d'ouvrir des perspectives extrêmement larges en termes de matériaux de grande diffusion sans rester confinées à des applications spécifiques. Grâce à leurs propriétés originales, les nanomatériaux confèrent des fonctions nouvelles et innovantes à de nombreux produits traditionnels. On peut percevoir les vecteurs de l'innovation du futur dans des domaines aussi stratégiques que l'énergie, l'environnement et la santé. Selon la commission européenne, le marché des nanotechnologies est estimé à 700 milliards d'euros en 2008. Il devrait atteindre 2000 milliards de dollars en 2015, et en matière d'emploi concerner 2 millions de personnes dans le monde.

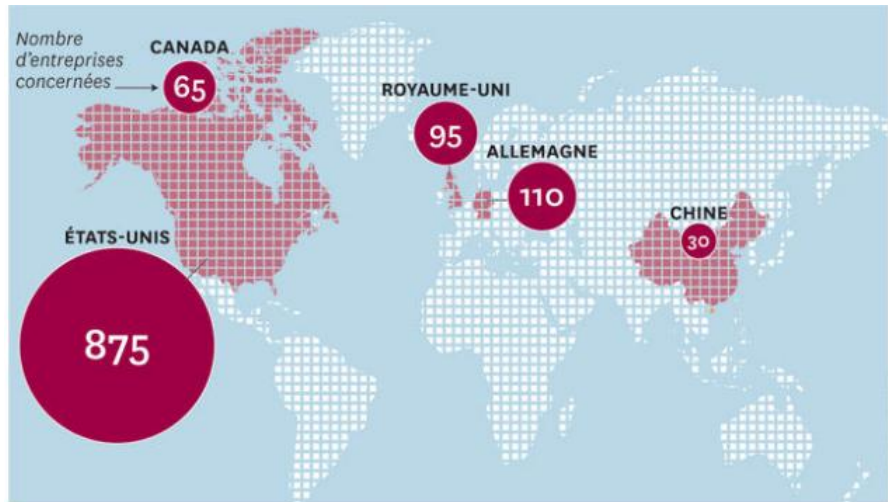


Figure 2: Principaux pays développant des nanotechnologies

Premier matériau de l'épaisseur d'un seul atome, le graphène a ouvert la voie à de nombreux autres matériaux ultrafins ou matériaux appelés 2D. Ces derniers, qui commencent à être fabriqués et étudiés dans les laboratoires, pourraient trouver de multiples applications en électronique et en optique. Certains de ces matériaux sont des corps simples : le graphène est une forme allotropique du carbone, le borophène (dont une première nanostructure de 36 atomes a été synthétisée en 2014) un allotrope du bore, le germanène un allotrope du germanium, le silicène (synthétisé en 2012) un allotrope du silicium.

Plusieurs de ces matériaux appartiennent au groupe des Xènes, qui sont voisins dans le tableau périodique : le germanène, le phosphorène, le stanène (à base d'étain).

D'autres matériaux 2D sont des corps composés. C'est le cas du graphane, qui est issu de l'hydrogénation complète d'une feuille de graphène, ou encore de la forme hexagonale du nitrure de bore.

Nombre de ces matériaux présentent une structure « en nid d'abeille », qui leur confère des propriétés mécaniques étonnantes. Une feuille de graphène est ainsi plus résistante à la rupture que l'acier (sa force de traction dépasse les 130 gigapascals), totalement flexible... et imperméable à tous les gaz.

Ces performances mécaniques vont de pair avec une grande fragilité (les bords de feuille en particulier sont extrêmement friables). On travaille aujourd'hui au développement d'hétérostructures de Van der Waals, constituées de différentes couches de matériaux 2D, qui permettraient de limiter ces inconvénients.

Parmi les matériaux 2D récemment développés : on s'intéresse au phosphorène qui est un allotrope du phosphore. Il représente la forme de phosphore noir à une ou plusieurs couches, il a été redécouvert en tant que matériau en couches bidimensionnel très prometteur pour les applications en électronique et en optoélectronique. La recherche sur ses propriétés fondamentales et ses applications a connu une croissance exponentielle. Dans cette perspective, nous passons en revue les progrès récents dans la recherche sur le phosphorène, en abordant des sujets relatifs à la fabrication, aux propriétés et aux applications; nous discutons également des défis et des axes de recherche futurs. Nous soulignons les propriétés électroniques, de transport, optoélectroniques, thermoélectriques et mécaniques intrinsèquement anisotropes du phosphorène résultant de sa structure plissée par rapport à celles du graphène et des dichalcogénures de métaux de transition (TMDs). La fabrication facile et les nouvelles propriétés du phosphorène ont inspiré la conception et la démonstration de nouveaux nanodispositifs; Cependant, les progrès ultérieurs reposent sur la résolution des obstacles techniques tels que les effets de dégradation de la surface et les techniques de fabrication non calibrables. Nous décrivons également brièvement les derniers développements de concepts de conception plus sophistiqués et de schémas de mise en œuvre qui répondent à certains des défis de la recherche sur le phosphorène. Ce matériau fascinant devrait continuer à offrir d'énormes possibilités de recherche et développement dans un avenir proche.

Dans la première partie de la thèse on introduira les nanomatériaux, les différentes techniques de synthèse et nano-structuration. Dans cette partie on inclura une définition, les caractéristiques du phosphore noir, ainsi les avancements récents de la synthèse du phosphore noir par CVT (chemical vapor transport). Dans ce sens, on mettra en évidence les techniques d'exfoliation pour la synthèse du phosphorène via le phosphore noir. La première partie finira par citer les différentes applications potentielles du phosphore noir et du phosphorène.

La deuxième partie contient les travaux expérimentaux réalisés pendant la thèse, synthèse du phosphore noir, exfoliation du phosphore noir pour la synthèse du phosphorène, ainsi que les différentes caractérisations structurales et morphologique pour confirmer la pureté et la qualité des produits obtenus.

La dernière partie comportera la valorisation de la partie expérimentale afin de trouver des applications potentielles du phosphore noir/ phosphorène dans des applications telles que : stockage d'énergie (les batteries) et comme charge dans les composites. Les résultats de ces applications et les propriétés résultantes seront inclus dans la partie.



## **Objectifs généraux de la thèse :**

- ❖ La synthèse du phosphore noir (BP).
- ❖ L'exfoliation du phosphore noir (synthèse du phosphorène).
- ❖ Applications du phosphore noir et phosphorène : batteries et nanocomposites.

## **Objectifs spécifiques de la thèse :**

- ❖ Maîtriser la synthèse phosphore noir (BP).
- ❖ Caractérisation du phosphore noir par DRX, MEB, EDX, TEM, Raman, UV-vis-IR ...
- ❖ Comprendre le mécanisme réactionnel de cette synthèse à l'aide des produits intermédiaire lors de la réaction et trouver un additif minéral ou catalyseur capable d'optimiser les conditions expérimentales
- ❖ Produire du phosphore noir à partir du phosphore rouge en optimisant les conditions de la réaction et le cout énergétique.
- ❖ Maîtriser l'exfoliation en phase liquide du phosphore noir en des nanofeuillets de phosphorène.
- ❖ Caractérisation des nanofeuillets exfoliés dispersé dans différents solvants.
- ❖ Comprendre l'effet du solvant pour optimiser le rendement des nano feuillets exfoliés
- ❖ Développer une procédure pour la modification des nanofeuillets, afin d'augmenter leurs dispersabilité et solubilité dans les solvants organiques.
- ❖ Chercher des applications potentielles pour le phosphorène.
- ❖ Contrôler la nanostructuration par le control des nanofeuilles de phosphore noir avec les nanotubes de carbon par la méthode Spray drying.
- ❖ Optimiser les conditions de mise en œuvre des nanofeuillets-NTC
- ❖ Réaliser des tests électrochimiques sur les mélanges phosphore noir exfolié- NTC pour des batteries Li-ions et Na-ions.
- ❖ Développer une stratégie pour la fabrication des nano composites polymères à base de nano feuillets du phosphorène.
- ❖ Optimiser les conditions de mise en œuvre des nano composites polymères.
- ❖ Réaliser des tests caractéristiques des composites afin de définir : les propriétés rhéologiques, propriétés mécaniques, électriques ....

# ***Chapitre 1 : Bibliographie***

# I. Nanomatériaux

## I.1. Histoire

L'histoire des nanomatériaux a commencé immédiatement après le «big bang» quand les nanostructures se sont formées dans les premières météorites. La nature a ensuite évolué de nombreuses autres nanostructures comme des squelettes, des coquillages... etc. L'histoire scientifique des nanomatériaux a toutefois commencé beaucoup plus tard. C'est ainsi en 1857 que Michael Faraday a rédigé l'un des premiers rapports scientifiques sur la synthèse de l'or colloïdal (figure 3). Les catalyseurs nanostructurés ont également été étudiés pendant plus de 70 ans. Au début des années 1940, des nanoparticules de silice précipitées étaient fabriquées et vendues aux USA et en Allemagne comme pour des renforts en caoutchouc en remplaçant le noir de carbone ultrafine. Dans les années 1960 et 1970, des nanopoudres métalliques pour les bandes d'enregistrement magnétiques ont été développées. En 1976, pour la première fois, Granqvist et Buhrman publiaient des nanocristaux produits par la technique d'évaporation des gaz inertes qui est devenue populaire par la suite.



*Figure 3: Michael Faraday et les images de suspensions de l'or colloïdale*

Récemment, il a été constaté que la peinture bleue Maya est un matériau hybride nanostructuré. L'origine de sa couleur et sa résistance aux acides et à la biocorrosion ne sont pas encore comprises mais des études d'échantillons authentiques de l'île de Jaina montrent que le matériau est constitué des cristaux d'argile en forme d'aiguille formant un super réseau de 1,4 nm, avec des intercalâtes de substrat de silicate amorphe contenant des inclusions de

nanoparticules métalliques (Mg). La couleur bleue est obtenue seulement lorsque ces deux nanoparticules et le super réseau sont présents.

Aujourd'hui, l'ingénierie des nanomatériaux se développe dans un nombre croissant de matériaux structuraux et fonctionnels, à la fois inorganiques et organiques, permettant de manipuler des fonctions mécaniques, catalytiques, électriques, magnétiques, optiques et électroniques.

## I.2. Définition

Les matériaux nanostructurés ou nanomatériaux connaissent un intérêt grandissant dans beaucoup de domaines technologiques et particulièrement celui des nanotechnologies, en raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition et de leurs caractéristiques nanométriques et atomiques. Ces matériaux peuvent se présenter sous forme de nanoparticules, films minces ou multicouches, poudres nanostructurées, alliages nanocristallins..etc.

Les nanomatériaux sont composés de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nanomètres). En effet, ces matériaux sont extrêmement petits de l'ordre du nanomètre, c'est-à-dire du milliardième de mètre ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Cela est équivalent à 1/100 de la largeur d'une molécule d'ADN ou bien encore 1/50000 de l'épaisseur d'un cheveu humain (figure 4). Les nanomatériaux peuvent être des métaux, céramiques, carbones. Ils ont des propriétés originales et spécifiques résultant de cet état extrême division ou de petite taille qui maximise le ratio surface/volume. Les effets de surface sont exacerbés avec éventuellement l'émergence d'effets quantiques affectant considérablement les propriétés optiques, électriques, magnétiques et mécaniques.

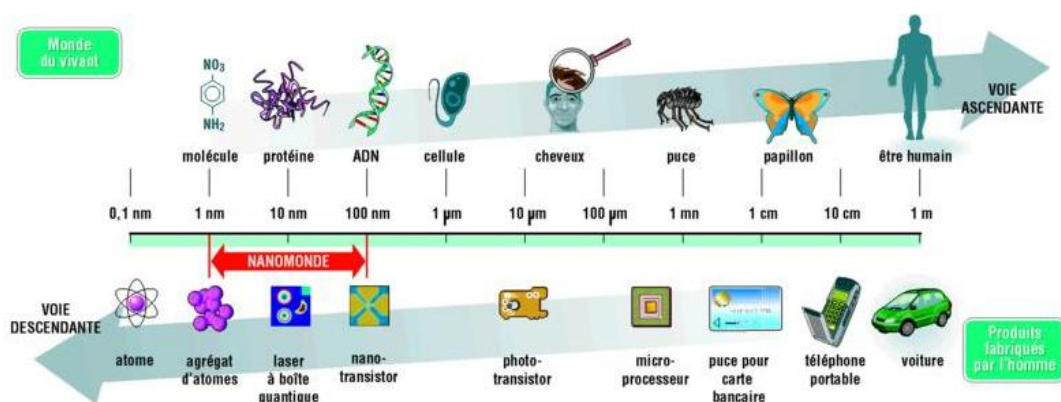


Figure 4: Schéma avec comparaison à l'échelle nanométrique

### I.3. Classification des matériaux nanostructurés

Il existe plusieurs façons de classer les nanomatériaux nanostructurés. Un nanomatériau peut être classé en fonction de la forme de sa nanostructure : zéro dimensionnel (0D), unidimensionnel (1D), bidimensionnel (2D) et tridimensionnel (3D). Les nanomatériaux 0D contiennent des sphères ou des amas qui sont considérés comme des particules ponctuelles. Les nanomatériaux 1D comprennent les nanotubes, les nano fils ou les bâtonnets. La forme bidimensionnel (2D) décrit les films, plaques, multicouches...et. 3D décrit les matériaux nano phasés constitués de grains de taille nanométrique équiaxes. Un exemple du Carbon dans toutes ses formes est montré dans la figure 5.

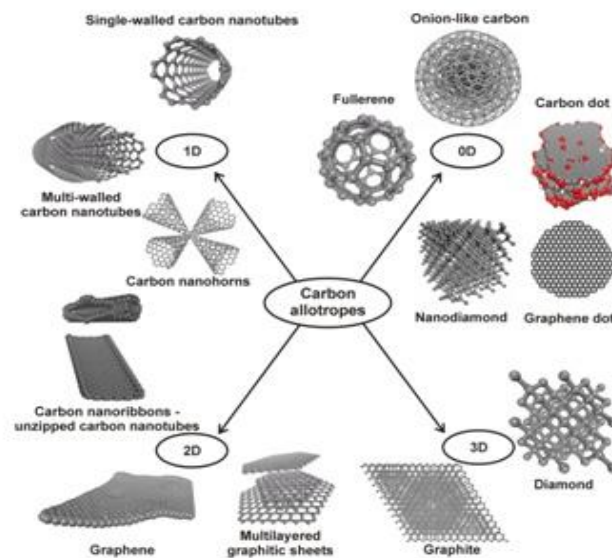


Figure 5: Exemple de la forme 0D, 1D, 2D, et 3D du Carbon

En 2004, l'isolation du graphène à partir du graphite a donné naissance à une nouvelle classe de matériaux appelés « matériaux 2D ». Motivé par le succès du graphène, plusieurs recherches ont été focalisées sur les matériaux en couches grâce à leurs propriétés physiques et chimiques et leurs diverses applications telles que l'électronique, la vallétronique, la catalyse et la biosensibilité. La richesse en matière des matériaux 2D est impressionnante, partant des matériaux en couche à l'élément unique comme le graphène, le phosphorène, le silicène ... etc à des matériaux stratifiés avec des compositions élémentaires mixtes telles que les dichalcogénures de métaux de transition ; les  $\text{MoS}_2$  (et ses cousins  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ...), les MXènes ( $\text{Ti}_2\text{C}$ ,  $\text{Nb}_2\text{C}$ ,  $\text{V}_2\text{C}$ ,  $\text{Ti}_3\text{CN}$  et  $\text{Ta}_4\text{C}_3$ ...) et les hétérostructures de van der Waals (figure 6 et 7).

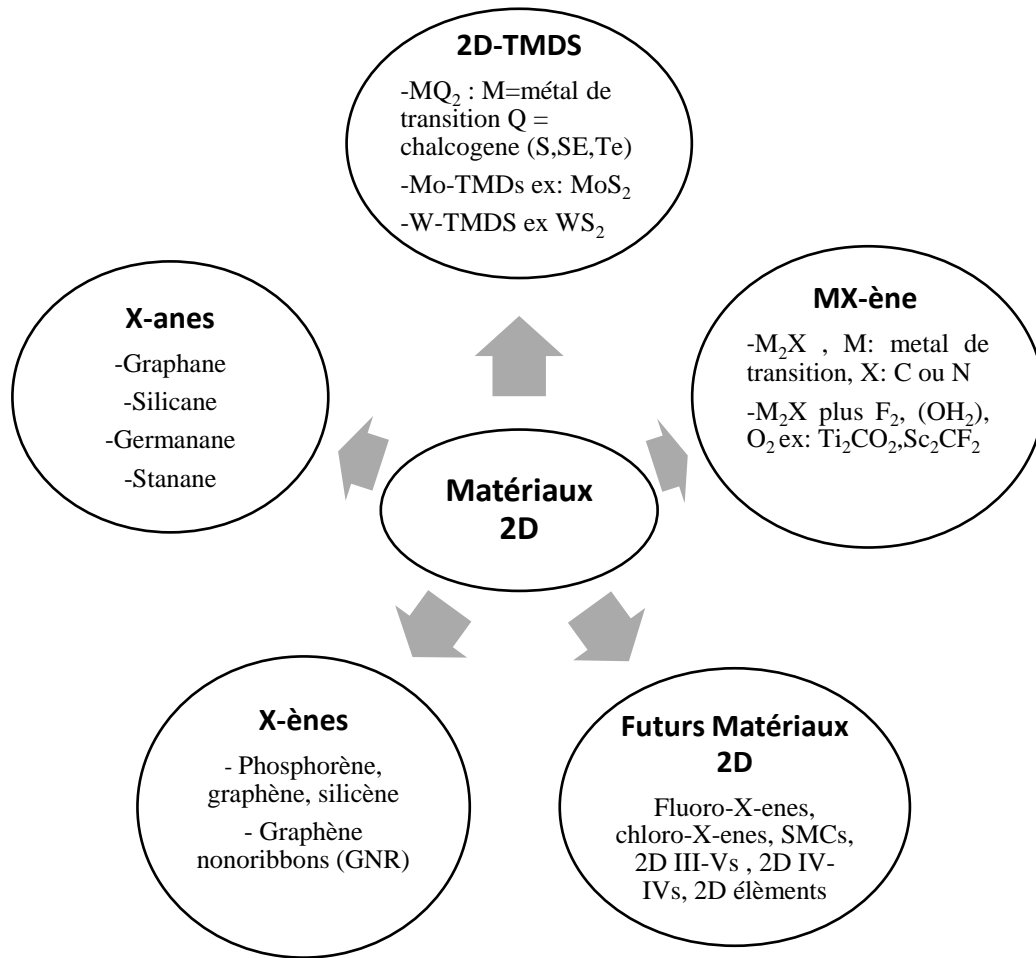


Figure 6: Schéma de quelques familles des matériaux 2D.

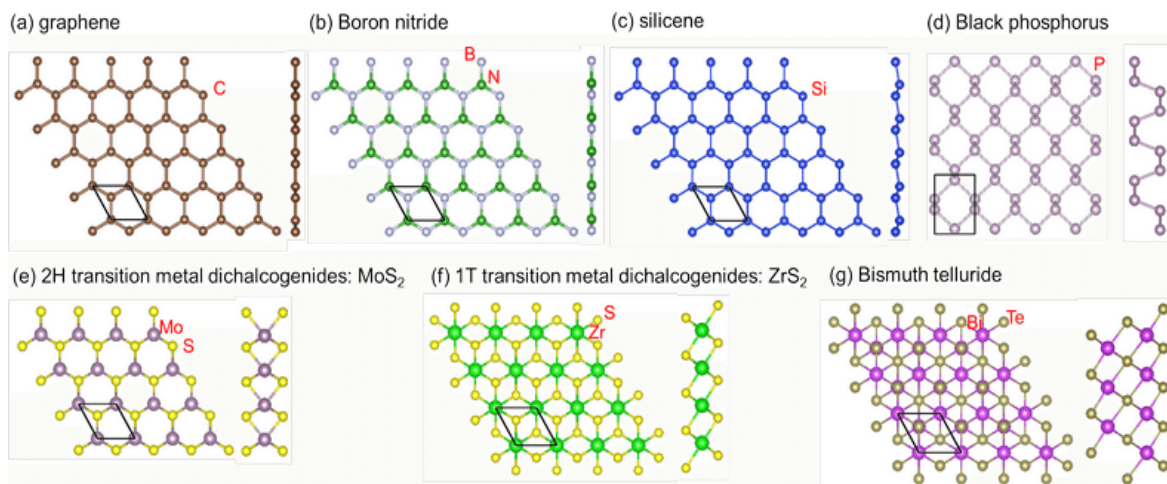


Figure 7: Vue de dessus et vue de côté de certains matériaux 2D typiques. La cellule élémentaire primitive de chaque matériau est indiquée par des lignes noires dans la vue de dessus.

La gamme de propriétés que les matériaux 2D peuvent présenter comprend des mobilités élevées, la supraconductivité, la flexibilité mécanique, une bonne conductivité thermique, ainsi qu'une forte adsorption optique et ultra-visible. Le phosphore noir (BP) a commencé à recevoir plus d'attention des scientifiques et des chercheurs dans le monde entier au cours des trois dernières années (figure 8), avec sa capacité à exister sous forme bidimensionnelle (2D), appelé phosphorène. Dans la période post-découverte du graphène, le phosphorène retient probablement le plus d'attention, en raison de ses excellentes propriétés et de son fort potentiel pour des applications pratiques dans le domaine de l'électronique ou l'énergie. Dans cette thèse, les propriétés attrayantes du phosphorène, qui le rend unique et comparable au graphène ou aux dichalcogénures de métaux de transition (TMDs), sont mises en évidence mais la question de son instabilité environnementale reste critique. Une présentation complète des méthodes de synthèse du phosphore noir est présentée, afin d'inspirer les méthodes in-situ de synthèse et de fabrication du phosphorène pour améliorer les recherches sur ce matériau étonnant. En outre, la thèse se concentre également sur les opportunités dans la nanoélectronique, l'optoélectronique, la conversion / stockage d'énergie, les capteurs, etc. résultant des propriétés remarquables du phosphorène. Le tableau 1 résume la date de découverte, leurs méthodes de synthèse ainsi que les applications potentielles de ces matériaux des matériaux 2D.

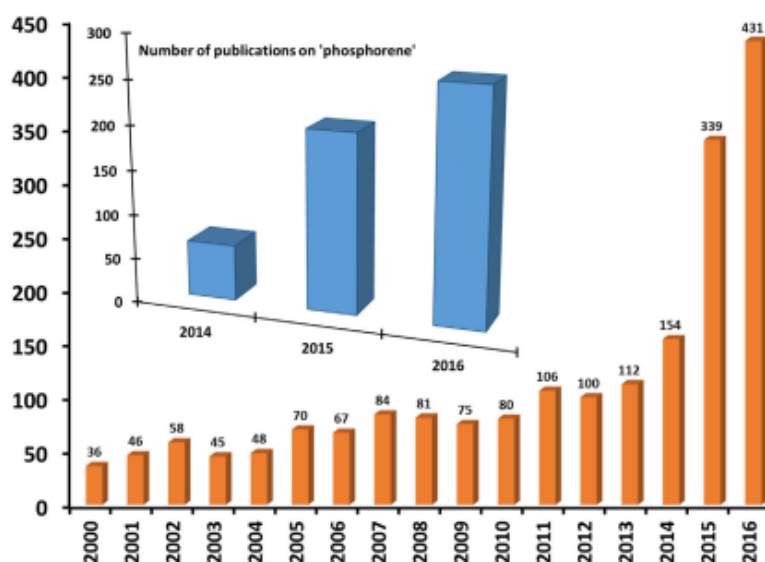


Figure 8: Evolution des publications sur le phosphore noir et le phosphorène pour les 15 dernières années (source : scopus.com).

**Tableau 1:** Un recueil du type de structure, de l'année de synthèse, des méthodes de synthèse et des applications prometteuses pour le graphène, d'autres matériaux 2D et quelques TMDs majeurs.

<b>Matériaux 2D</b>	<b>Premier rapport</b>	<b>Composition et structure</b>	<b>Méthodes de Préparation</b>	<b>Applications Potentielles</b>
Graphène	2004	Carbon ; hexagonal nid d'abeilles	Exfoliation (chimique et mécanique) [1], Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)[1], Croissance épitaxiale sur un substrat [1], ouverture des nanotubes NTCs [2], Épitaxie par jet moléculaire (MBE)	Capteurs de gaz et biocapteurs ; Electrodes ; Electronique, Applications thermiques et mécaniques ; stockage d'énergie [1]
Hexagonal nitride de bore Nano-feuilles (h-BNNS)	2004	Nitride de bore; hexagonal nid d'abeilles	Exfoliation (chimique [9], mécanique [3] irradiation par faisceaux d'électrons, CVD [4], Ségrégation de surface [4]	Nanoélectroniques - couches isolantes ultraminces [5], catalyse [6]
MoO <sub>3</sub>	2009	Molybdène, Oxygène structure double couches [7]	Process de sublimation assisté par plasma ; broyage assisté par solvant organique et sonification [14]	Biocapteurs, diodes organiques électroluminescentes (OLED) ; détecteurs d'hydrogène ; photoluminescence ; émission de champ [7]
Silicène	2010	Silicium; structure en nid d'abeille partiellement plate et hexagonale [8]	Croissance épitaxiale sur un substrat de (Au/Ag/Al) [9], ségrégation de surface sur des films minces de dibore de zirconium [10], exfoliation chimique [9]	Transistors à effet de champs [11], électronique topologique; dispositifs thermoélectriques; Systèmes Électro Mécaniques Nanométriques (NEMS)[12]
MoS <sub>2</sub>	2010	Disulfure de molybdène (TMD) ; structure hexagonale avec des atomes de Mo et S <sub>2</sub> situés à des angles alternés	Exfoliation (Chimique et mécanique) ; sulfuration en phase vapeur thermique (TVS) déposition en phase vapeur thermique (TVD); croissance en vapeur solide [13]	Transistors à effet de champ; dispositif de mémoire; photodétecteurs; dispositifs photovoltaïques [13]
WS <sub>2</sub>	2012	Disulfure de Tungstène (TMD); structure hexagonale avec des atomes W et S <sub>2</sub> situés à des angles alternés	Exfoliation (Chimique et mécanique) [14], dépôt chimique en phase vapeur CVD sur des feuilles d'or [15]	Détection de photo ; détecteurs chimiques [15]
WSe <sub>2</sub>	2012	Diselenium de Tungstène, TMD; structure hexagonale avec des atomes W et Se <sub>2</sub> situés à des angles alternés	Exfoliation mécanique [16], CVD [25]	Photovoltaïque ; Cellules photoélectrochimique (PEC) [17], FET [18]
Germanène	2014	Germanium ; structure nid d'abeilles presque plate	Croissance épitaxiale sur une surface d'Au [19]	Électronique topologique, dispositifs thermoélectriques, systèmes nano électromécaniques



MoSe <sub>2</sub>	2014	Molybdène, Selenium TMD; structure Hexagonal où les atomes Mo et Se <sub>2</sub> situés aux coins alternants	CVD par une sulfuration en phase vapeur de MoO <sub>3</sub> [20]	Optoélectroniques ; photo détecteurs et autres applications nanoélectroniques [21]
Phosphorène	2014	Phosphore; structure en nid d'abeilles avec deux éléments atomiques en zigzag [22]	Transport en phase vapeur du phosphore rouge[23][24]; exfoliation mécanique[25] ou chimique[26], [27] du phosphore noir ;	Cellules solaires ; dispositifs de Photo détection [22], [28], [29], anode des batteries Na-ion[30] et Li-ion[31]; thermoélectricité[32] ; FET[33]
Borophène	2015	bore; structure en carton ondulé avec flambage hors plan [34]	évaporation par un faisceau d'électrons (Ag comme substrat) [34]	Capteurs électroniques ; dispositifs semi-conducteurs
Stanène	2015	Étain ; hexagonal en nid d'abeilles [35]	Epitaxie par jet moléculaire sur des substrats en Tellure de bismuth [36];	Systèmes thermoélectriques ; Systèmes Électro Mécaniques Nanométriques (NEMS), Photonique.

## II. Procédés de fabrication des nanomatériaux

### II.1. Introduction

Plusieurs techniques de synthèse ont permis l'obtention de matériaux nanocristallins reproductibles avec contrôle des paramètres nanostructuraux. On peut classer les techniques en deux catégories [14] : On différencie la méthode dite « ascendante » (en anglais bottom-up) de la méthode dite « descendante » (top-down).

L'approche « ascendante » vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nano-objets et les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle, permettant ainsi l'élaboration des matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.

L'approche « descendante » est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs où les structures sont ainsi graduellement sous dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques.

Les deux approches sont représentées dans la figure 9.

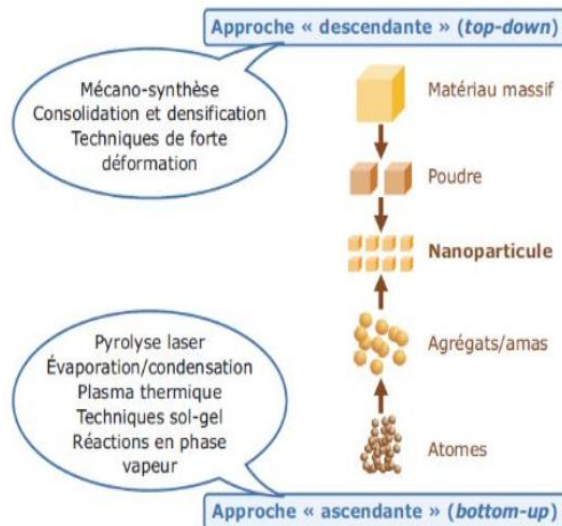


Figure 9 : Les 2 approches d'élaboration des nano-objets et des nanomatériaux manufacturés.

Ces deux méthodes de synthèse « ascendante » et « descendante » peuvent être réalisées par des procédés physiques, mécaniques ou chimiques.

## II.2. Procédés par voie physique

Plusieurs procédés physiques sont utilisés pour la synthèse des nanomatériaux selon la voie « ascendante » ou « descendante » on ne cite ici que quelques techniques les plus avancées.

### II.2.1. Laser pulsé

Le dépôt par ablation laser (PLD) consiste à bombarder une cible de matériau placée dans une enceinte sous vide, ou sous atmosphère contrôlée, par un laser impulsionnel très intense. Cela se traduit par une éjection de matière suivie de la formation d'une "plume" de plasma qui se dépose sur un substrat placé généralement parallèle à la cible dans l'enceinte (figure 10). La synthèse de nanoparticules, ou la formation de films nanostructurés, est fortement dépendante du processus d'interaction laser-matière et plus particulièrement des conditions expérimentales (densité d'énergie, durée d'impulsion laser, substrat et surtout pression du gaz...). Les tailles des nanoparticules obtenues peuvent aller de 2 nm à 100 nm par condensation dans la phase gaz ou par coalescence sur le substrat.

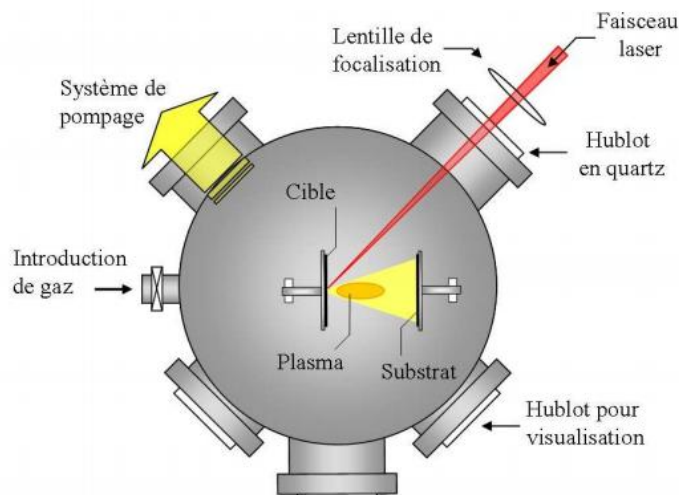


Figure 10 : Schéma descriptif de dépôt par ablation laser.

### II.2.2. Ablation laser en milieu liquide (ALML)

L'élaboration par ALML utilise une approche ascendante (ou « bottom-up »). Son principe (figure 11) se base sur la focalisation d'un laser à impulsion, de haute énergie, à la surface d'une cible solide immergée dans un liquide. L'énergie lumineuse absorbée donne lieu à une éjection de matière sous forme d'un plasma confiné dans le liquide qui par condensation/coalescence donne lieu à la formation de nanoparticules en solution.

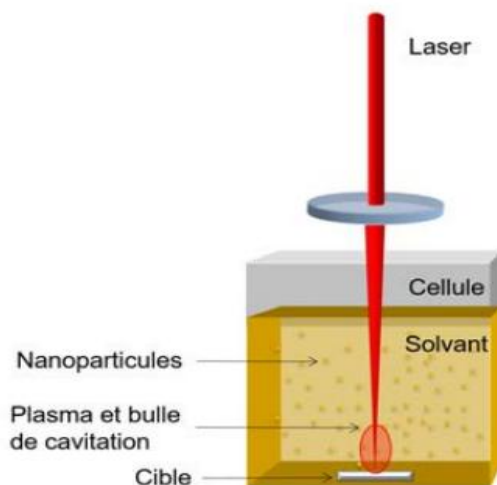


Figure 11: Schéma du principe de base de l'ablation laser en milieu liquide.

### II.2.3. Irradiation ionique

Elle est utilisée pour implanter les ions d'un matériau dans un autre solide, changeant de ce fait les propriétés physiques de ce solide. L'implantation ionique est utilisée dans la fabrication des dispositifs à semi-conducteurs pour le traitement de surface des métaux, ainsi que pour la recherche en science des matériaux. Les ions permettent à la fois de changer les propriétés chimiques de la cible, mais également les propriétés structurales car la structure cristalline de la cible peut être abîmée ou même détruite.

### II.2.4. Pyrolyse laser

Elle repose sur l'interaction en jets croisés entre un faisceau laser infrarouge à  $\text{CO}_2$  et un flux de réactifs dans un réacteur sous atmosphère contrôlée (figure 12). Le transfert d'énergie provoque une élévation de température dans la zone de réaction, les précurseurs sont dissociés, une flamme apparaît dans laquelle des nanoparticules sont formées sans interaction avec les parois du réacteur. Les précurseurs peuvent être gaz ou liquides. Dans le cas d'un liquide, le précurseur est injecté dans le réacteur sous forme d'aérosol[37].

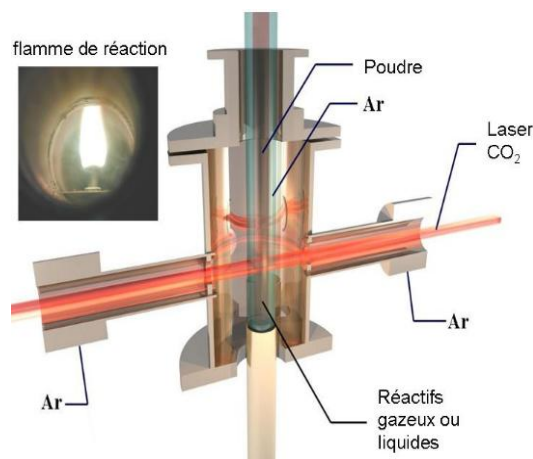


Figure 12: Principe de la pyrolyse laser : Interaction entre un faisceau laser infrarouge et un précurseur gazeux ou liquide.

## II.3. Procédés par voie mécanique

### II.3.1. Le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse

La mécano-synthèse consiste à broyer des poudres micrométriques (1 à 50  $\mu\text{m}$ ) de plusieurs alliages pour les mélanger. Les poudres sont introduites dans un container scellé, accompagnées de billes en acier ou en tungstène. L'ensemble agité fortement, va permettre une déformation plastique accompagnée d'une usure mécanique de haute énergie. La matière est alors raffinée en continu jusqu'à l'obtention d'une taille nanométrique. La température nécessaire en mécano synthèse est basse, ce qui permet un grossissement lent des particules

formées. Cette technique a montré sa capacité à synthétiser une variété de phases d'alliage en équilibre ou hors équilibre à partir d'alliages parents ou de poudres élémentaires qui permettent de produire des alliages à dispersion d'oxyde et des alliages à base de fer pour l'industrie aérospatiale. La phase hors équilibre synthétisée peut être décrite par une nanostructure, une solution solide supersaturée ou une phase cristalline métastable. La mécano synthèse, dont la mise en œuvre est aisée, devrait permettre le passage de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle malgré le faible rendement énergétique de cette méthode. Pour les deux raisons, métastabilité et applications envisageables, la synthèse par voie mécanique a fait et fait l'objet de nombreux travaux destinés à caractériser ce procédé et à comprendre les mécanismes selon lesquels des matériaux aussi variés peuvent être produits. Elle permet de plus la préparation d'alliages qui ne peuvent pas être obtenus par des techniques conventionnelles.

### II.3.2. La consolidation et la densification

Les techniques de consolidation permettent d'obtenir des pièces massives à partir de matériaux pulvérulents (poudres métalliques, céramiques, semi-conducteurs et organiques).

Actuellement, les procédés développés en laboratoire et se situant dans une phase de transfert à l'échelle industrielle sont les procédés de frittage mettant en œuvre les micro-ondes ou le frittage flash sous courant pulsé (milliseconde) de fortes intensités (10.000 à 60.000  $\text{A}$ ) (figure 13). Les pièces massives les plus importantes peuvent présenter des diamètres de 80 cm pour une épaisseur de quelques centimètres.

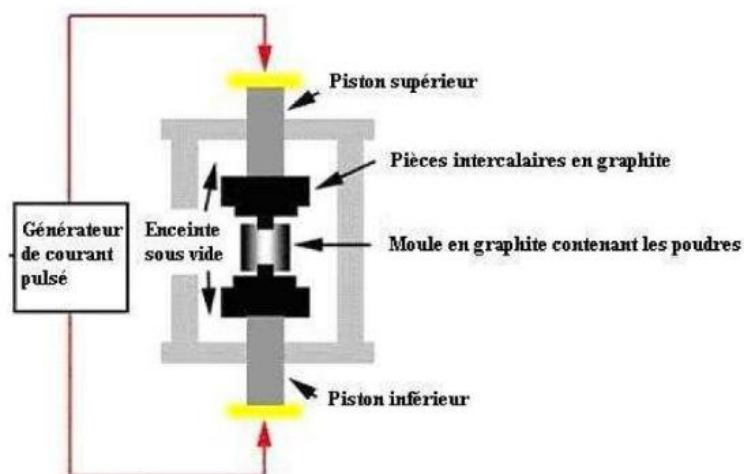


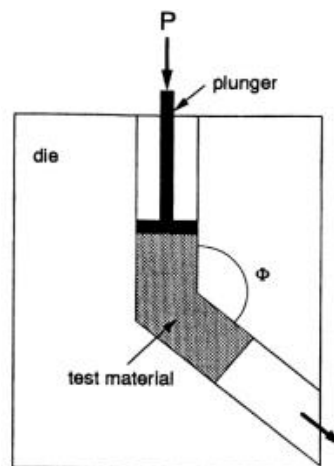
Figure 13: Schéma d'un dispositif de frittage flash.

### II.3.3. Les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc

Il existe un grand nombre de techniques de déformation plastique intense. Elles sont le plus souvent dérivées des techniques traditionnelles de déformation comme le laminage ou le tréfilage.

#### a. Extrusion coudée à aire égale (ou ECAP : Equal Channel Angular Pressing)

L'ECAP, ou extrusion coudée à aire égale, consiste à forcer le passage d'un matériau en forme de poutre dans une filière coudée, avec un angle, par extrusion (application d'une forte pression) (Figure 14)[38]. Les échantillons ont une longueur comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de millimètres pour une section dont la diagonale est voisine de 20 mm (pour une section carrée). Après une passe en filière le matériau ressort théoriquement avec une forme identique puisque la section de la filière est identique tout au cours du processus. La déformation du matériau s'effectue au passage du coude par cisaillement. Les dimensions du matériau restent identiques, il est possible de le passer à nouveau dans la filière autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir la taille de grains souhaitée.



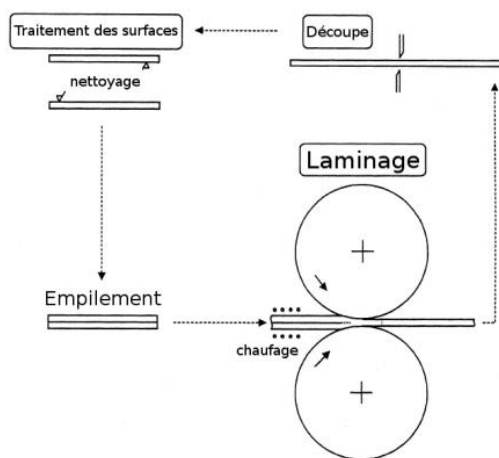
*Figure 14: Schéma de principe de l'ECAP. L'échantillon passe au travers d'une filière coudée avec un angle par l'application d'une pression via un piston.*

#### b. Laminage accumulé (ou ARB : Accumulated Roll Bonding)

Cette technique peut être utilisée pour déformer conjointement plusieurs métaux (Figure 15) [39]. Avant déformation le matériau se présente sous la forme de feuilles empilées. Le matériau est déformé par laminage puis découpé en plusieurs autres feuilles. Les surfaces de ces feuilles sont nettoyées avant qu'elles ne soient empilées. Cet empilement peut alors être de nouveau déformé par laminage. Les étapes d'empilement et de déformation par laminage constituent un cycle et peuvent être renouvelées plusieurs dizaines de fois [40]. La

pression hydrostatique appliquée lors de la déformation est inférieure à 0,8 GPa [38], [41], c'est à dire du même ordre de grandeur que la pression appliquée en ECAP.

Les forts taux de déformation obtenus par ARB permettent de nanostructurer des matériaux monophasés ou multiphasés. Les tailles de grains atteintes lors du laminage de métaux de hautes puretés sont remarquablement petites. Pour du Zr ou du Ti la taille de grains moyenne est de 80 nm après 80 cycles de déformation [41]. De même le cuivre exhibe une taille de grains de 140 nm [41]. Avec du nickel pur la taille de grains moyenne est proche de 10 nm [41].



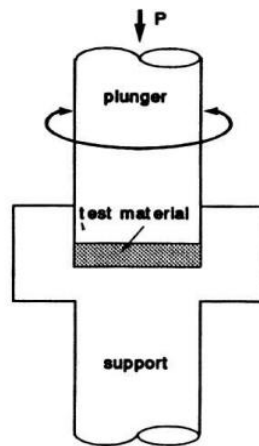
*Figure 15: Schéma de principe du laminage accumulé ou ARB d'après le procédé de Saito.*

Il existe une autre technique de déformation plastique intense qui permet d'atteindre des taux de déformation d'un ordre de grandeur au-dessus de ceux de l'ARB pour des déformations continues. Il s'agit de la torsion sous pression intense ou HPT.

### **c. Torsion sous pression intense (ou HPT : High Pressure Torsion)**

Cette technique consiste à placer un échantillon sous forme de disque entre deux enclumes. L'une de ces deux enclumes est fixe pendant que l'autre tourne sur elle-même. L'échantillon est maintenu entre les deux enclumes par une forte pression de quelques GPa (entre 1 et 10 GPa), ce qui permet d'appliquer une déformation en torsion à l'échantillon grâce aux forces de friction entre l'échantillon et les enclumes (Figure 16)[38]. La déformation se produit sous forte pression hydrostatique, l'échantillon se déforme sans formation de fissures. HPT a permis la formation des nanostructures homogènes avec des joints de grains fortement désorientés [42]. L'approche « ascendante » fait appel à des

procédés d'élaboration chimiques et physiques alors que l'approche « descendante » induit, principalement, l'utilisation de méthodes mécaniques.



*Figure 16 : Schéma de principe du HPT. L'échantillon est placé entre deux enclumes, un fixe (support) et un mobile (plunger) qui crée la torsion. La forte pression P de l'enclume mobile déforme l'échantillon grâce aux forces de frottement.*

## **II.4. Procédés par voie chimique**

Les techniques de fabrication par voie de chimie en solution sont les plus couramment utilisées pour la synthèse des nanomatériaux à l'échelle des grammes. Les méthodes chimiques peuvent aussi être réalisées selon les deux voies ascendante ou descendante. On citera les quels méthodes les plus couramment utilisées pour la nanostructuration.

### **II.4.1. Voie Sol-gel**

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Le « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, le « sol » peut évoluer par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ». Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ».

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage



d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée (figure 17).

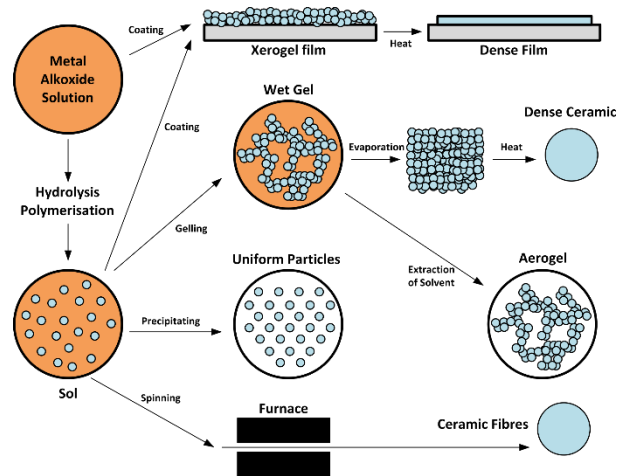


Figure 17: Les différents produits issus des procédés sol-gel.

#### II.4.2. Synthèse par précipitation

La méthode de la co-précipitation est une méthode de synthèse en phase liquide consistant à mélanger deux solutions afin d'obtenir, par réaction de précipitation, un composé insoluble (figure 18). Plus particulièrement, c'est une des voies de synthèse en chimie douce la plus souvent utilisée dans l'industrie chimique. En effet, le principe de synthèse est simple et facile à mettre en œuvre. On parle de « co-précipitation » (ou coprécipitation) lorsqu'il y a précipitation d'au moins deux précurseurs métalliques. Les nanoparticules obtenues dépendent de plusieurs facteurs réactionnels tel que ; la taille et la forme des particules, la température, le PH du milieu réactionnel.

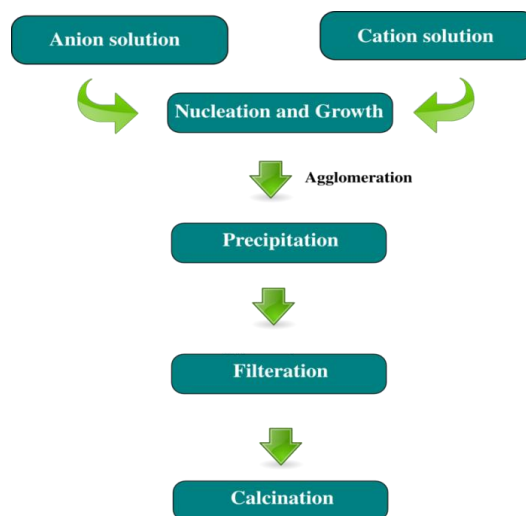
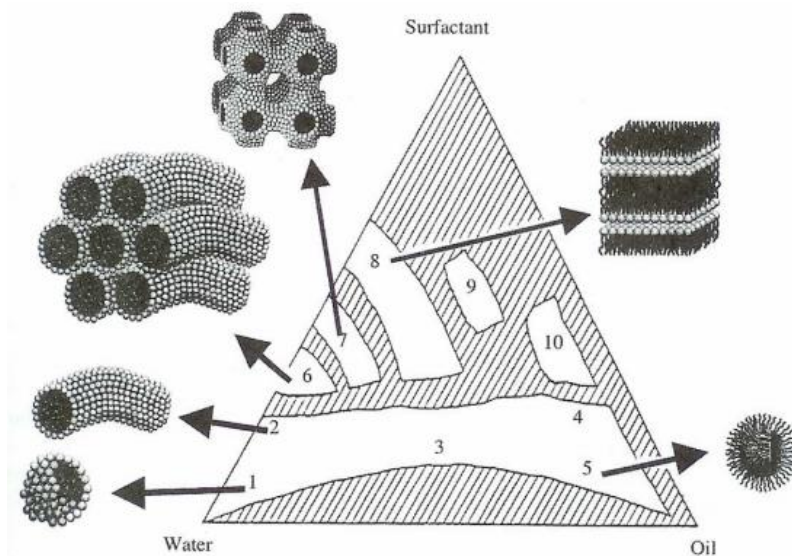


Figure 18: Méthode typique de co-précipitation pour la synthèse de micro et nanoparticules

### II.4.3. Synthèse par émulsion

Une émulsion typique consiste en une seule phase constituée de trois composants, de l'eau, de l'huile et d'une molécule amphiphile telle qu'un tensioactif [43], [44]. Normalement, l'huile et l'eau ne sont pas miscibles, mais avec l'addition d'un surfactant, l'huile et l'eau deviennent miscibles car le tensioactif est capable de combler la tension interfaciale entre les deux fluides. Les micelles inverses sont des gouttelettes d'eau dans l'huile stabilisées par un tensioactif (le sulfate de dodécyle et de sodium (ou SDS) ou le diéthylhexyl sulfosuccinate de sodium AOT). Ces systèmes ternaires sont caractérisés par le paramètre  $w = [H_2O] / [AOT]$  qui est le rapport entre la concentration en eau et en tensioactif. Les micelles inverses sont des microréacteurs dont on peut contrôler la taille en modifiant le rapport  $w$ . Grâce à la faculté des micelles d'échanger leur cœur aqueux, on peut les utiliser pour effectuer des réactions chimiques. Leur cœur aqueux de taille réduite, une dizaine de nanomètres maximum, permet de contrôler la croissance des cristaux, et ainsi de synthétiser des nanoparticules calibrées de taille nanométrique. La géométrie des agrégats tensioactifs avec une microémulsion peut prendre diverses formes en fonction de la localisation dans le diagramme de phase eau - tensioactif - huile représenté sur la figure 19 ainsi que de la géométrie moléculaire du tensioactif.



**Figure 19:** Diagramme de phase du système de microémulsion eau - tensioactif - huile démontrant différentes géométries d'agrégats de tensio-actifs constituées de : 1. Micelles sphériques. 2. Des micelles semblables à des bâtonnets. 3. Phase bicontinue irrégulière. 4. Micelles cylindriques inversées. 5. Micelles inversées. 6. Phase hexagonale. 7. Phase cubique. 8. Phase lamellaire. 9. Phase cubique inverse. 10. phase hexagonale inversée. (Zhang et al., 2003)[43]

#### II.4.4. Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de films et de revêtements implique les réactions chimiques de réactifs gazeux sur ou à proximité d'une surface de substrat chauffée (figure 20). Cette méthode de dépôt atomique peut fournir des matériaux hautement purs avec un contrôle structural à l'échelle atomique ou nanométrique. De plus, il peut produire des matériaux de revêtement monocouches, multicouches, composites, nanostructurés et fonctionnellement gradués avec une dimension bien contrôlée et une structure unique à de basses températures de traitement. Les expériences effectuées par cette technique ont permis la synthèse d'un grand nombre de nano-objets de diverses formes, tels que les nanotubes de carbone[45], graphène[46], nanofils de Si [47], [48],  $\text{GeO}_2$ [49],  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ [50] et des bâtonnets ou des couches minces de ZnO [51]–[53].

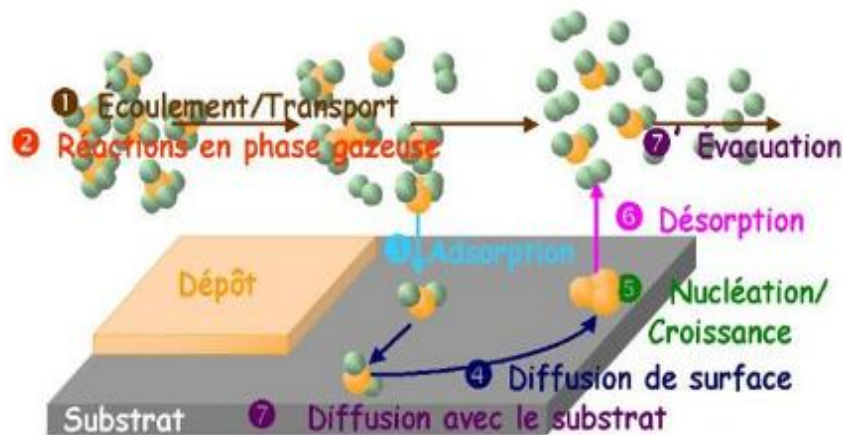
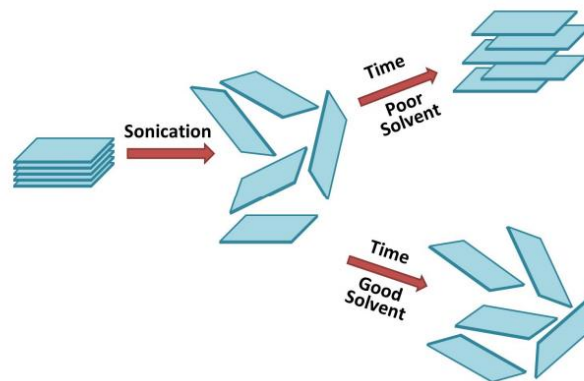


Figure 20: Schéma expliquant le principe de la déposition en phase chimique.

#### II.4.5. Synthèse par exfoliation chimique

La méthode d'exfoliation en phase liquide pour préparer les feuilles des nanomatériaux implique généralement trois étapes i) dispersion du produit de départ dans un milieu liquide, ii) exfoliation par ultrasons et iii) purification. Pour obtenir une exfoliation efficace des matériaux stratifiés, la stratégie doit être évolutive et efficace. Les procédés d'ultrasonication ont été largement exploités pour produire des matériaux en couches 2D dans des milieux liquides. Les forces de cisaillement et la cavitation générées par la propagation d'ondes de sonication de forte amplitude agissent à la surface des matériaux en vrac, ce qui provoque son exfoliation[54], [55]. Afin de stabiliser les feuilles 2D produites, il est nécessaire de minimiser la tension interfaciale entre les matériaux et le milieu liquide, reflétant ainsi l'existence de bonnes interactions (figure 21). Par conséquent, le choix de

systèmes liquides pour la dispersion des matériaux est crucial pour l'efficacité et le bon rendement. [56], [57].



**Figure 21:** Sonication de matériaux en couches 2D dans des milieux liquides: de mauvais solvants conduisent à un réempilement des feuilles telles que formées, tandis que de bons solvants stabilisent l'état exfolié.

### III. Phosphore/Phosphore noir/Phosphorène

#### III.1. Historique et Généralités

Le phosphore est un élément vital présent dans tous les organismes vivants. Il n'existe pas d'espèces qui n'utilisent sa chimie (biopolymère, enzyme, transport d'énergie, processus biologiques). Le corps humain contient environ 1% massique de cet élément, présent à plus de 85% dans les os et les dents sous forme de phosphate de calcium (Tableau 2)[58].

**Tableau 2:** Présence du phosphore dans le corps humain (% massique)

Squelette	85.0
Dents	0.4
Sang	0.3
Fluides extra vasculaires	0.3
Tissus mous	14.0

Comme L'azote, le phosphore est également présent dans la plupart des aliments (Tableau 3). La concentration des pnictogènes plus lourds ne doit pas excéder (et excède rarement) la ppm.

**Tableau 3:** Azote et phosphore présents dans les aliments (% massique)

	N	P
Pomme de terre	0.34	0.06
Carotte	0.11	0.02
Riz	1.09	0.10

Spaghetti	2.39	0.12
Boeuf	3.25	0.20
Chocolat	0.75	0.23
Fromage	5.50	0.80
Bière	0.04	0.01

Le phosphore de masse atomique 30.87 existe sous la forme d'un isotope stable  $^{31}\text{P}$  au spin nucléaire  $\frac{1}{2}$ . La structure électronique du phosphore  $[\text{Ne}]3s^23p^3$  avec trois électrons non appariés lui permet d'être formellement trivalent ( $\lambda^3$ ) ou pentavalent ( $\lambda^5$ ) en utilisant seulement 3 électrons ou tous les électrons de sa couche de valence. La grande majorité des composés organophosphorés forme trois ( $\sigma^3$ ), quatre ( $\sigma^4$ ) ou cinq liaisons ( $\sigma^5$ ) avec d'autres atomes. La figure 22 représente quelques molécules à base du phosphore avec différente liaison en fonction de sa valence.

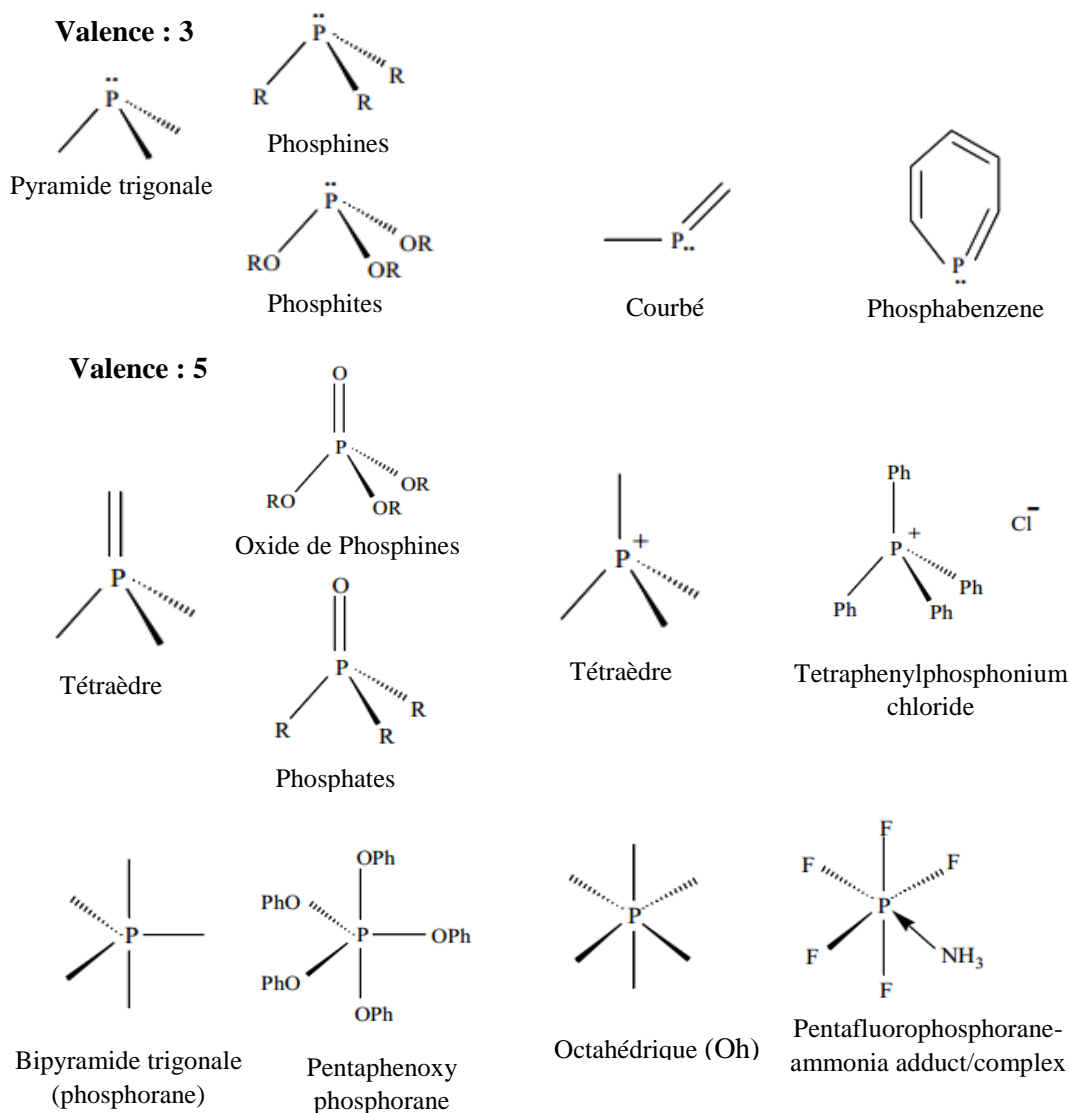


Figure 22: Différentes molécules et géométries possibles selon la valence du phosphore.

## III.2. Synthèse du phosphore noir

### III.2.1. Etat de l'art

La première apparition du phosphore remonte au 1046–771 BC dans la chine, quand la combustion spontanée de  $P_2H_4$  était décrite dans le livre *The Book of Odes and Hymns*, pourtant, le phosphore dans sa forme moléculaire, sous forme du phosphore blanc [59], a été isolé en 1669 by Hennig Brad. En 1914, en étudiant les effets de la haute pression sur le phosphore blanc, Percy Bridgman a observé une transition de phase qu'il a nommé le nouveau allotrope « phosphore noir » [60]. Même s'il a été découvert en dernier lieu, dans des conditions normales, cette nouvelle phase est thermodynamiquement plus stable que le phosphore blanc et rouge [61]–[63]. Depuis la fin des années 1960, l'intérêt croissant pour la supraconductivité a attiré l'attention sur le diagramme de phase du phosphore [64]–[68]. Il était découvert que cet élément devient supraconducteur à une température critique,  $T_c$ , de 4-10 K, apparemment quand il est dans ses formes cubiques et rhomboédriques à haute pression [64], [68]. Ces propriétés ont conduit au développement de plusieurs voies pour la croissance du phosphore noir à haute pression. La méthode originale de Bridgman nécessite une pression très élevée (1,2-1,3 GPa) et une température de 200°C appliquée sur le phosphore blanc [60][61].

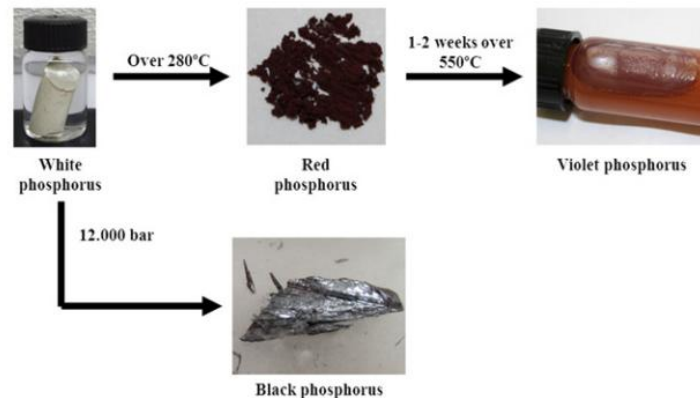
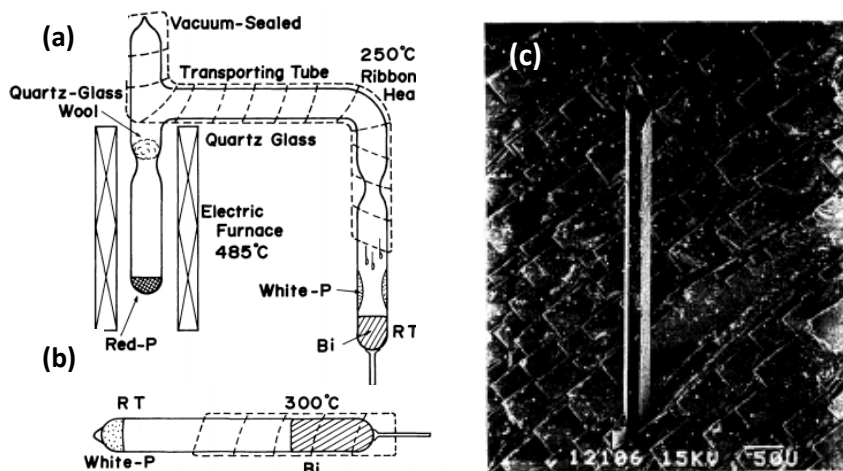


Figure 23: Voies des synthèses développées par Bridgman.

Entre-temps, une autre méthode de production de phosphore noir a été introduite sur la base de la transformation directe du phosphore rouge à température ambiante, cette méthode nécessite une pression encore plus élevée de 8,0 GPa. Par la suite, il était découvert que le phosphore blanc est soluble dans une solution de Bismuth (figure 24), le phosphore noir pourrait être récupéré après un chauffage de la solution à 300-400°C pendant 20 heures, puis en la refroidissant lentement jusqu'à la température ambiante[69]. Même si cette méthode ne nécessite pas une haute pression, elle restait insatisfaisante en raison de la toxicité du

bismuth et le faible rendement (la taille des cristaux obtenus était de  $5 \times 0,1 \times 0,07 \text{ mm}^3$ , plus petite que celle réalisable par les voies à haute pression).



*Figure 24: Montage de préparation des cristaux de phosphore noir par flux de bismuth (a) transformation du rouge en blanc (b) transformation du phosphore blanc en noir (c) image SEM du phosphore noir dans une matrice de bismuth*

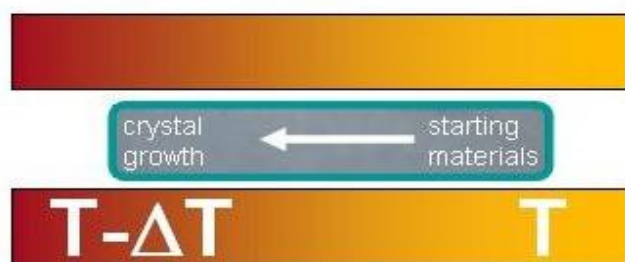
Récemment, la technique de synthèse par des réactions de transport chimique en phase vapeur demeure très efficace, malgré la production du phosphore noir reste à l'échelle laboratoire, c'est une méthode propre se basant sur l'utilisation des additifs minéraux avec le phosphore rouge dans un tube de silice scellé à des températures modérés allant jusqu'à  $650^\circ\text{C}$ . L'historique et le progrès de la fabrication du phosphore noir par CVT seront discutés en détail dans ce qui suit.

### III.2.2. Réactions de transport chimique en phase vapeur (CVT)

Une variété de processus de croissance cristalline passe par la phase gazeuse via des réactions chimiques en phase vapeur [70]. Le terme "Chemical Vapor Transport" (CVT) résume les réactions de transport de vapeur chimique qui mènent à la formation des solides purs et cristallins, un gradient thermique entraîne la cristallisation à partir d'une vapeur, formée à partir d'une source de matières premières chauffée à haute température (figure 25). Si la pression partielle de vapeur d'un ou plusieurs composants est trop faible, (pour des raisons pratiques, un transport pertinent ne se produit que lorsque  $p \geq 0,1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$  [71]) une substance chimique est ajoutée au mélange initial afin de favoriser la formation d'espèces plus volatiles. Pour ce procédé, les constantes d'équilibre de la réaction entre le matériau non volatil et l'agent de transport doivent avoir une valeur appropriée. Si elle est trop faible, aucune réaction ne se produit et aucun transport n'est possible. Au contraire, si elle est trop élevée, les nouvelles espèces formées sont trop stables, elles ne se décomposeront pas et la croissance sera inhibée.



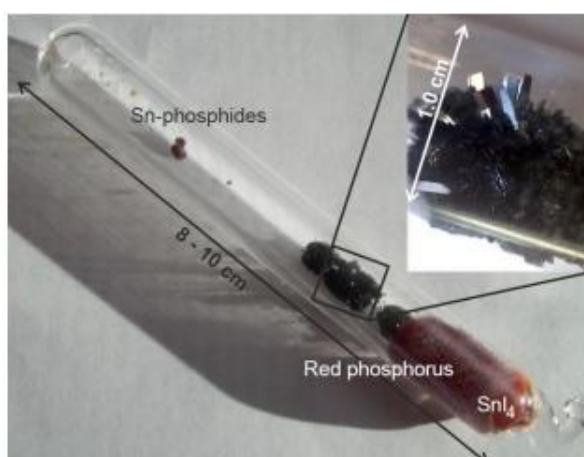
Le choix du bon agent de transport de vapeur est donc l'un des points critiques de cette méthode. Les autres paramètres clés qui doivent être contrôlés sont les températures des deux extrémités et le rapport molaire entre le métal et l'agent de transport de vapeur. En dehors de la gamme étroite de température et de composition qui favorise la croissance de cristaux en vrac. À ce jour, la méthode de transport de vapeur chimique s'est développée pour devenir une méthode préparatoire importante et polyvalente de la chimie des solides.



*Figure 25 : Schéma du principe des réactions de transport chimique en phase vapeur (CVT) pour la cristallisation des solides dans un gradient de température.*

### III.2.3. Synthèse du phosphore noir par CVT

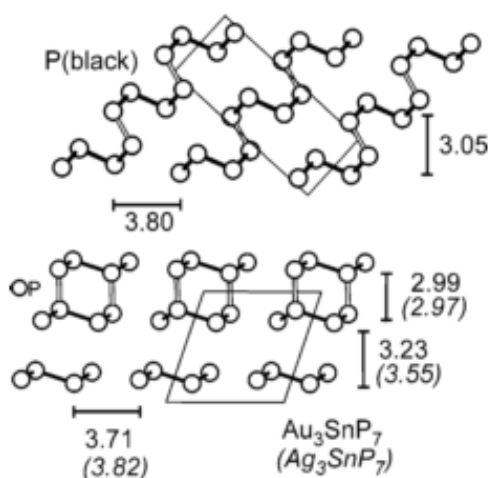
Les cristaux du phosphore noir ont été préparés par plusieurs méthodes, telles que la synthèse à haute pression [72], [73], la technique de broyage à billes de haute énergie [74], [75]. La méthode de transport chimique en phase vapeur s'est récemment révélée efficace pour la synthèse de monocristaux du phosphore noir de haute qualité. En 2007, Stefan Lange et al [76] ont synthétisé le phosphore orthorhombique dans des basses pressions et à 873K en transformant le phosphore rouge en phosphore noir par l'utilisation des faibles quantités d'or, d'étain, et  $\text{SnI}_4$ . Les réactifs sont scellés sous vide dans un tube de quartz et introduits dans un four tubulaire.



*Figure 26: Image photographique d'une réaction de synthèse du phosphore noir dans un tube de silice après récupération du four [77].*



Le principe est basé sur la préparation des polyphosphides  $M_3SnCuP_{10}$  contenant des hétéroclusters  $Ag_3Sn$  et  $Au_3Sn$  et des cages  $P_{10}$  d'analogue d'adamantane. Les hétéroclusters comme  $Cu_3Sn$  dans  $Cu_4SnP_{10}$  et  $Ag_3Sn$  ou  $Au_3Sn$  dans  $M_3SnP_7$  sont les seuls exemples de clusters  $M_3M'$  stabilisés dans une sous-structure polyphosphide. Pour les principales espèces en phase gazeuse, c'est-à-dire  $P_4$  (g), il faut tenir compte du fait que la pression partielle peut être modifiée par une décomposition de  $Au_3SnP_7$ (s). Une décomposition partielle de  $Au_3SnP_7$  entraînera une certaine contribution à la pression partielle de  $P_4$  (g) par rapport à une évaporation pure de  $P_4$  à partir du phosphore rouge. Des conditions de haute température et de basse pression doivent être prises en compte. Ces variations dans les conditions de synthèse pourraient être responsables d'une formation cinétique, plutôt que thermodynamique, du phosphore noir à partir de phosphore rouge (tableau 4). Selon les résultats expérimentaux dans les travaux de S. Lange et al[78] et sur la base de caractéristiques structurales comparables du phosphore rouge et  $Au_3SnP_7$ , formées au cours du processus de préparation (figure 27).

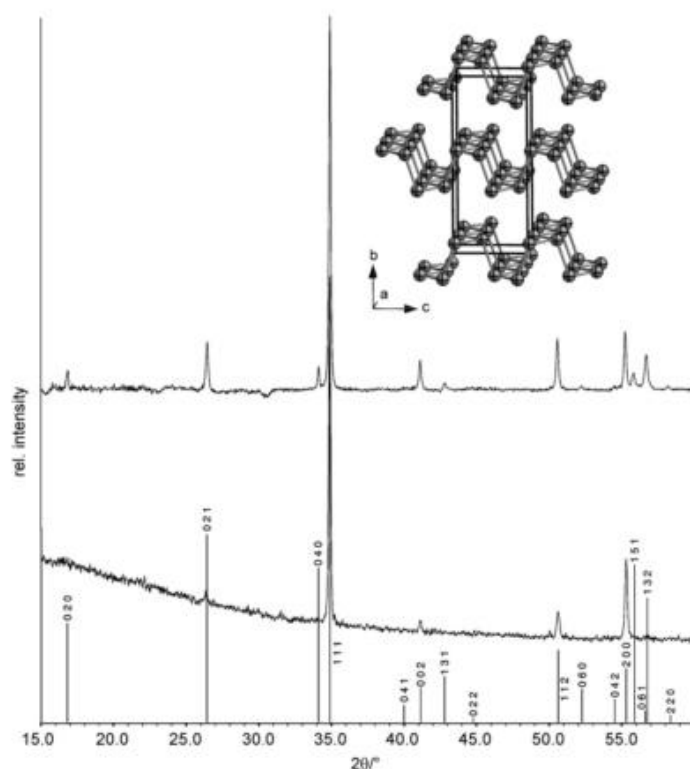


**Figure 27:** Sections des sous-structures du phosphore noir (vue sur (100), partie supérieure) et  $Au_3SnP_7$  (vue sur (010), partie inférieure). Les fragments d'anneau P comparables sont mis en évidence par des lignes noires pleines.

**Tableau 4:** Résumé des différentes voies testées pour la préparation du phosphore noir dans des basses pressions et température par S.Lange et al.

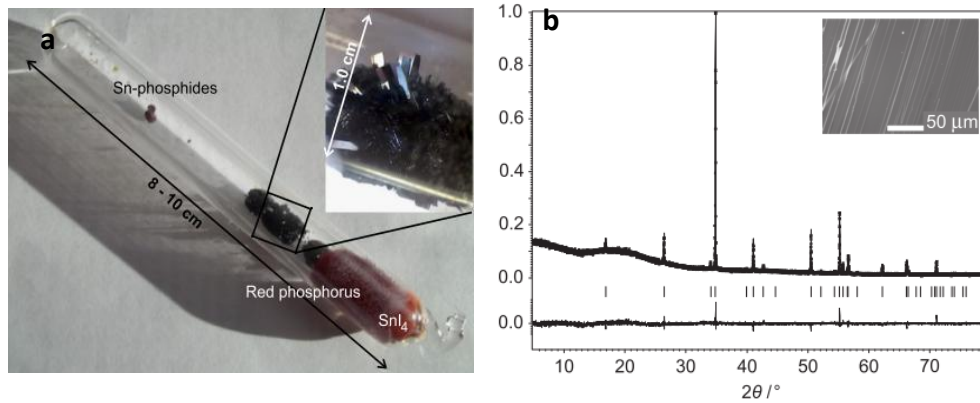
Réactifs	Température (K)	Produits observés
Au, Sn, P rouge, SnI <sub>4</sub> (1 : 1 : 14 : 0.045)	873	Phosphore noir, Au <sub>3</sub> SnP <sub>7</sub> , Sn <sub>4</sub> P <sub>3</sub> , SnI <sub>4</sub>
Au, Sn, phosphore rouge, SnI <sub>4</sub> (1 : 1 : 14 : 0.045)	923	Phosphore noir, Au <sub>3</sub> SnP <sub>7</sub> , AuSn, SnI <sub>4</sub>
Phosphore rouge, SnI <sub>4</sub> (14 : 0.045)	873	Phosphore Hittorf, SnI <sub>4</sub>
Phosphore rouge, SnI <sub>4</sub> , cristaux de phosphore noir (14 : 0.045 : 0.045)	873	Phosphore Hittorf, SnI <sub>4</sub>
Au, Phosphore rouge, SnI <sub>4</sub> (1 : 14 : 0.045)	873	Au <sub>2</sub> P <sub>3</sub> , phosphore blanc, phosphore rouge
Au, Phosphore rouge (1 : 14)	873	Au <sub>2</sub> P <sub>3</sub> , phosphore rouge
Sn, phosphore rouge, SnI <sub>4</sub> (1 : 14 : 0.045)	873	Sn <sub>4</sub> P <sub>3</sub> , Phosphore Hittorf
Au <sub>2</sub> P <sub>3</sub> , phosphore rouge (1 : 14)	873	Aucune réaction, Phosphore Hittorf
Au <sub>2</sub> P <sub>3</sub> , phosphore rouge, SnI <sub>4</sub> (1 : 14 : 0.045)	873	Aucune réaction, Phosphore Hittorf
Au <sub>3</sub> SnP <sub>7</sub> , phosphore rouge, SnI <sub>4</sub> (1 : 14 : 0.045)	873	Aucune réaction, Phosphore Hittorf
Ag <sub>3</sub> SnP <sub>7</sub> , phosphore rouge, SnI <sub>4</sub> (1 : 14 : 0.045)	873	Aucune réaction, Phosphore Hittorf
Ag <sub>3</sub> SnP <sub>7</sub> , phosphore rouge (1 : 14)	873	Aucune réaction, Phosphore Hittorf
Au <sub>3</sub> SnP <sub>7</sub>	1073	Au <sub>2</sub> P <sub>3</sub> , AuSn, phosphore noir

En 2008, Nilges et al [79] ont proposé la synthèse des cristaux du phosphore noir par méthode de transport chimique en phase vapeur, leur expérience a porté sur l'ajout de AuSn dans les réactifs au lieu de l'or dans le but d'accélérer la formation du polyphosphide Au<sub>3</sub>SnP<sub>7</sub>. Des résidus comme Au<sub>3</sub>SnP<sub>7</sub>, AuSn, Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> and AuSn<sub>2</sub> sont apparus comme des produits de réaction. L'optimisation des conditions expérimentaux de la réaction comme une température de 923K et un temps de 75h a permis une conversion totale du phosphore rouge en phosphore noir. La qualité du cristal est approuvée par les diffractions des rayons X montré dans la figure 28.



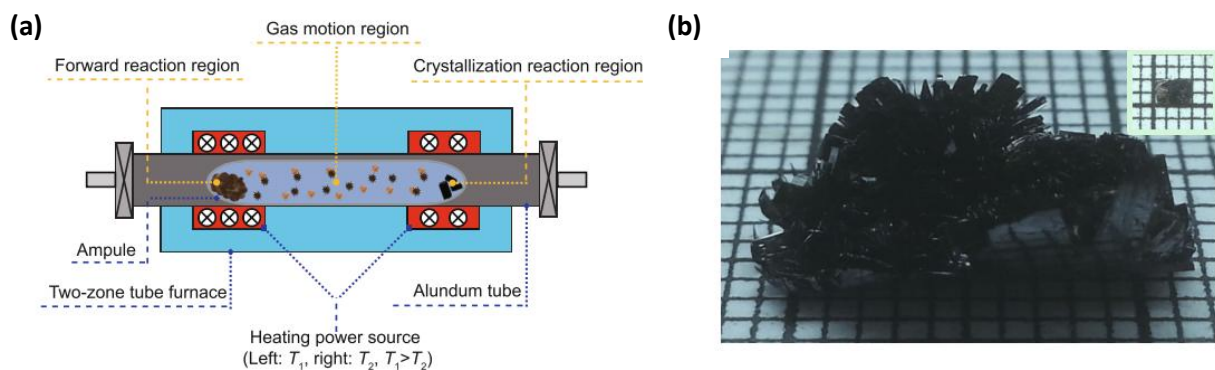
**Figure 28:** Diffractogramme rayons X du phosphore noir synthétisé par Nigles et al. et diffractogramme calculé du phosphore noir. Après une préparation minutieuse de l'échantillon à plat, le problème de texture était considérablement réduit (diffractogramme supérieur).

L'optimisation des conditions expérimentaux (température, temps...), le choix des réactifs et les catalyseurs pour assurer un rendement élevé de la production d'un cristal de phosphore noir à partir du phosphore rouge par la méthode CVT, avec une pureté et cristallinité élevée a été le sujet plusieurs travaux. C'est ainsi, en 2014, M. Köpf et al [77], ont rapporté une synthèse modifiée du phosphore noir basée sur une réaction de transport à courte distance assistée par minéralisateur, résultant en des temps de réaction courts et de grands cristaux de haute qualité (figure 29.a.b). Tout en étudiant la formation des phases et la croissance cristalline par des méthodes in situ. Pour ce faire, l'équipe a essayé d'optimiser les conditions réactionnelles en éliminant l'or des réactifs et en gardant toujours la présence du phosphore rouge, Sn et SnI<sub>4</sub>. Après un chauffage à 650°C, le mélange a été refroidi à 500°C pendant 1h, le phosphore noir commence à cristalliser à cette température. Au refroidissement, SnI<sub>2</sub> sera disproportionné par rapport à SnI<sub>4</sub> et Sn dans l'ampoule. Sn semble avoir réagi presque complètement aux Sn-phosphides et aux condensats moléculaires de SnI<sub>4</sub> principalement dans la section froide de l'ampoule. Le produit final a été nettoyé au toluène à chaud pour éliminer les traces de SnI<sub>4</sub> condensé dans la zone froide de l'ampoule.



**Figure 29:** (a) Ampoule de silice représentative après la synthèse du phosphore noir.  $\text{SnI}_4$  (orange) et le phosphore rouge (rouge) de la phase gazeuse sont condensés sur la zone chaude de l'ampoule. (b) Diffractogramme des rayons X et diagramme de Rietveld du phosphore noir

En 2016, l'équipe de Zhang et al[24]. a essayé d'optimiser le profil de température et la taille du phosphore noir orthorhombique synthétisé (cristaux de 3 mm figure 30.b) tout en gardant les mêmes réactifs proposés par Köpf et al[77]. Dans ce procédé Zhang et al. ont contrôlé indépendamment le chauffage dans les deux zones du tube de silice (partie chaude  $T_1$  et partie froide  $T_2$ ) figure 30.a. Les deux parties du four ont été chauffées de la température ambiante à une température de  $460^\circ\text{C}$  pour  $T_1$  et de l'ambiante à  $400^\circ\text{C}$  pour  $T_2$  en 7h puis maintenues à ces deux températures pour 5-10 h. Un deuxième chauffage de  $25^\circ\text{C/h}$  a permis de monter les deux températures à  $630^\circ\text{C}$  et  $580^\circ\text{C}$  pour  $T_1$  et  $T_2$  respectivement, les deux zones sont stabilisées à ces deux températures pendant 5-10 h puis refroidies avec un pas de  $50^\circ\text{C/h}$  jusqu'à la température ambiante. Une image du produit final est représentée dans la figure 30.b [24]. Cette technique de chauffage a permis d'avoir des cristaux de haute qualité prouvés par les caractérisations du phosphore noir synthétisé, mais le temps et le chauffage complexe de cette méthode limite son utilisation.



**Figure 30:** (a) Schéma de la configuration expérimentale de la réaction CVT dans un four tubulaire avec deux zones de chauffage indépendantes. (b) Photographie des monocristaux d'o-BP. L'encart est la photographie d'un monocristal o-BP de  $2\text{ mm} \times 3\text{ mm}$

Dans le but de comprendre le mécanisme de croissance des cristaux par CVT, Zhao et al.[80] ont lancé une série d'expériences en explorant le rôle des métaux (ou alliages) et l'iode comme des éléments réactionnels dans cette croissance. Le procédé thermique adapté dans ces expériences et comme suite : la température a été montée et stabilisée pendant 2h dans la zone chaude à 873K puis elle était diminuée à 758K et stabilisée dans cette température pendant 2h avant de la faire descendre à l'ambiante. Le rendement a été calculé par la relation suivante :

$$wt\% = \frac{\text{masse du phosphore noir synthétisé}}{\text{masse initial du phosphore rouge}}$$

Le tableau 5 résume la morphologie et le rendement calculé par Zhao et al[80] sur l'ensemble des expériences avec différents réactifs de départ. Parmi d'autres ampoules incluant l'iode, le rendement des ampoules No 2, 6 et 8 est élevé ~97% cela peut mener au rôle clé de l'iode dans la croissance du phosphore noir. Une photo de l'ampoule de silice après croissance est représentée sur la figure 31.

Des rubans longs et larges du phosphore noir se répartissent sur les parois latérales de l'ampoule de silice. Le cadre rectangulaire de la figure 31.a montre évidemment la morphologie en ruban de du phosphore noir, et les produits collectés sont représentés sur la figure 31.b. Dans l'expérience no. 8, Sn a été remplacé par  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ , qui peut également produire le phosphore noir avec un taux de conversion élevé de 97%. Cependant, si l'iode (n°9) ou le Sn (n°10) sont absents dans les matériaux sources, aucun cristal du phosphore noir n'a été trouvé dans les produits de ces deux expériences. Les résultats révèlent clairement que les deux éléments Sn et I participent à la réaction de croissance du phosphore noir, et de plus, le rapport molaire de  $\text{Sn}/\text{I}_2$  doit être largement supérieur à 1 dans tous les groupes (n° 1-10). Le plomb, un métal à bas point de fusion, a été utilisé pour remplacer le Sn dans les matériaux sources (n°11-14) pour faire croître des cristaux du phosphore noir. Bien que les deux puissent produire des cristaux du phosphore noir, les taux de conversion sont beaucoup plus faibles (sauf dans l'expérience n°11) que ceux du n°.1-6. Le produit typique dans l'ampoule de silice est représenté sur la figure 31.c, qui a également une structure de type ruban. La figure 31.d montre le ruban BP collecté de n°.11, qui est plus mince que celle de l'expérience no. 1-6. De même, si  $\text{I}_2$  (n° 15) ou Pb (n°16) est absent dans les matériaux sources, aucun cristal du phosphore noir n'a été trouvé dans les produits. Lorsque Sn a été remplacé par de l'indium (In) dans les matériaux de base (n°17-20), cependant, seul  $\text{RP@In@SnI}_4$  (n° 17) produit des cristaux du phosphore noir. On remarque que les trois autres groupes (n°18-20)

qui ne produisent pas de cristaux BP, n'ont pas d'élément Sn dans les matériaux sources. Cela montre clairement l'importance de Sn dans la synthèse de BP. Le produit cultivé dans l'ampoule de silice en utilisant RP@In@SnI<sub>4</sub> est montré sur la figure 31.e.

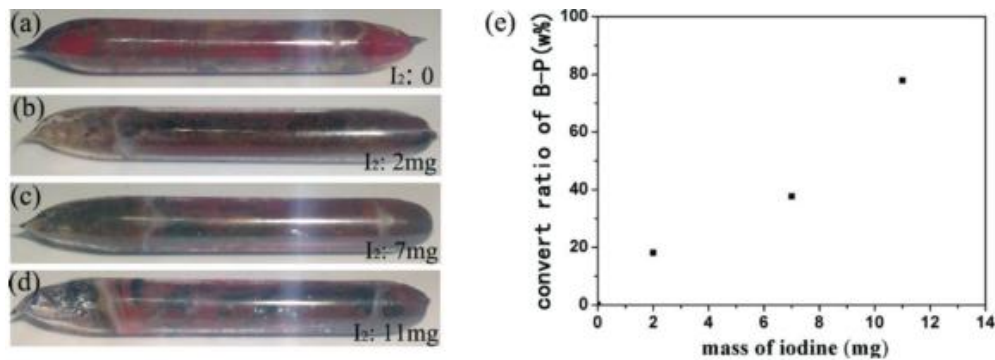
La structure en forme de botte du phosphore noir collectée est clairement représentée sur la figure 31.f. Si-Sn a été remplacé par Cd(n°21-24) ou Bi (n° 25-28), des phénomènes similaires ont été observés. Seuls les matériaux sources contenant des éléments Sn ou Pb (n°23-25) peuvent produire des cristaux de BP, mais le taux de conversion est assez faible. Les produits typiques dans l'ampoule de silice en utilisant RP@Cd@PbI<sub>2</sub> et RP@Bi@SnI<sub>4</sub> sont montrés sur les figures 31.g et 31.i, respectivement. Dans le cas de RP@Cd@PbI<sub>2</sub>, la photo de la figure 31.h des cristaux de phosphore noir recueillis montre que certains fragments de phosphore noir s'étendent à partir de phosphore rouge de plusieurs millimètres de longueur. Dans le cas de RP@Bi@SnI<sub>4</sub>, les cristaux de phosphore noir nettoyés sont représentés sur la figure 31.j. Tous ces quatre groupes de matériaux sources (n°29-32) peuvent développer avec succès des rubans du phosphore noir ; en particulier, les taux de conversion de phosphore noir dans les cas 29 et 30 sont 86% et 83%, respectivement.



**Figure 31:** a, c, e, g, i) Photos des ampoules de silice avec les cristaux du phosphore noir synthétisé en utilisant RP@Sn@I<sub>2</sub>, RP@Pb@I<sub>2</sub>, RP@In@SnI<sub>4</sub>, RP@Cd@PbI<sub>2</sub>, RP@Bi@SnI<sub>4</sub>, respectivement ; (b, d, f, h, j) photos des cristaux du phosphore noir produits

D'après les résultats expérimentaux mentionnés, il est évident que les éléments Sn (ou Pb) et I doivent être inclus dans les matériaux sources pour la croissance réussie des cristaux du phosphore noir. Les rôles du métal (ou de l'alliage) et d'iode (I<sub>2</sub>) au cours du processus de croissance pourraient être identifiés et, par conséquent, le mécanisme de croissance des cristaux de phosphore noir serait compris. L'iode ou ses composés, bien que dans de petites quantités, sont indispensables à la croissance réussie des cristaux du phosphore noir. Afin de révéler le rôle de l'iode dans la croissance de BP, Zhao et al. ont conçu plus

d'expériences avec une quantité fixe de phosphore rouge et de plomb, mais en augmentant la masse d'iode, et les résultats sont montrés sur la Figure 32[80]. Si l'iode est absent dans les matériaux de départ, aucuns cristaux du phosphore noir n'est produit. Lorsque la masse d'iode augmente de 0 à 2 mg, 7 mg et 11 mg, de plus en plus de cristaux de BP apparaissent dans l'ampoule de silice (figures 32b-d). La figure 32.e montre les rapports de conversion de du phosphore noir (0, 18.1%, 37.7%, 77.9%) qui augmentent avec la masse d'iode figure 32. Il est donc raisonnable de conclure que le rôle de  $I_2$  ou de ses composés dans le processus de croissance des cristaux du phosphore noir est un minéralisateur. La fonction d'un minéralisateur dans la croissance des cristaux est d'améliorer la solubilité et de faciliter le transport du phosphore.



**Figure 32:** (a-d) Photos de croissance du phosphore noir synthétisé en changeant le taux d'iode 0,2 mg, 7mg et 11mg respectivement dans la source  $RP@Pb@I_2$  (e) La relation entre la masse de l'iode et le taux de conversion du phosphore noir.

En plus de  $I_2$  (ou de ses composés), le minéralisateur, certains métaux ou alliages spécifiques (Sn, Pb, et leurs alliages) devraient également être impliqués dans le processus de croissance des cristaux du phosphore noir (tableau 5). Habituellement, les matériaux de départ pour une croissance réussie des cristaux de phosphore noir comprennent le phosphore rouge, un métal spécifique (ou un alliage) et de l'iode (ou ses composés). Dans un premier temps, par une considération du cas de  $RP@Sn@I_2$  (n°1, taux de conversion : 95%). Lorsque la température est augmentée à  $\sim 800$  K, l'étain et le phosphore rouge forment un alliage fondu car la température eutectique de Sn-P est de 803 K. En augmentant encore la température, de plus en plus de phosphore se dissout dans l'alliage eutectique liquide. Au stade final du refroidissement, la température diminue extrêmement lentement, puis le phosphore précipite à partir de l'alliage liquide et cristallise pour former du phosphore noir lorsque la température est inférieure à la température eutectique. Les alliages  $SnP_3$  et  $Sn_4P_3$  dans les sous-produits de la croissance coïncident avec le diagramme de phase de l'alliage Sn-P, ce qui confirme l'hypothèse mentionnée ci-dessus. De plus, l'alliage d'étain et le composé d'iode peuvent



fournir des éléments Sn et I à haute température ; par conséquent, les cristaux du phosphore noir peuvent être synthétisés comme dans les cas : 2-6, 8, 17, 24, 25, 29 et 30. Si Sn a été remplacé par Pb dans les matériaux sources (n°11), les cristaux de phosphore noir peuvent également être synthétisés avec succès. Il est raisonnable de conclure que le taux de conversion des cristaux du phosphore noir dépend de la solubilité du phosphore dans le métal liquide. Si Sn a été remplacé par d'autres métaux à faible température de fusion par exemple, dans (n°18-20), Cd (n°21 et 22) et Bi (n°26-28), aucun cristal du phosphore noir n'a été trouvé dans les produits. Dans les cas de In et Cd, selon les diagrammes de phase de l'alliage binaire, la solubilité du phosphore dans In ou Cd est très faible. En ce qui concerne les cas de Bi le phosphore rouge ne se dissout pas dans le liquide Bi, ce qui entraîne l'absence de croissance des cristaux du phosphore noir.

*Tableau 5: 32 groupes de métaux et d'halogénures pour la croissance du phosphore noir*

N°	Réactifs			Croissance du P.noir	Morphologies du phosphore noir	Taux de conversion (wt%)
1	P.rouge	Sn	I <sub>2</sub>	Oui	Rubans	95
2	P.rouge	Sn	SnI <sub>4</sub>	Oui	Rubans	96
3	P.rouge	Sn	PBI <sub>2</sub>	Oui	Rubans	91
4	P.rouge	Sn	NH <sub>4</sub> I	Oui	Rubans	82
5	P.rouge	Sn	BiI	Oui	Rubans	67
6	P.rouge	Sn	PI <sub>3</sub>	Oui	Rubans	97
7	P.rouge	Sn	SnCl <sub>2</sub>	Non	N/A	N/A
8	P.rouge	Sn <sub>4</sub> P <sub>3</sub>	I <sub>2</sub>	Oui	Rubans	97
9	P.rouge		Sn	Non	N/A	N/A
10	P.rouge		SnI <sub>4</sub>	Non	N/A	N/A
11	P.rouge	Pb	I <sub>2</sub>	Oui	Griffes minces	79
12	P.rouge	Pb	PbI <sub>2</sub>	Oui	Rubans	<10
13	P.rouge	Pb	SnI <sub>4</sub>	Oui	Rubans	24
14	P.rouge	Pb	NH <sub>4</sub> I	Oui	Rubans	<10
15	P.rouge		Pb	Non	N/A	N/A
16	P.rouge		PbI <sub>2</sub>	Non	N/A	N/A
17	P.rouge	In	SnI <sub>4</sub>	Oui	Grappes	62
18	P.rouge	In	BiI <sub>3</sub>	Non	N/A	N/A
19	P.rouge	In	NH <sub>4</sub> I	Non	N/A	N/A
20	P.rouge	In	I <sub>2</sub>	Non	N/A	N/A
21	P.rouge	Cd	I <sub>2</sub>	Non	N/A	N/A
22	P.rouge	Cd	BiI <sub>3</sub>	Non	N/A	N/A
23	P.rouge	Cd	PbI <sub>2</sub>	Oui	Pièces	<10
24	P.rouge	Cd	SnI <sub>4</sub>	Oui	Pièces	<10
25	P.rouge	Bi	SnI <sub>4</sub>	Oui	Grappes	38
26	P.rouge	Bi	I <sub>2</sub>	Non	N/A	N/A
27	P.rouge	Bi	NH <sub>4</sub> I	Non	N/A	N/A
28	P.rouge	Bi	BiI <sub>3</sub>	Non	N/A	N/A
29	P.rouge	Alliage Fe-Sn	I <sub>2</sub>	Oui	Rubans	86
30	P.rouge	Alliage Mn-Sn	I <sub>2</sub>	Oui	Rubans	83



31	P.rouge	Alliage Bi-Pb	I <sub>2</sub>	Oui	Rubans	22
32	P.rouge	Alliage Sb-Pb	I <sub>2</sub>	Oui	Rubans	47

### III.3. Exfoliation du phosphore noir

L'exfoliation en phase liquide (LPE) du phosphore noir (BP) est une voie stratégique pour la production à grande échelle de phosphorène et de BP à plusieurs couches (figure 33.c).

#### III.3.1. Etat de l'art

L'énergie d'exfoliation du phosphore noir est de -151 meV par atome en se référant aux calculs de la chimie quantique [81], nettement plus importante que celle du graphite, ce qui explique la difficulté d'exfolier le phosphore noir en phosphorène. Cette difficulté est associée à un chevauchement de densité électronique non négligeable entre les couches par des liaisons de type van der Waals [82]. Le phosphore noir peut être exfolié par plusieurs méthodes telle que : l'exfoliation électrochimique, l'exfoliation mécanique ou la méthode « scotch-tape» (figure 33.a.b respectivement), largement utilisée pour le graphène et les dichalcogénures de métaux de transition, mais elle est limitée en raison de son rendement extrêmement faible. La synthèse à grande échelle de phosphorène dans des dispersions traitables est toujours nécessaire pour des applications telles que les batteries, les supercondensateurs, les cellules solaires, etc.

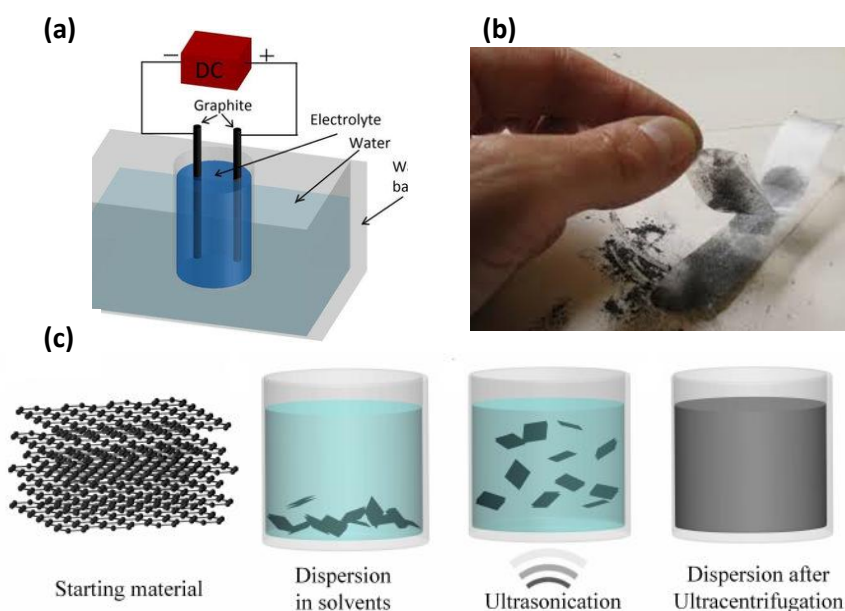


Figure 33: Quelques exemples de l'exfoliation (a) électrochimique (b) mécanique et (c) en phase liquide

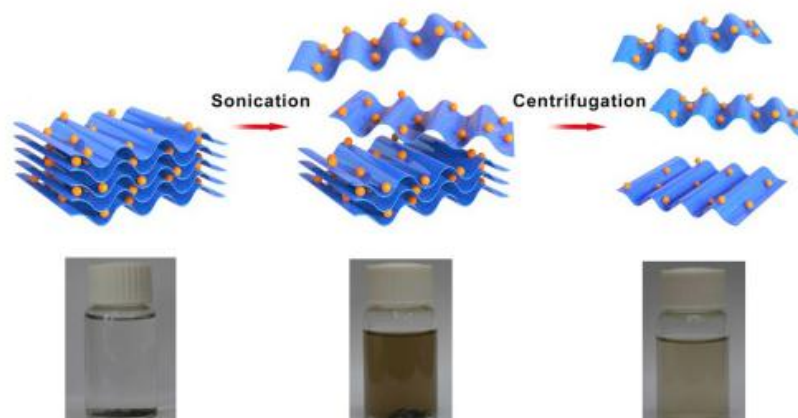
Alternativement, l'exfoliation en phase liquide et le mélange en cisaillement [83] ou leur combinaison [84] sont des options viables comme techniques de production prometteuses à grande échelle. Le choix de la taille du phosphorène exfolié peut être réalisé en contrôlant

différentes vitesses de centrifugation [85]. Jusqu'à présent, de nombreux efforts ont été réalisés pour explorer les molécules organiques/inorganiques efficaces utilisées pour l'exfoliation en phase liquide des cristaux du phosphore noir.

### III.3.2. Exfoliation du phosphore noir en phase liquide

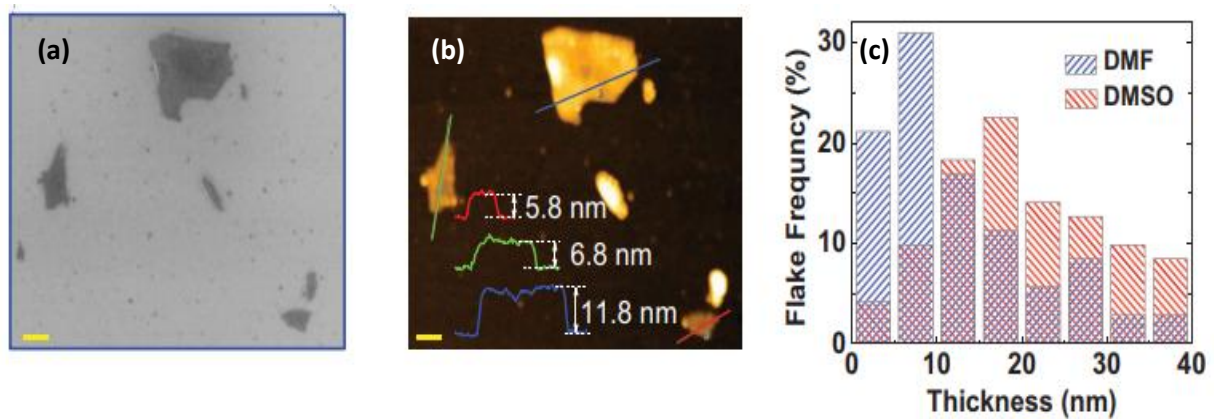
L'exfoliation en phase liquide s'est avéré être une méthode efficace du point de vue industriel en raison du potentiel de production à haut rendement de quelques matériaux en couches 2D dans une forme dispersée dans un solvant, qui peut être transformée en films, composites et hybrides [86], [87]. Dans le cas de l'exfoliation du phosphore noir, la méthode d'oxydation a été considérée comme inappropriée en raison de la transformation du phosphore noir en acide phosphorique, lorsqu'il est soumis à l'oxydation [88]. Ce type de comportement n'est pas observé dans la production du graphène et des chalcogénures métalliques 2D. La méthode est la plus largement utilisée pour l'exfoliation du phosphore noir assistée par sonication. Coleman et al ont d'abord rapporté l'exfoliation du graphène monocouche et des chalcogénures métalliques 2D en utilisant cette méthode [57], [86], [89]. Selon la théorie proposée par Coleman et al, l'énergie de surface et cohésive entre le solvant et les matériaux 2D déterminera le rendement de l'exfoliation [89].

Pour un haut rendement d'exfoliation, des paramètres d'énergie de surface et de solubilité de Hansen du solvant (mesure de la composante polaire, dispersive et de liaison hydrogène de l'énergie cohésive du solvant) et des matériaux 2D sont requis. Cette théorie est étendue à l'exfoliation du phosphorène. Brent et al ont d'abord rapporté l'exfoliation de quelques couches de phosphorène (principalement 3 à 5 couches) après la sonication en bain du phosphore noir en vrac dans la N-méthyl 2-pyrrolidone (NMP) pendant 24 h à 800 W de puissance [90].



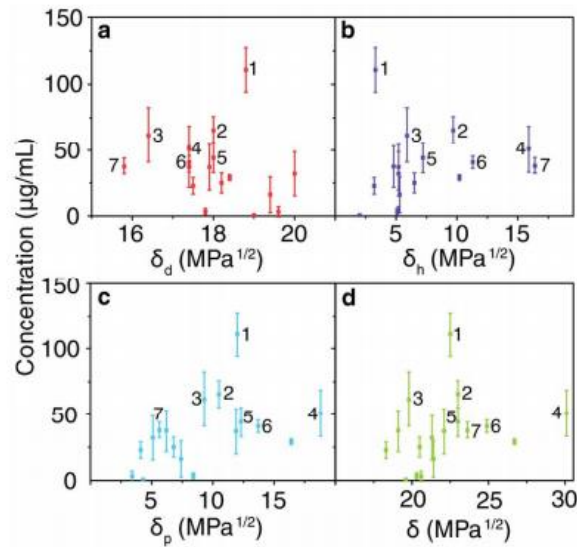
**Figure 34:** Exemple d'exfoliation du phosphore noir en phase liquide assistée par sonication suivi par centrifugation (photos en bas montre les dispersions).

Yasaei et al ont étudié en outre divers solvants; ayant des propriétés chimiques différentes, couvrant une large gamme de tension de surface ( $21,7-42,8 \text{ dyne cm}^{-1}$ ), et la solubilité de Hansen ( $2,9-9,3 \text{ MPa}^{1/2}$ ) [91]. Ils ont signalé que les solvants polaires et aprotiques, le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF), sont les meilleurs solvants pour l'exfoliation du phosphore noir en phase liquide (figure 35.c). Ils ont également signalé l'application de quelques couches de phosphorène aux transistors à effet de champs et aux capteurs d'humidité [92].



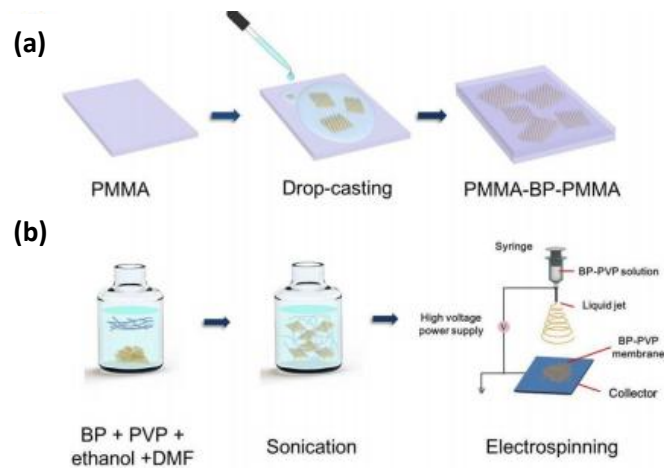
**Figure 35:** a) Image MEB de nanofeuilles de BP individuelles (barre d'échelle 200 nm). b) Image AFM de la même zone, et leurs profils de hauteur (encart) correspondant aux lignes tracées (mêmes couleurs). c) Répartition statistique de l'épaisseur des flaques mesurée par AFM sur 70 nanofeuilles, obtenue à partir de solutions de DMF et de DMSO produites dans des conditions expérimentales identiques.

Woomer et al. ont mené une étude plus approfondie de l'exfoliation en phase liquide en testant 18 solvants anhydres différents, y compris la NMP, le cyclopentane, la 1-dodécyl-2-pyrrolidine, le 2-propanol, le 1-cyclohexyl-2-pyridine, le benzène, l'éther benzylique, le cyclohexane, le DMSO, le 1-vinyl-2-pyrrolidone et le 1-octyl-2-pyridinone [93] (figure 36). Ils ont synthétisé quelques couches de phosphorène en utilisant la sonication du bain pendant 13 heures dans des conditions inertes. Ils ont trouvé que le benzène est le meilleur solvant pour l'exfoliation avec une concentration moyenne de  $0,11 \text{ mg ml}^{-1}$ .



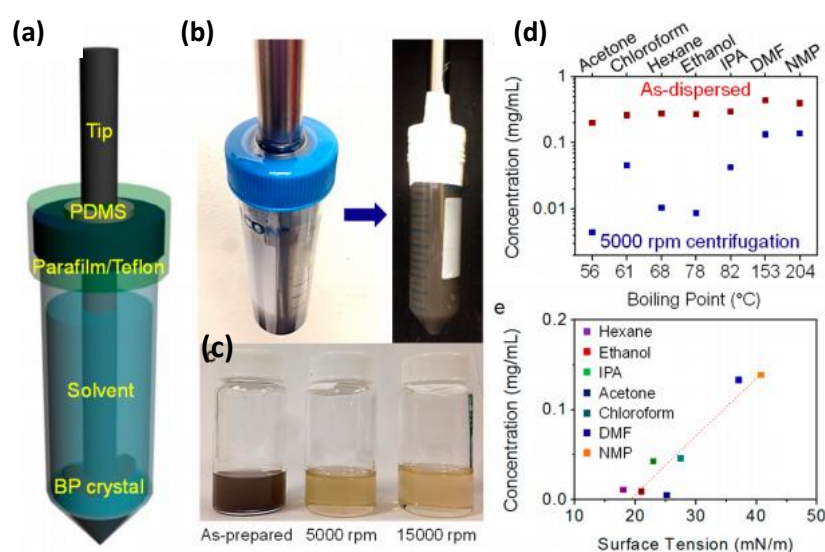
**Figure 36:** Enquête sur les liquides organiques, montrant les concentrations de phosphore en 2D par rapport aux paramètres de solubilité de Hansen (a-c) et de Hildebrand (d) pour 18 solvants. Les graphiques de Hansen décrivent l'énergie due aux forces de dispersion (a), aux liaisons hydrogène (b) et aux forces intermoléculaires dipolaires (c). Les numéros 1 à 7 classent les meilleurs liquides: (1) benzonitrile, (2) 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, (3) 1-vinyl 2-pyrrolidinone, (4) N-méthylformamide, (5) N-méthyl- 2-pyrrolidone, (6) N, Ndiméthylformamide, (7) 2-propanol.

Woomer et al. ont également utilisé la technique de centrifugation, allant de 120 à 48000 rpm, pour la sélection du phosphorène monocouche. Après avoir exposé le phosphorène à l'état ambiant, ils ont remarqué l'augmentation de l'acidité de la solution, qui est attribuée à l'oxydation rapide du phosphorène. Pour surmonter l'oxydation, Mun et al ont encapsulé le phosphorène exfolié par une matrice polymère optiquement transparente, comme le PMMA et le PVP [94]. Quelques couches de phosphorène ont été synthétisées par exfoliation dans une solution anhydre d'éthanol pendant 43 h. suivi d'une centrifugation à 6000 rpm pendant 60 min. Les couches de phosphorène ont ensuite été prises en sandwich entre deux couches de PMMA par une simple technique de revêtement pour former des composites PMMA-Phosphorène-PMMA (figure 37).



**Figure 37:** a) Schémas illustrant le processus de fabrication d'une membrane en sandwich PMMA-BP-PMMA. b) Schémas montrant la fabrication par électrofilature de la membrane nanocomposite BP-PVP.

Selon ce travail, la fabrication de tels composites est plutôt difficile à contrôler, sur la base de leur méthode d'électrofilage. L'encapsulation des couches de phosphorène par polymère retarde non seulement la dégradation, mais facilite également l'application à l'absorbant saturable, au suppresseur de bruit et à l'application au laser. La sonication au bain est généralement un processus prolongé et afin de réduire le temps d'exfoliation, Kang et al ont d'abord rapporté l'utilisation de la méthode de sonication à bout scellé [26]. Pour éviter toute interaction avec l'eau (source de dégradation du phosphorène), ils synthétisaient peu de phosphorène en couches uniquement dans les solvants organiques anhydres, y compris la NMP, l'IPA, le DMF, le chloroforme, l'acétone et l'hexane (figure 38).

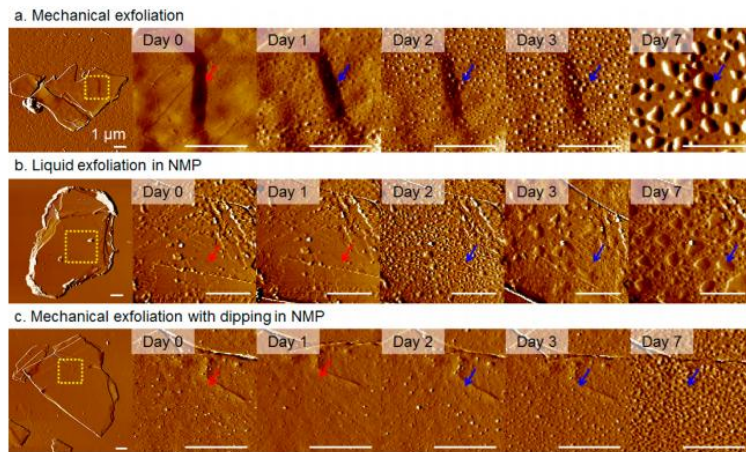


**Figure 38:** Exfoliation au solvant de la BP dans divers solvants par ultrasons en bout. (a) Schéma et (b) photographie de l'installation d'ultrasonication qui minimise l'exposition à l'air ambiant (c) Photographie d'une dispersion de BP dans le N-méthylpyrrolidone après ultrasons, centrifugation à 5000 rpm et centrifugation à 15000 tours/minute (de gauche à droite). (d) Tracé de la concentration pour divers solvants ayant différents points d'ébullition avant et après une centrifugation à 5000 rpm et (e) avec des tensions superficielles différentes après une centrifugation à 5000 rpm.

Quelques couches de phosphorène ont été exfoliées seulement en 2h, ce qui est significativement plus faible que la sonication en bain (24-42h). Le NMP s'est avérée être le meilleur solvant pour la préparation de dispersions concentrées hautement stables ( $0,4\text{mg ml}^{-1}$ ). Une stabilité de sept jours en présence de solvant résiduel a été observée dans le cas d'une sonication à l'aide d'une pointe dans le NMP.

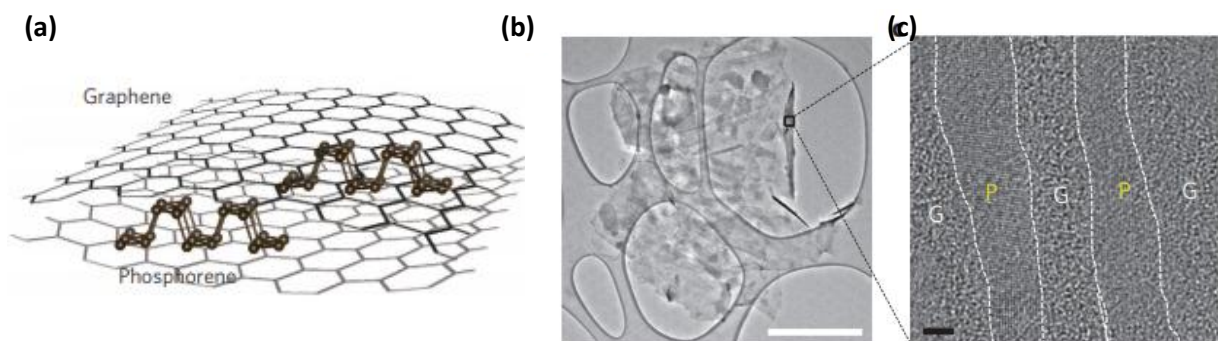
La figure 39 présente quelques images AFM des nanofeuilles exfoliées par voie mécanique, chimique et une combinaison des deux voies dans le NMP ainsi que le profile d'oxydation des ces nanofeuilles observé sous forme de bulles sur la surface.





**Figure 39:** Images AFM (échelle d'amplitude: 5 à 5 nm (en haut à gauche), 1 à 1 nm (images agrandies)) de nanofeuilles de BP préparées par (a) une exfoliation mécanique, (b) une exfoliation au solvant dans le NMP et (c) une exfoliation mécanique suivie d'une immersion de 1 h dans le NMP. L'image la plus à gauche montre l'intégralité de la feuille, et les images progressant vers la droite, une vue agrandie immédiatement après l'exfoliation, jusqu'à 7 jours dans des conditions ambiantes. Des déformations structurelles (c'est-à-dire des bulles apparentes) sont observables sur l'échantillon exfolié mécaniquement après 1 jour et sur le reste des échantillons après 2 jours. Les flèches rouges et bleues indiquent la même position sur la feuille avant et après l'apparition de bulles, respectivement. Tous les flocons ont une épaisseur supérieure à 150 nm et toutes les barres d'échelle mesurent 1  $\mu\text{m}$ .

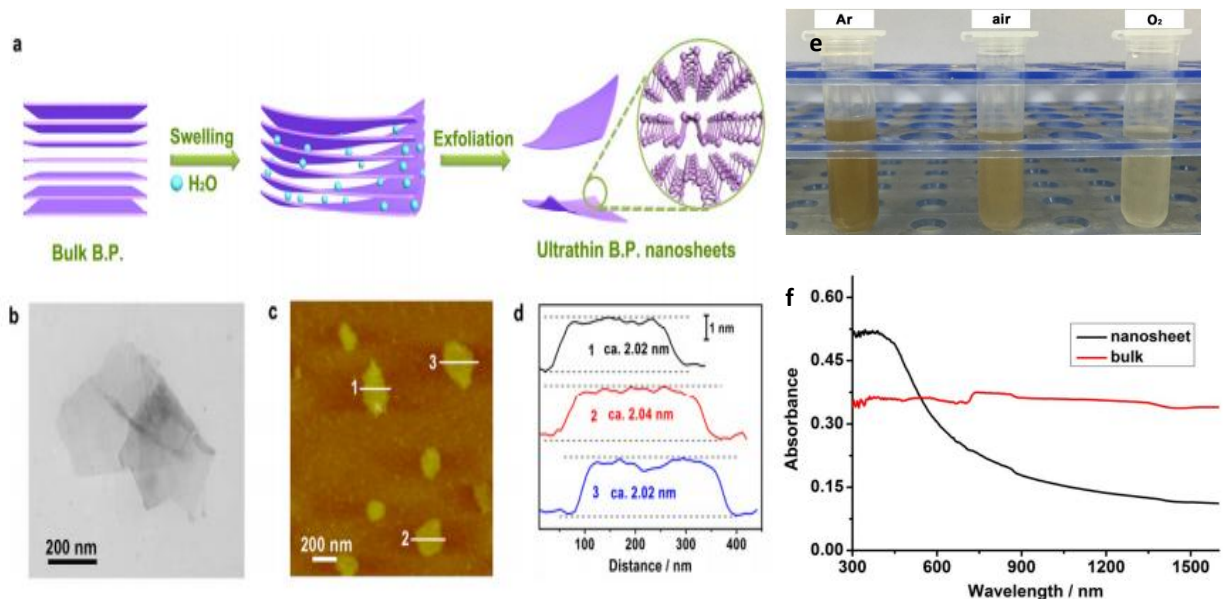
En utilisant une vitesse de centrifugation différente, différentes épaisseurs de couches de phosphorène ont été observées et les auteurs ont également rapporté l'application aux transistors à effet de champs (FET). Coleman et ses collaborateurs ont exploré plus en détail la méthode de sonication par pointe en utilisant du CHP (N-cyclohexyl-2 pyrrolidone) comme solvant et ont trouvé la même stabilité en solution que celle trouvée dans la NMP [95]. Ils ont rapporté la taille moyenne et l'épaisseur des nanofeuillets de phosphorène dans la gamme de 190 à 620 nm et 9,4 nm, respectivement. En utilisant une technique de centrifugation appropriée, ils ont pu sélectionner des nanofeuillets plus grands et plus fins, qui ont été utilisés pour les applications dans les capteurs de gaz et les absorbeurs ultra-rapides. Sun et al ont tout d'abord exploré les composites du phosphorène et du graphène par simple mélange de graphène exfolié et de phosphorène dans la NMP (figure 40)[96].



**Figure 40:** a) Structure en sandwich de l'hybride graphène-phosphorene b) image TEM de l'hybride phosphorène-graphène c) image HRTEM de la coupe transversale de l'hybride phosphorène-graphène (le bord droit relevé en b)

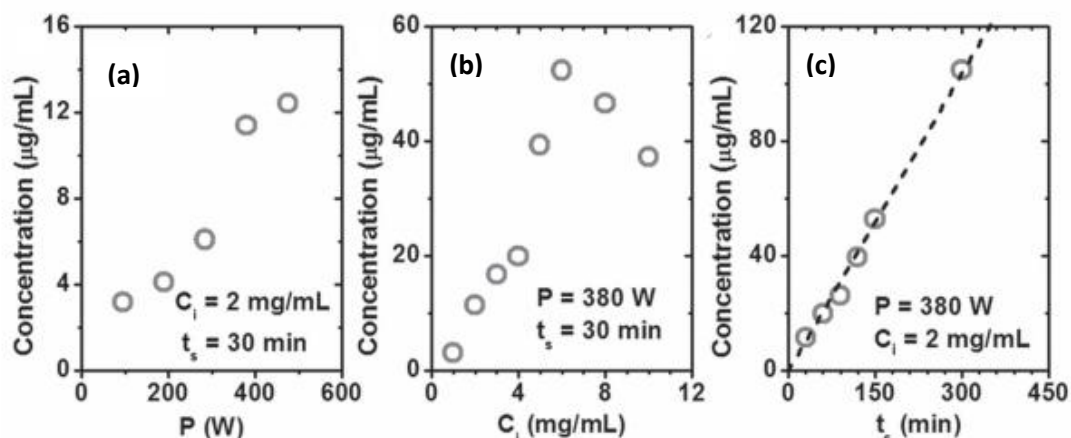
Des couches alternatives auto-assemblées de phosphorène et de graphène dans les composites sont rapportées, et utilisées pour un matériau d'anode pour des batteries Na-ion. Dans la quête d'un solvant efficace et respectueux de l'environnement pour l'exfoliation du phosphorène en quelques couches. Autre part, les chercheurs ont également exploré l'eau comme solvant pour l'exfoliation de quelques couches de phosphorène [97]–[99]. Pour abaisser la dégradation du phosphorène, l'eau a été prétraitée avec un flux de gaz inerte de manière à éliminer l'oxygène dissous.

Xie et al. ont d'abord rapporté l'exfoliation de quelques couches de phosphorène à partir de l'eau dégazée [97]. Ils ont signalé la stabilité du phosphorène dans l'eau pendant 2 semaines dans des conditions sombres, mais une dégradation rapide a été observée lorsqu'ils ont été exposés aux conditions ambiantes (figure 41). Indépendamment de la dégradation, les auteurs ont rapporté la capacité unique du phosphorène à produire de l'oxygène singulet lorsqu'il est exposé à la lumière.



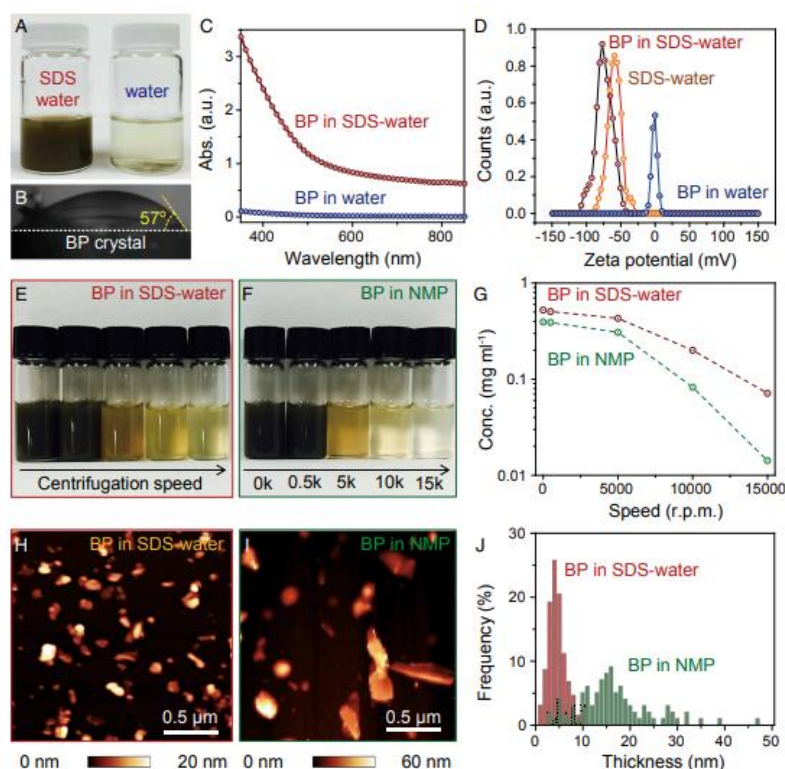
**Figure 41:** Préparation et morphologie de l'ultra mince B.P. nanofeuilles (a) Illustration schématique de l'exfoliation en masse de B.P. en nanofeuilles ultra-minces. (b) image TEM. (c) image AFM. (d) Image de hauteur correspondante. (e) photographie du supernatant des dispersions des nanofeuilles dans différents atmosphères (Ar, air, O<sub>2</sub>) exposées à la lumière pendant 2 heures la dégradation des nanofeuilles dans l' O<sub>2</sub> était rapide (f) Spectres UV-vis de B.P. en vrac et nanofeuilles

En outre, Chen et al ont étudié l'effet du pouvoir de sonication, le temps de sonication et la quantité initiale de BP sur l'exfoliation et la concentration finale de phosphorène dans l'eau [98] figure 42.



**Figure 42:** (a) Influence de la puissance de sonication, (b) Concentration initiale de BP et (c) temps de sonication sur la concentration de nanofeuilles de BP dispersées dans de l'eau.

Pour augmenter la dispersibilité dans l'eau, Hersam et al. ont tout d'abord rapporté l'exfoliation assistée par surfactant du phosphore noir dans de l'eau déminéralisée en conditions inertes [99]. Les auteurs ont utilisé le Sodium dodecyl sulfate (SDS), un tensioactif anionique, pour une exfoliation à haut rendement et une bonne dispersibilité dans l'eau (figure 43).



**Figure 43:** (A) Photographie d'une dispersion de BP dans de l'eau désaérée avec et sans SDS. (B) Photographie d'une mesure de l'angle de contact avec l'eau sur une surface cristalline de BP plate telle qu'exfoliée. (C) Spectre d'absorbance optique de dispersions

Guo et al. ont rapporté une amélioration de l'exfoliation du phosphore noir dans NaOH-NMP avec une meilleure re-dispersibilité dans l'eau par rapport à la NMP neutre [100].



Cela est dû à l'absorption des ions OH sur la surface du phosphorène lors de l'utilisation de NMP basique, ce qui permet aux feuilles de phosphorène d'avoir une stabilité dans l'eau. Bien que le phosphore noir soit exfolié avec succès dans de l'eau dégazée, la stabilité du phosphorène dans des conditions ambiantes demeure un problème critique.

Outre l'eau et les solvants organiques anhydres, le phosphore noir a été exfolié dans 9 liquides ioniques différents, dont [HOEMIM][TFO], [HOEMIM][BF<sub>4</sub>], [EMIM][BF<sub>4</sub>], [HMIM][BF<sub>4</sub>] et [OMIM][BF<sub>4</sub>](figure 44)[101].

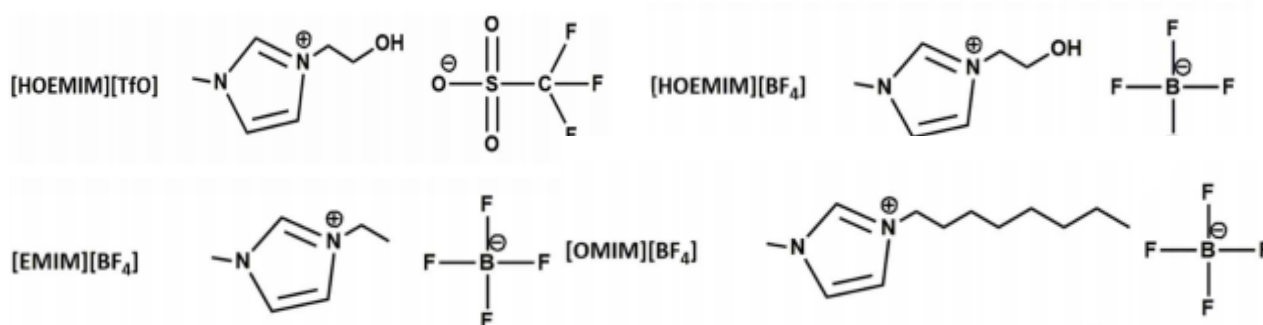
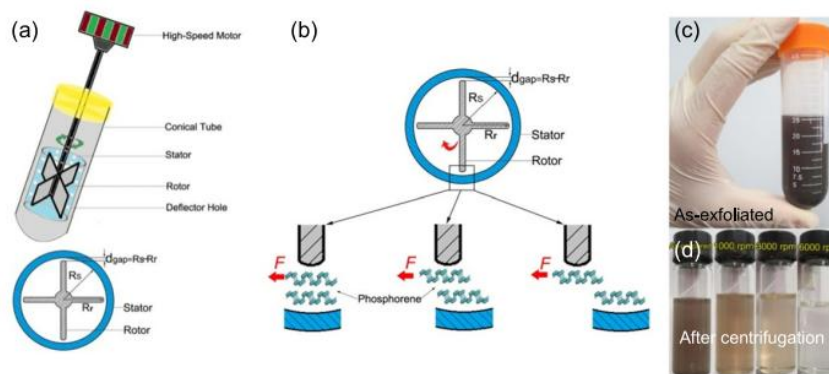


Figure 44: Structures chimiques des liquides ioniques utilisés pour l'exfoliation du phosphore noir

L'exfoliation dans les liquides ioniques pourrait atteindre une dispersion de concentration élevée (0,95 mg ml<sup>-1</sup>) de nanofeuilles de phosphorène. Les points quantiques et les nanoparticules du phosphore noir ont également été signalés avec des temps de sonication longs (y compris le processus de sonication au bain et à la pointe), un solvant approprié et une large plage de vitesse de centrifugation [102], [103]. La propriété exceptionnelle des nanoparticules et des points quantiques dans les applications biomédicales est également rapportée.

Tout en se concentrant sur une exfoliation à grande échelle du phosphorène, Xu et al ont introduit l'exfoliation en phase liquide assisté par cisaillement [83]. Avec une vitesse de rotation fixe du mélangeur à cisaillement, composée de quatre rotateurs (rayon 16 mm) et d'un écran (distance de 0,2 mm du rotateur)(figure 45.a.b), une force de cisaillement élevée est générée, et le phosphore noir est exfolié dans le NMP pendant 30 min. Le mélangeur de cuisine a également été utilisé à une vitesse de rotation de 15500-22000 rpm avec une puissance de 250W pour exfolier le phosphore noir dans la NMP [104]. D'autres solvants tels que l'IPA, le DMSO et le DMF ont également été utilisés pour l'exfoliation du phosphore noir. Peu de couches de phosphorène ont été observées après un temps d'exfoliation de 15 minutes suivi d'une centrifugation à 6000 rpm (figure 45.d).



**Figure 45:** (a) Schéma de l'exfoliation du phosphore noir assisté par cisaillement. (b) Représentation du mécanisme d'exfoliation par cisaillement dans un régime d'écoulement laminaire dans les interstices entre le stator et le rotor (c) Photographie de nanofeuilles de phosphorène exfoliés dispersés dans de la NMP avant centrifugation. (d) Photographie de nanofeuilles de phosphorène dispersés dans de la NMP après centrifugation à 1000 rpm, à 3000 rpm et à 6000 rpm.

L'exfoliation en phase liquide (LPE) assistée par mélange par cisaillement a non seulement réduit le temps d'exfoliation, mais également génère une grande quantité de phosphorène en couches. Ce procédé a également été utilisé par Woomer et al pour la production de phosphorène à une échelle de 1g [93]. Par conséquent, l'exfoliation en phase liquide est bénéfique dans la production d'un rendement élevé en couches de phosphorène, ce qui constitue l'une des conditions préalables à l'application électrochimique. L'exfoliation en phase liquide conduit principalement à la formation des couches de phosphorène dans une phase dispersée, ce qui facilite la fabrication d'électrodes ou d'encre catalytiques pour les chercheurs. Le tableau 6 résume toutes les méthodes de synthèse rapportées à ce jour.

**Tableau 6:** Méthodes de synthèse du phosphore noir et du phosphorène rapportées à ce jour.

Procédé	Précurseurs	Traitement	Produits (épaisseur en nm)	Réf.
Haute pression	P.rouge ou P.blanc	10 Kbar, 1000°C, refroidissement jusqu'à 600°C	Phosphore noir	[105]
Haute pression haute température	P.rouge ou P.blanc	2-5 Gpa	Phosphore noir	[106]
Flux de Bi	P.rouge, P.blanc, Bi	Ampoule, Ar, 400 °C, 48 h	Phosphore noir	[107]
CVT	P.rouge, SnI <sub>4</sub> , Sn	Ampoule 7.5 h, 550 °C	Phosphore noir	[77]
Broyage mécanique	P.rouge	Jars en acier inox, Ar, 1h	Phosphore noir	[108]
Transformation par thermovaporisation	P.rouge ou P.blanc	Four tubulaire, 650 °C, 5h, Ti/CNT	BP-Ti (vrac)/BP-NTC (vrac)	[109]
CVD	P. rouge couche mince, SnI <sub>4</sub> , Sn	Four tubulaire, 950 °C	Phosphorène (3.4)	[110]
Hydrothermale	RP, NH <sub>4</sub> F	Autoclave de téflon, 200 °C	Phosphorène (3)	[111]
Exfoliation mécanique	Phosphore noir	Ruban adhésif (scotch) sur SiO <sub>2</sub> /Si	Phosphorène (0.7-6)	[112]
Exfoliation mécanique	Phosphore noir	Ruban adhésif (scotch) sur SiO <sub>2</sub> /Si	Phosphorène (1.6-2.8)	[113]
LPE	P.noir, solvants organiques / eau /liquides ioniques	Sonication 24–48h ; Sonication pour 2–4 h, centrifugation à 2000–1000 rpm pour 30 min	Phosphorène (1.4-10)	[112]

Exfoliation électrochimique	P. noir, Pt, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Voltage de +7 V est appliqué par électrode durant 90 min	Phosphorène (3)	[114]
Exfoliation assistée par plasma	Phosphore noir	Plasma Ar+ à 30 W avec une pression de 30 Pa, 20 s	Phosphorène (2–10)	
Déposition par laser pulsé	Phosphore noir	KrF (λ:248 nm, ν:5 Hz), 150 °C chambre de vide	Phosphorène amorphe (N/A)	[115]

### III.4. Propriétés du phosphore noir / phosphorène

Le phosphore noir a une densité plus élevée de 2,69 g/cm<sup>3</sup> par rapport au phosphore blanc (1,83 g/cm<sup>3</sup>) ou au phosphore rouge (2,05 g/cm<sup>3</sup> à 2,34 g/cm<sup>3</sup>). Il est également plus stable par rapport aux deux autres allotropes, car il ne s'enflamme pas facilement et ne s'enflamme spontanément qu'après 400 °C [116]. C'est un bon conducteur de la chaleur et des électrons, mais moins diamagnétique par rapport au phosphore rouge ou blanc [116]. Il présente aussi plusieurs propriétés, dont nous décrivons les plus intéressantes pour des applications appropriés.

#### III.4.1. Propriétés structurales

La chimie du phosphore peut être comprise en considérant la molécule du phosphore blanc P<sub>4</sub> (figure 46.a). Les quatre atomes forment un tétraèdre avec six liaisons simples, de sorte que chaque atome de phosphore forme trois liens avec ses voisins. Ces liaisons résultent des orbitales atomiques 3p, mais dans cette configuration tétraédrique, les liaisons ne peuvent pas adopter un angle de 90°, contrairement aux orbitales 3p pures. Par contre, la structure est stabilisée par des liaisons de type arc [1][2], C'est pour cela que le phosphore blanc est connu pour son instabilité [119].

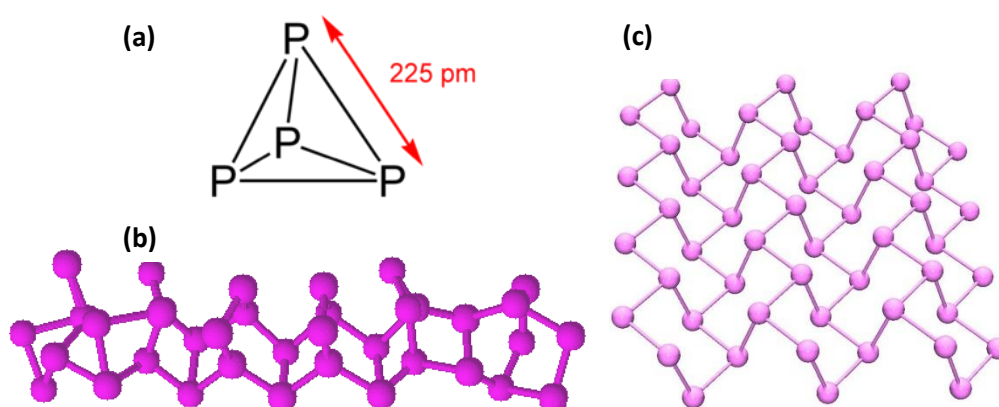
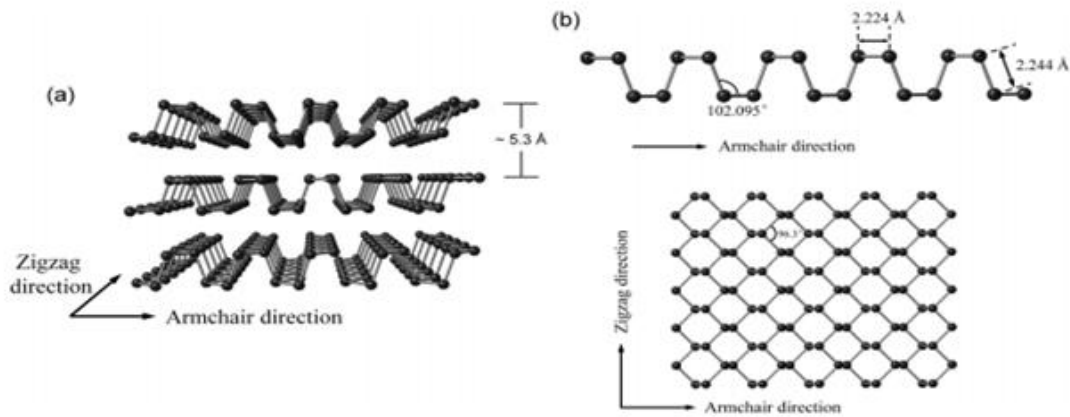


Figure 46: Structure chimique du phosphore (a) blanc (b) rouge et (c) noir.

En revanche, dans le phosphorène, les structures  $P_4$  se rejoignent pour former des couches continues. Cela nécessite la rupture des liaisons  $P_4$  individuelles pour former des liaisons  $sp^3$  avec des angles de liaison de  $96,34^\circ$  et  $102,09^\circ$  beaucoup plus proche de l'angle d'une structure tétragonale parfaite qui est  $109,5^\circ$ , ce qui mène à une stabilité accrue de la structure cristalline (figure 46.c). Les paires de solitaires restantes ressortent des couches selon un angle d'environ  $45^\circ$  par rapport au plan et sont responsables du plissement de la structure. En raison des différents angles de liaison, chaque atome a deux voisins à  $2,224 \text{ \AA}$  et un troisième à  $2,244 \text{ \AA}$  [120]. Basé sur la similitude avec le graphène, l'axe y est habituellement appelé la direction en zigzag, tandis que l'axe x est appelé la direction Armchair. La figure 47 [121] montre les paramètres structuraux de l'atome du phosphore du phosphore noir et du phosphorène.



**Figure 47:** Structure atomique du (a) quelques couches du phosphore noir (b) phosphorène (monocouche)

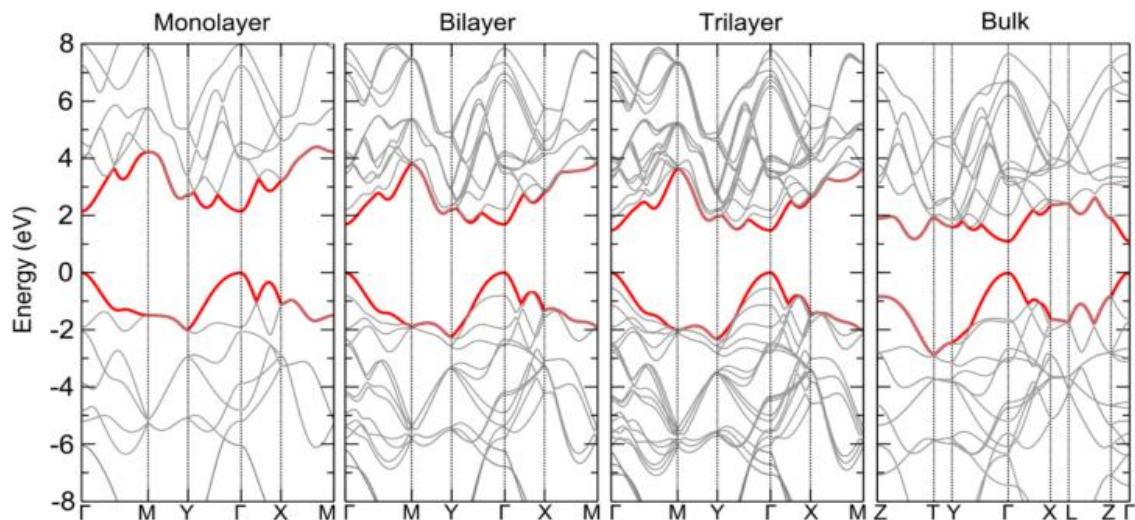
Les paramètres de mailles du phosphore noir ont été déterminées par la diffraction des poudres de neutrons à temps de vol [122], donnant respectivement  $4,374$ ,  $3,313$  et  $10,473 \text{ \AA}$  pour  $a$ ,  $b$  et  $c$ . Cependant, les différentes amplitudes des liaisons intralignes covalentes et des liaisons inter couches faibles, ainsi que l'anisotropie de la géométrie de liaison dans le plan, rendent très difficile la reproduction précise de ces paramètres de réseau avec les premiers principes de modélisation [123], [124]. La structure du phosphorène est orthorhombique. Ceci, associé à son plissement caractéristique, élimine le phosphorène de la plupart des matériaux 2D, tels que le graphène, le nitrure de bore (BN) et les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs), qui ont tous des structures planes hexagonales.

### III.4.2. Propriétés électroniques

Le phosphore noir, les nano feuillets ou le phosphorène disposent d'une énergie de gap direct, allant de 2 eV pour le phosphore noir en vrac à 0.3 eV pour une monocouche (phosphorène) [32], [125], [126]. Cette énergie de bande peut combler l'écart d'énergie entre la bande interdite du graphène [127], [128] et la bande interdite relativement grande de nombreux dichalcogénures de métaux de transition (1.5–2.5 eV)[129]–[132], permettant au phosphorène de présenter un rapport marche/arrêt modéré ( $10^4$ - $10^5$ ) [133], [134] tout en conservant une mobilité de porteurs suffisamment importante (environ  $1000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ). Ce qui rend le phosphorène un candidat potentiel pour les applications photoniques et optoélectroniques.

Andres et al ont montré via des calculs de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) [113]. L'énergie de bande du phosphorène croît en augmentant le nombre des couches (figure 48 [113]), accompagnée d'une division simultanée des bandes. En revanche, la dispersion de la bande reste pratiquement inchangée. La bande interdite est au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin pour les monocouches et les multicouches. Toutefois, il convient de noter que pour le phosphorène monocouche, le sommet de la bande de valence est presque plat et, par conséquent, son maximum est légèrement éloigné du point  $\Gamma$  (par  $0.06 \frac{2\pi}{a_y}$ )[124]. La bande interdite est également directe (en Z) pour le phosphore noir en masse, comme cela a été confirmé par des mesures par spectroscopie d'émission photoélectrique résolue en angle (ARPES) [133]. Le phosphorène présente donc des avantages considérables dans ses utilisations potentielles dans les dispositifs à semi-conducteurs. En comparaison, le graphène a une mobilité extrêmement élevée, mais son absence de bande interdite intrinsèque le rend peu pratique dans les applications des transistors à effet de champ en raison d'un petit rapport marche/arrêt. Pourtant,  $\text{MoS}_2$  a une bande interdite importante et un ratio marche/arrêt élevé (108), mais la mobilité des porteurs beaucoup plus petite ( $200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  en monocouche  $\text{MoS}_2$ ) limite son utilisation dans les applications électroniques. En plus du nombre d'empilements et des ordres d'empilement, il est aussi prédit que la bande interdite du phosphore noir est très sensible aux déformations dans le plan [124], [135]–[138], structures de bord [139], aux défauts et au dopage [140], ainsi que le champ électrique hors-plan [124]. Par exemple, une contrainte de compression croissante conduirait à la bande interdite de direct à indirect [135] (0,6 GPa[141]), puis à zéro (1,7 GPa[141]), tandis que la contrainte de traction augmenterait la bande interdite presque linéairement [135]. Tandis qu'un champ électrique vertical croissant peut réduire la bande interdite du phosphore bicouche [142]. Li et al a systématiquement

étudié l'influence des perturbations externes sur les propriétés électroniques du phosphorène. D'une part, le bandgap diminue de façon monotone avec l'augmentation de la contrainte de compression, accompagnée d'une transition semi-conducteur-métal. La figure 48 présente la structure de bande du phosphorène et du phosphore noir l'énergie de Fermi augmente en diminuant le nombre du feuille jusqu'à une seule feuille de phosphorène.



*Figure 48: Structure de bande électronique calculée pour les feuilles de phosphore noir, monocouche, bicouche, tricouche et en vrac. L'énergie est mise à l'échelle par rapport à l'énergie de Fermi  $E_F$ .*

### III.4.3. Propriétés mécaniques

L'anisotropie de la structure du phosphorène conduit à une anisotropie des propriétés mécanique sous une charge uniaxial selon la direction armchair ou zigzag. Des études théoriques ont montré qu'une monocouche du phosphorène peut supporter une tension de traction jusqu'à 27% et 30% pour les directions ZigZag et Armchair respectivement [143] (figure 49.a et b [144] ). Il existe cependant une différence marquée selon les conditions de déformation. La déformation en traction dans la direction ZigZag induit une plus grande élongation de la liaison P-P, la contrainte de traction appliquée dans la direction Armchair étire le plissement du phosphorène sans augmenter de manière significative la longueur de la liaison P-P. Ces caractéristiques conduisent à un module de Young dépendant de la direction (166 GPa le long de la direction en ZigZag et 44 GPa le long de la direction Armchair) (figure 49.c [144]). Le module du Young du phosphorène est plus faible que celui du graphène (1 TPa) ou MoS<sub>2</sub> (270 GPa), ce qui donne au phosphorène plus de flexibilité. Cette propriété est



particulièrement utile dans l'ingénierie pratique des contraintes de grande amplitude. Le module d'élasticité dépend aussi de l'anisotropie du phosphorène, sa valeur selon la direction ZigZag est (0.62 [143]; 0.93 [145]) alors que pour la direction Armchair (0.17 ou 0.4).

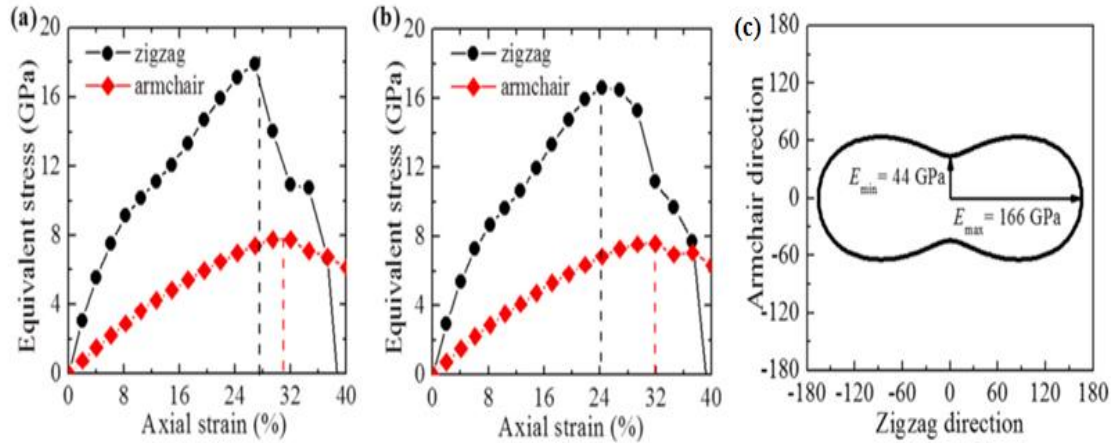


Figure 49: La relation contrainte-contrainte pour (a) les structures monocouches et (b) phosphorène bicouche. (c) La dépendance de direction du module de Young d'un phosphorène monocouche.

#### III.4.4. Propriétés électrique/thermique et thermoélectrique

La thermoélectricité représentée par l'effet Seebeck dépend fortement de la conductivité thermique qui est convertis en électricité. L'efficacité de conversion est proportionnelle au rapport de la conductance électrique d'un dispositif à sa conductance thermique, qui est quantifiée collectivement par le facteur de mérite thermoélectrique  $ZT$ .

$$(ZT = \alpha^2 \sigma / \kappa) T$$

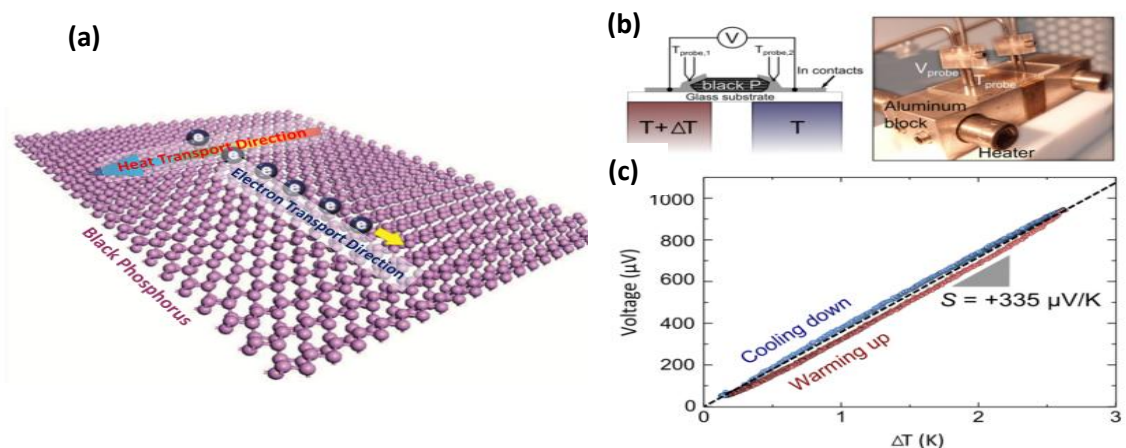
$\alpha$  est le coefficient Seebeck,

$\sigma$  est la conductivité électrique,

$\kappa$  est la conductivité thermique.

D'après la relation, le facteur  $ZT$  est maximal quand la conductivité électrique est maximale et la conductivité thermique est minimal [146]. L'anisotropie du paramètre de maille et les propriétés électroniques dans le phosphorene peut apporter la solution à ces deux facteurs. Le transport d'électrons dans le phosphorene se produit le long de la direction Armchair, qui coïncide avec la direction de la mauvaise conductance thermique qui est égal à 36 W/mK qui est 3 fois plus selon la direction ZigZag [147]. Cet alignement favorable d'une bonne conductance électrique et d'une mauvaise conductance thermique (figure 50.a) améliorerait significativement les performances thermoélectriques du phosphorene. Selon les premiers principes de calcul [148] le facteur de mérite  $ZT$  du phosphorene monocouche peut

atteindre 2.5 selon la direction armchair à 500 K et une densité de dopage  $2 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ . D'autres résultats expérimentaux montrent un coefficient Seebeck de  $+335 \pm 10 \text{ } \mu\text{V/K}$  à température ambiante et  $+415 \text{ } \mu\text{V/K}$  à 385K [149] (figure 50.c). Le tableau 7 résume quelques résultats du coefficient Seebeck dans la littérature. A partir de ces résultats, les dispositifs thermoélectriques à base de phosphorène peuvent atteindre un rendement de conversion énergétique de 15-20%. Par conséquent, le phosphorène est un matériau candidat exceptionnel pour les dispositifs thermoélectriques. Il est à noter qu'à partir des résultats de la simulation, la conductance thermique et électrique peut être modulée par la tension et le niveau de dopage optimal [147], [150], [151], il est donc prévu que la performance thermoélectrique (valeur ZT) peut également être modifiée par déformation ou dopage comme pour la modulation électronique. Les recherches sur les propriétés thermoélectriques illustrent l'importance de l'anisotropie structurale et de la propriété du phosphorène pour produire un niveau supérieur de performance du dispositif. En comparaison avec le graphène et le  $\text{MoS}_2$ . Le graphène montre un coefficient de Seebeck maximum aussi grand que  $30 \text{ mV/K}$  [152], mais sa très haute conductivité thermique de 2000 à 5000  $\text{W/mK}$  rend la valeur ZT du graphène incroyablement petite. Bien que cette conductivité thermique élevée puisse être supprimée dans les rubans de graphène ou en introduisant des désordres, la possibilité d'application thermoélectrique du graphène fait encore l'objet de débats [152]. La conductivité thermique du  $\text{MoS}_2$  est estimée à 52  $\text{W/mK}$  [153], ce qui est comparable valeur du phosphorène, mais la valeur de ZT est généralement inférieure à 0,4 à température ambiante [154]. Il est clair que la performance thermoélectrique globale du phosphorène est supérieure, ce qui indique une promesse significative pour le phosphorène dans les dispositifs thermoélectriques.



**Figure 50:** a) Propriétés anisotropes du P noir pour les applications thermoélectriques (b) Image du montage expérimental utilisé par flores et al [149] pour déterminer le coefficient de Seebeck du phosphore noir. (c) La tension générée thermoélectrique ( $\Delta V$ ) en fonction de la différence de température le long de l'échantillon de phosphore noir pendant un cycle d'échauffement et de refroidissement. Le coefficient Seebeck peut être extrait de la pente  $S = +335 \pm 10 \mu\text{V/K}$ .



*Tableau 7: Comparaison entre les coefficients Seebeck obtenus dans des travaux expérimentaux rapportés.*

Type d'échantillon du phosphore noir	Coefficient Seebeck $\mu\text{V/K}$	Température (K)	Référence
Massique	+335 à +415	300–385	Flores et al.[149]
Massique	+413	300	Bridgman[155]
Massique	+330	300	Warschauer[156]
Épaisseur 8nm	+5 à +100	77	Hong et al[157]
Épaisseur 100 nm	+50	300	Low et al.[158]

### III.4.5. Autres propriétés uniques du phosphore noir

Outre les caractéristiques mentionnées ci-dessus, le phosphore noir possède également d'autres propriétés spéciales, notamment le changement de fréquence dépendant de l'épaisseur [159], les changements de phonons dépendant de la température [160], d'excellentes propriétés optiques non linéaires [161], [162]. En un mot, en tant que nouveau matériau 2D, le phosphore noir partage de nombreuses propriétés similaires avec d'autres matériaux 2D tout en offrant ses propriétés particulières telles qu'une grande mobilité des porteurs, une forte anisotropie de transport, une bande interdite modulée et une stabilité relativement vulnérable accordables en contrôlant l'épaisseur de la couche ou les perturbations externes. Ces résultats font du phosphore noir ou du phosphorène à plusieurs couches un candidat prometteur pour l'électronique et l'optoélectronique à venir.

### III.5. Applications et dispositifs à base du phosphore noir / phosphorène

Le phosphorène montre le profil d'un matériau ayant un avenir prometteur pour plusieurs applications en laboratoire dans les domaines de l'électronique, des batteries, de l'optoélectronique, du photovoltaïque, etc (figure 51). Le rythme extrêmement rapide des premiers développements suggère un potentiel remarquable dans des nombreux dispositifs comme les transistors et les batteries.

Les semi-conducteurs sont très utilisés dans les transistors pour les applications de l'électronique numérique. L'avancement technologique dans ce domaine nécessite une réduction de la taille des transistors, actuellement jusqu'à environ 20 nm, mais à cette échelle la longueur se rapproche des limites statistiques et quantiques et pose des problèmes concernant la dissipation thermique. Cette situation a présenté une forte motivation pour la recherche de nouveaux concepts et matériels de dispositifs.

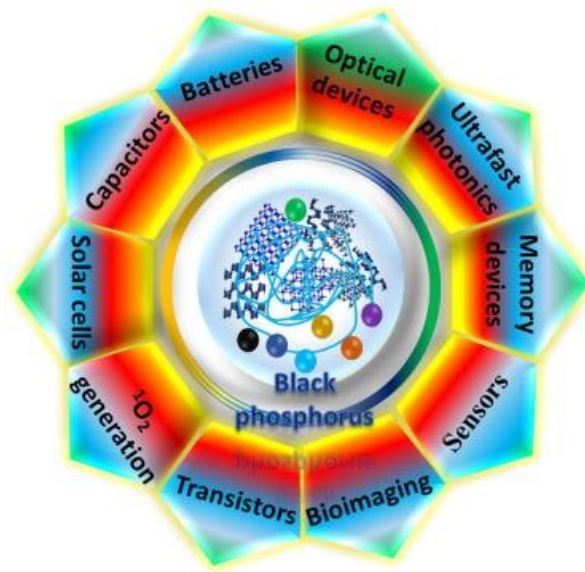


Figure 51: Applications potentielles du phosphore noir / phosphorène.

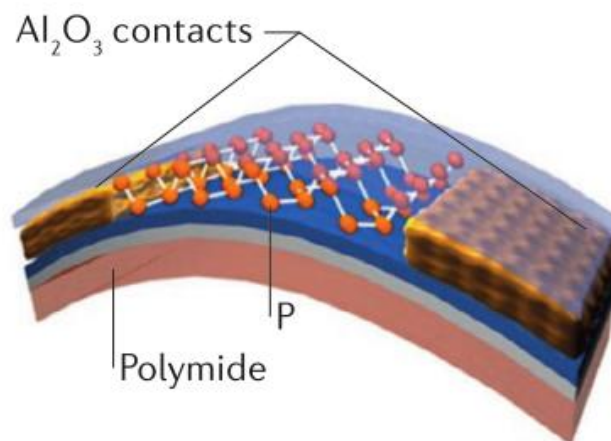
### III.5.1. Transistors à effet de champs

Les matériaux utilisés dans les transistors doivent satisfaire plusieurs critères : une mobilité de charge élevée, un rapport marche/arrêt élevé (nécessitant une bande interdite modérée supérieure à 0,4 eV)[163], une conductivité élevée et une conductance modérée à l'état bloqué pour une faible consommation. Parmi les matériaux candidats, le graphène possède une mobilité des porteurs élevée ( $200\ 000\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [164], mais sa nature semi-métallique signifie qu'il ne peut atteindre un faible courant d'arrêt ou un rapport marche/arrêt élevé (typiquement autour de 5) ce qui limite son utilisation comme dispositif de l'électronique numérique. Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs) sous forme de monocouche ont une énergie de bande au voisinage de 1.5 eV et donc un ratio marche / arrêt très élevé ( $10^8$  pour  $\text{MoS}_2$  monocouche) avec une très faible dissipation de puissance en veille. Cependant, la mobilité modérée des porteurs ( $200\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , voire inférieure) limite leur performance. Les matériaux 2D qui satisfont les conditions précédentes sont très recherchés, le phosphorène semble répondre à presque tous les critères comme un bon matériau de transistor (voir tableau 8). Sa bande d'énergie variante de 0,3-2 eV assure un grand ratio marche / arrêt pour les transistors à base de phosphorène, et sa mobilité de  $600\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à température ambiante ( $1000\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à 120K ) [133] produit des opérations raisonnablement rapides. Ces caractéristiques sont essentielles pour la construction de transistors avec des gains de courant et de puissance élevés qui sont les attributs les plus importants pour la construction d'amplificateurs de puissance à haute fréquence et de circuits logiques à grande vitesse.

Avec sa bande passante attrayante et sa grande mobilité, le phosphorène trouve non seulement des applications prometteuses dans les transistors, mais aussi des performances remarquables dans d'autres circuits semi-conducteurs, tels que les circuits et les démodulateurs modulés en amplitude (AM)[165]. En tant qu'application de preuve de concept, un dispositif de mémoire flexible utilisant des points quantiques BP mélangés au polyvinylpyrrolidone comme couche active a été fabriqué avec succès et présente un effet de mémoire réinscriptible non volatil avec un rapport de courant marche / arrêt élevé et une bonne stabilité (figure 52).

**Tableau 8:** Résumé des propriétés électroniques du phosphorène monocouche comparées à celles du graphène et du MoS<sub>2</sub>. Les valeurs entre parenthèses sont celles indiquées dans la direction du zigzag, contrairement à la valeur précédente dans la direction du fauteuil.

	Phosphorène	Graphène	MoS <sub>2</sub>
<b>Bande Interdite</b>	0.3-2 eV [133]	0 [166]	1.2-1.8 eV [163]
<b>Masse effective</b>	0.146m <sub>e</sub> ( <b>1.246</b> )[167]	~0 [166]	0.47-0.6 m <sub>e</sub> [137]
<b>Mobilité des porteurs</b>	~1000cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> [133]	200,000cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> [168]	200 cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> [163]
<b>Ratio On/Off</b>	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup> [133], [169]	~5.5-44 [170]	10 <sup>6</sup> -10 <sup>8</sup> [163]
<b>Conductivité thermique</b>	36 ( <b>110</b> ) W/m-K[147]	2000-5000W/mK [171]	52 W/m-K[153]



**Figure 52:** Photographie et représentation schématique d'un transistor flexible à base de phosphorène encapsulé dans Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposé par dépôt de couches atomiques.

## III.5.2. Stockage d'énergie

### III.5.2.1. Batteries

Les batteries rechargeables sont un système de stockage d'énergie crucial pour de nombreuses applications. Le phosphore noir peut réagir avec le lithium et le sodium pour former  $\text{Li}_3\text{P}$  et  $\text{Na}_3\text{P}$  à un potentiel approprié avec une capacité spécifique théorique élevée. De plus, le phosphore noir dispose d'une plus grande distance inter couche, ce qui signifie que les ions lithium et sodium peuvent se déplacer librement entre les couches de phosphorène. Des efforts impressionnants abordent le potentiel du phosphore noir et du phosphorène comme électrode pour les batteries Li-, Na- et Mg- ion [31], [172], [173]. En outre, le phosphore noir peut absorber les polysulfures et former des liaisons fortes entre les atomes de S et P, ce qui implique que BP est significativement efficace dans l'adsorption et le piégeage des polysulfures dans les batteries Lithium Sulfure[174].

#### a. Batteries Lithium-ion

Le phosphore noir a une capacité théorique spécifique élevée de 2596 mAh/g et une plage de potentiel de décharge de 0,4-1,2 V. Des calculs théoriques[175] indiquent que les atomes de Li se lient fortement aux atomes de phosphore à l'état cationique. La barrière de diffusion est fortement anisotrope et sa valeur le long de la direction en ZigZag est calculée à 0,08 eV, conduisant à une diffusivité ultra élevée  $10^2(10^4)$  fois plus rapide que celle du  $\text{MoS}_2$  (graphène) à température ambiante. En revanche, la barrière calculée est 0,68 eV le long de la direction Armchair, bloquant efficacement la diffusion dans cette direction. Cette caractéristique est souhaitée pour une anode de la batterie lithium-ion [98], [176]–[178]. Sohn et al. ont développé une méthode simple de transformation du phosphore rouge en phosphore noir en utilisant un broyage mécanique à haute énergie[177]. Le composite BP-carbone a été synthétisé pour améliorer encore les performances du phosphore noir. En conséquence, les premières capacités de décharge et de charge étaient de 2010 et 1814 mAh/  $\text{g}^{-1}$ . Lorsque le composite BP-carbone a été soumis à un cycle dans la plage de tension comprise entre 0,78 et 2,0 V, l'électrode a présenté d'excellentes performances de cycle avec une capacité de plus de 600 mAh  $\text{g}^{-1}$  sur 100 cycles. Mais dans le cas de la plage de tension entre 0 et 2,0 V, sa capacité a diminué drastiquement. Cela est attribué à la fissuration mécanique et l'effritement en raison de l'expansion volumique du phosphore. Bien que le phosphore noir ait une capacité théorique élevée, il souffre d'une faible capacité réversible, d'un évanouissement de capacité rapide causé par son énorme changement de volume. Yan et al. ont rapporté un composite de phosphorène-graphène (PG) densément compacté préparé par un procédé de frittage par

plasma d'étincelles (SPS) [95]. En travaillant comme anode dans les LIBs, le PG-SPS a montré une très haute capacité spécifique de  $1306,7 \text{ mAh g}^{-1}$ , comme illustré à la figure 53.a. Lorsque la densité de courant était de  $10 \text{ A g}^{-1}$ , la capacité de l'électrode PG-SPS pouvait être maintenue à  $415 \text{ mAh g}^{-1}$  (Figure 53.b). L'excellente performance cyclique de l'électrode PG-SPS a été attribuée à la forte interaction entre le phosphorène et le graphène, qui a inhibé l'agrégation du phosphorène et assuré la voie des électrons

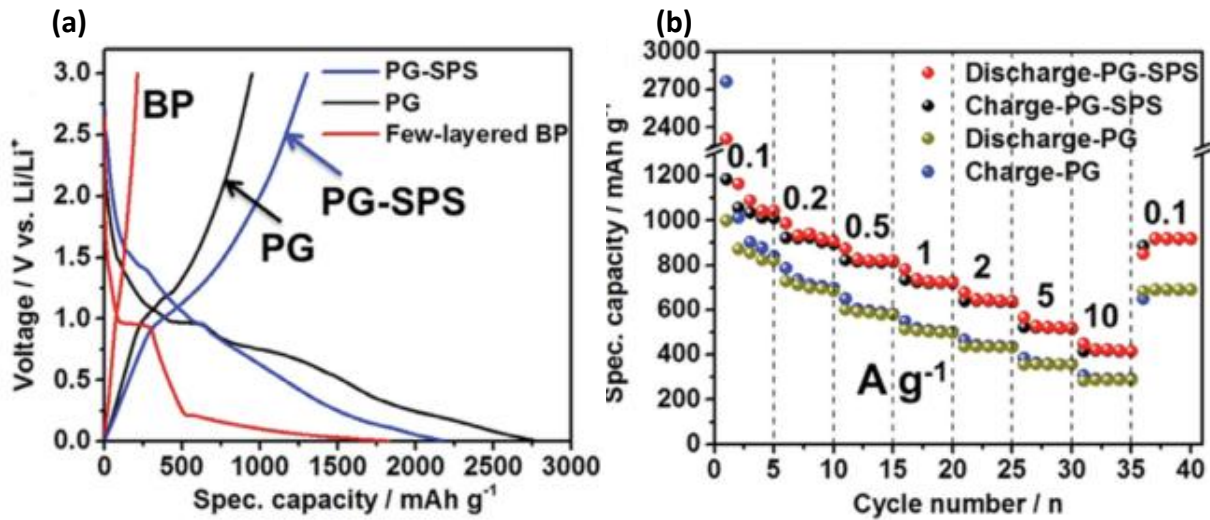
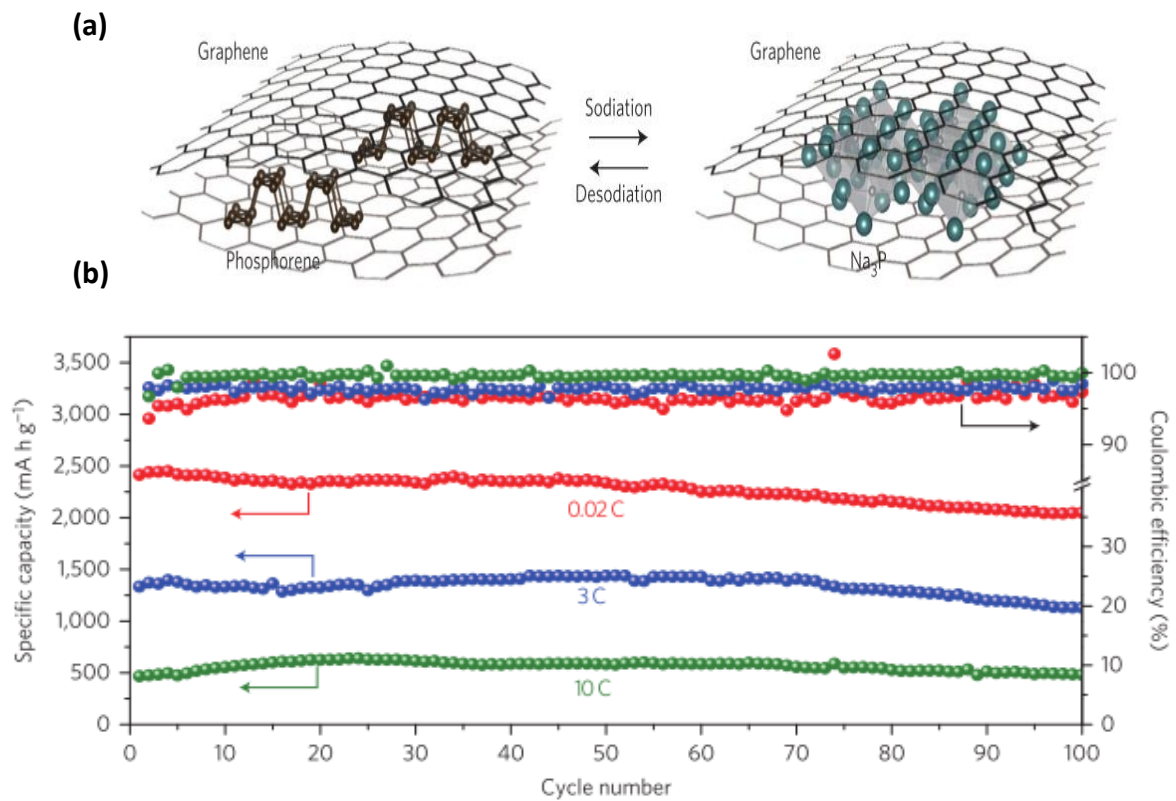


Figure 53 : (a) Les premières mesures de charge / décharge de PG-SPS, PG et BP à une densité de courant de  $100 \text{ mA g}^{-1}$ . (b) Capacité de débit des électrodes PG-SPS et PG avec des densités de courant variables

## b. Batteries Sodium-ion

L'abondance et le faible coût du sodium ainsi que son faible potentiel d'oxydoréduction favorisent les batteries Sodium-ions comme une alternative prometteuse aux batteries Lithium. Le phosphore noir a une capacité théorique spécifique de  $2596 \text{ mAh g}^{-1}$  qui dépasse celle des autres matériaux anodiques. De plus, le phosphore noir a une distance intercouche suffisante pour accueillir les ions de sodium, ce qui le rend approprié pour les batteries Sodium Ions [96], [179]. Cui et al. ont réalisé une nanostructure en sandwich d'une suite des nano feuilles de phosphore noir et des couches en alternance avec des feuilles de graphène (figure 54.a) [96]. Les avantages de cette nanostructure prise en sandwich sont : (1) les couches de graphène agissent comme une couche tampon pour s'adapter à la dilatation volumétrique ; (2) les couches de phosphorène fournissent une distance de diffusion efficace pour les ions Sodium ; (3) les couches de graphène forment un réseau conducteur, de sorte que le matériau hybride est électro chimiquement actif. En raison de la conductivité électrique améliorée, la structure en sandwich phosphorène-graphène a montré une excellente capacité de charge. Même à un courant élevé de  $26 \text{ A g}^{-1}$ , l'électrode pourrait conserver une capacité spécifique de  $645 \text{ mAh g}^{-1}$ . De plus, après 100 cycles à  $50 \text{ mA g}^{-1}$ , la capacité spécifique

pourrait être de  $2080 \text{ mAhg}^{-1}$  (figure 54.c). Ces résultats suggèrent que la nanostructure en sandwich phosphorène-graphène peut être des matériaux anodiques prometteurs pour les batteries Lithium Ion.



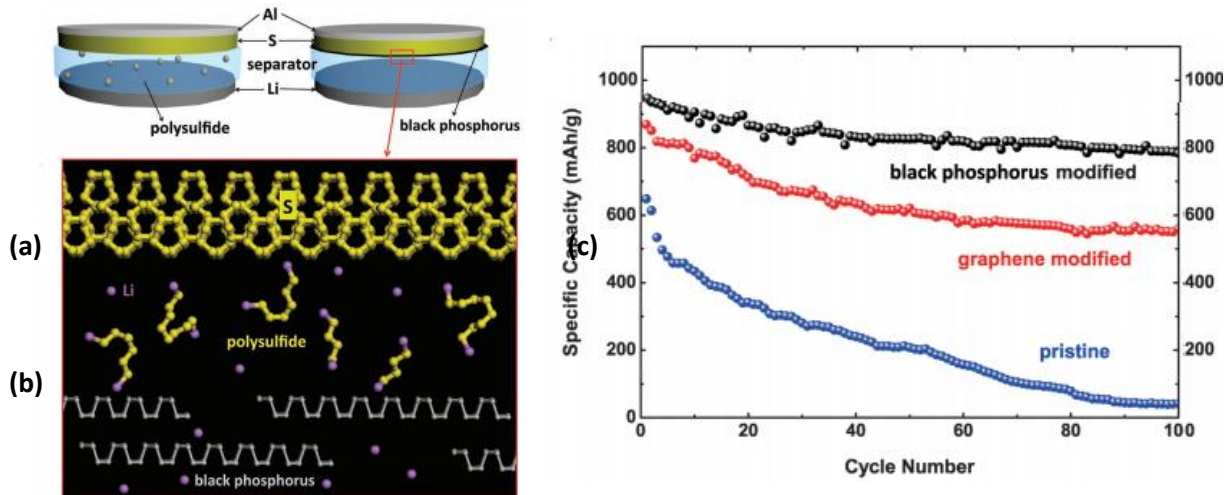
**Figure 54:** (a) Structure en sandwich de l'hybride phosphorène – graphène au cours de la sodiation / désodiation dans les SIBs. (b) Capacité spécifique et efficacité coulombienne de l'anode phosphorène-graphène (48,3% en poids P) sous différents courants (0,02 C, 3 C, 10 C) pendant 100 cycles.

### c. Batteries Lithium-Soufre

En raison de la forte densité énergétique du soufre, on pense que les batteries au soufre (LSB) sont l'une des batteries rechargeables les plus prometteuses pour les véhicules électriques [180]. Cependant, les applications pratiques des LSB sont entravées par la faible conductivité électrique du soufre et la diffusion des polysulfures de lithium solubles, qui conduisent à une utilisation plus faible du soufre, à une perte de matière active. Afin d'empêcher la dissolution des espèces de polysulfure, Cui et al. ont rapporté l'utilisation de phosphorène exfolié comme agent de piégeage du polysulfure [181]. Après avoir réussi à exfolier les BP par LPE, ils ont recouvert quelques couches de nanofeuilles de phosphorène sur un côté du séparateur par filtration sous vide (figure 55.a). En utilisant ce côté revêtu vers l'électrode de soufre, les couches de phosphorène ont été capables de piéger efficacement le polysulfure avec leur forte énergie de liaison, comme le montre la figure 51.b. Une capacité



spécifique très élevée de  $930 \text{ mAh g}^{-1}$  à un taux de courant de  $0,9 \text{ A g}^{-1}$  a été obtenue, supérieure au séparateur revêtu de graphène ( $850 \text{ mAh g}^{-1}$ ), avec une rétention de capacité de 88% après 100 cycles, beaucoup plus élevée séparateur revêtu de graphène (66%) et séparateur immaculé (11%), comme illustré à la figure 55.c.



**Figure 55:** (a) Electrode revêtu par le phosphore noir (b) Modèles DFT représentant l'interaction de polysulfures de lithium ( $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_2$  et  $\text{Li}_2\text{S}$ ) avec le phosphore noir (c) capacité spécifique et efficacité coulombienne des cellules Li – S du phosphore noir modifié, graphène modifié et le graphène.

Depuis la publication du premier LIB à base du phosphore noir, ce dernier a été appliqué à différents types de batteries et des progrès remarquables ont été réalisés. Des performances de vitesse excellentes et des performances cycliques stables ont été atteintes dans les LIBs et les SIBs.

Dans les LSBs, le phosphore noir peut également adsorber et piéger efficacement les polysulfures. Compte tenu de la dilatation volumique et de la conductivité modérée, il est suggéré que le BP peut être composite avec d'autres matériaux conducteurs tels que le graphène et les nanotubes de carbone. Par conséquent, des performances beaucoup plus élevées de SIB, LIB et LSB avec BP sont attendues dans un proche avenir.

#### d. Batteries Magnésium-ion

Récemment, les batteries à ions magnésium (MIB) ont suscité un intérêt considérable en raison de leur capacité à fournir deux fois plus de capacité électrochimique que les LIB ou SIB [182], [183]. Ceci est attribué à la nature bivalente de l'ion magnésium qui conduit en outre à l'augmentation de la densité énergétique [225]. Cependant, l'application pratique des MIB est encore douteuse avec certaines limitations critiques, y compris l'incompatibilité avec les électrolytes actuellement disponibles, le manque d'anode approprié et la cathode de haute capacité [184]–[186]. Pour surmonter l'incompatibilité avec les électrolytes, des alliages de

bismuth/antimoine ( $\text{Bi}_{0.55}\text{Sb}_{0.45}$ ) et d'étain (Sn) ont été explorés comme matériaux anodiques, mais la faible capacité (en alliage) et l'expansion de grand volume (en Sn) limitent leur application dans les MIBs [187]. Récemment, ont théoriquement exploré les performances de du phosphore noir en tant qu'anode dans les MIB et performance du phosphore noir comme anode dans MIBs et ont rapporté une capacité spécifique très élevée de  $1730 \text{ mAh g}^{-1}$  [188]. Ceci est dû à la forte tendance du phosphore noir à la magnésiation ( $\text{Mg}_x\text{P}$ ) pendant le processus de charge, ce qui provoque une diffusion plus rapide des ions Mg. Le taux de la magnésiation (x) qui dépend de de la charge et différentes propriétés structurales a été observé pour différentes valeurs de x.

Des résultats similaires sont également rapportés par Hembram et al. tout en étudiant le mécanisme de magnésiation dans le phosphore noir [172]. Les auteurs ont également signalé un durcissement du phosphore noir lors de l'insertion d'ions magnésium. Cela fait de BP un candidat important pour le nouveau matériau d'anode dans les MIBs. Ces efforts initiaux sur les batteries à base de phosphorène ont montré des résultats et des performances très prometteurs, laissant peu de doute que ce matériau jouera un rôle important dans les futurs types de ces batteries.

**Le tableau 9** résume les différentes batteries à base du phosphore noir et d'autres matériaux 2D développés à nos jours et leurs caractéristiques.



Tableau 9: Comparaison des performances du phosphorène avec le graphène et d'autres matériaux 2D dans le stockage d'énergie

Batteries	Matériaux	Méthode de synthèse	Rôle	Voltage	Capacité	Cyclage (mAh g <sup>-1</sup> )	Réf.
Batteries Li-ion	BP-carbon	HEMM	Anode	0-2	2010 à 0.1 A g <sup>-1</sup>	220 à 0.1 A g <sup>-1</sup> après 30 cycles	[189]
	BP-carbon	HEMM	Anode	0.78-2	660 à 0.1 A g <sup>-1</sup>	600 à 0.1 A g <sup>-1</sup> après 100 cycles	[189]
	BP	HPHT	Anode	0-2	2649 à 0.1 A g <sup>-1</sup>	703 à 0.1 A g <sup>-1</sup> après 60 cycles	[106]
	BP-graphite	HEMM	Anode	0-2	2786 à 0.2 A g <sup>-1</sup>	2270 à 0.2 A g <sup>-1</sup> après 100 cycles	[190]
	Phosphorène	Hydrothermal e	Anode	0-3	789 à 0.1 A g <sup>-1</sup>	432 à 0.1 A g <sup>-1</sup> après 100 cycles	[111]
	Hybride Phosphorène-graphène	Filtration sous vide	Anode	0-3	920 à 0.1 A g <sup>-1</sup>	738 à 0.1 A g <sup>-1</sup> après 500 cycles	[98]
	Hybride condensé phosphorène-graphène	Spark plasma sintering	Anode	0-3	1306 à 0.1 A g <sup>-1</sup>	820 à 0.1 A g <sup>-1</sup> après 50 cycles	[191]
	Ni <sub>2</sub> P/phosphorène	Solvothermale	Anode	0-3	1196.3 à 0.1 A g <sup>-1</sup>	743.7 à 1 A g <sup>-1</sup>	[192]
	Graphite	Produit naturel	Anode	0-2.5	250 à 0.5 C	250 à 0.5 C après 30 cycles	[193]
	Graphène	LPE	Anode	0-2.3	160 à 0.1 A g <sup>-1</sup>	160 à 0.1 A g <sup>-1</sup> après 80 cycles	[194]
	Hétéroatome dopé au graphène	Méthode chimique	Anode	0-3	1043-1540 à 0.05 A g <sup>-1</sup>	800-1200 à 0.05 A g <sup>-1</sup> après 30 cycles	[195]
	Graphène-zinc manganate	Méthode chimique	Anode	0-3	730 à 0.5 A g <sup>-1</sup>	730 à 0.5 A g <sup>-1</sup> après 100 cycles	[196]
	MoS <sub>2</sub> nanofeuillet	Méthode chimique	Anode	0-3	912 à 1 C	900 à 10 C après 100 cycles	[197]
	MoS <sub>2</sub> -oxide de métal inorganique	Méthode chimique	Anode	0-3	1079 à 0.1 A g <sup>-1</sup>	1033 à 2 A g <sup>-1</sup> après 500 cycles	[198]
	WS <sub>2</sub> /N-doped graphène	Méthode chimique	Anode	0-3	900 à 0.1 A g <sup>-1</sup>	900 à 0.1 A g <sup>-1</sup> après 100 cycles	[199]
MXene	Exfoliation assistée par HF	Anode	0-3	270 à C/10 après 25 cycles	176 à 1C	[200]	
Batteries Na-ions	BP/KetjenBlack-MWCNTs	Broyage mécanique	Anode	0-2	2200 à 0.2 A g <sup>-1</sup>	1826.9 à 0.416 A g <sup>-1</sup> après 50 cycles	[179]
	Phosphorène-graphène	Mélange en solution	Anode	0-2	2440 à 0.05 A g <sup>-1</sup>	2080 à 0.05 A g <sup>-1</sup> après 100 cycles	[95]
	Sb/multicouches de graphène	Méthode chimique	Anode	0-2	452 à 0.01 A g <sup>-1</sup>	405 à 0.1 A g <sup>-1</sup> après 200 cycles	[201]
	SnO <sub>2</sub> -oxide de graphène réduit	Méthode chimique	Anode	0-2.5	380 à 0.1 A g <sup>-1</sup>	308 à 0.1 A g <sup>-1</sup> après 150 cycles	[202]
	MoS <sub>2</sub> feuillets	LPE	Anode	0-3	800 à 0.04 A g <sup>-1</sup>	386 à 0.04 A g <sup>-1</sup> après 100 cycles	[203]
	MoS <sub>2</sub> /Carbone nano sphères	Méthode hydrothermale	Anode	0-2.5	520 à 0.1 C	400 à 1 C après 300 cycles	[204]
	MoS <sub>2</sub> /graphène	Mélange en solution	Anode	0-2	338 à 0.025 A g <sup>-1</sup>	218 à 0.025 A g <sup>-1</sup> après 20 cycles	[205]
	MoSe <sub>2</sub> microsphères	Réaction thermique	Anode	0-3	527 à 0.2 A g <sup>-1</sup>	433 à 0.2 A g <sup>-1</sup> après 50 cycles	[206]
	WS <sub>2</sub> -3D oxide de graphène réduit	Pyrolyse d'aérosol pulvérisé par ultrasons	Anode	0-3	640 à 0.2 A g <sup>-1</sup>	334 à 0.2 A g <sup>-1</sup> après 200 cycles	[207]
	SnSe <sub>2</sub>	Méthode chimique	Anode	0-2.5	465 à 0.1 A g <sup>-1</sup>	152 à 0.1 A g <sup>-1</sup> après 100 cycles	[208]
	SnSe <sub>2</sub> /RGO	Méthode chimique	Anode	0-2.5	660 à 0.1 A g <sup>-1</sup>	515 à 0.1 A g <sup>-1</sup> après 100 cycles	[208]

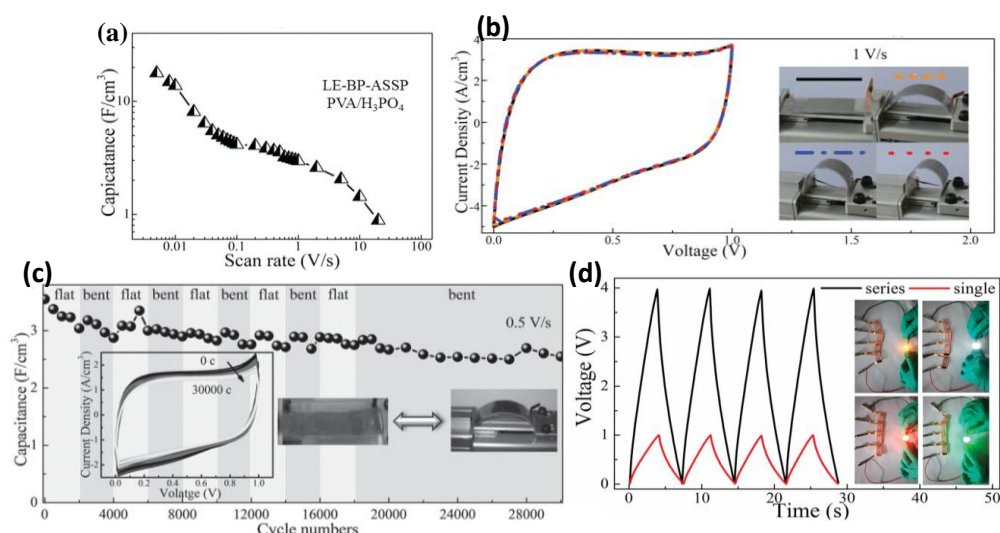
Batteries Li-S	Phosphorène nanoflocons/ polyéthylène	LPE/filtration sous vide	Séparateur	1.7–2.5	930 à 0.4 A g <sup>-1</sup>	800 à 0.4 A g <sup>-1</sup> après 100 cycles	[209]
	Phosphorène/nanofibres de carbon (CNFs)	Mélange en solution	Cathode/ Immobilizer	1.6–2.75	1262 à 0.2 C	660 à 1 C après 500 cycles	[210]
	Graphène-polyéthylène	LPE/filtration sous vide	Séparateur	1.7–2.5	850 à 0.4 A g <sup>-1</sup>	561 à 0.4 A g <sup>-1</sup> après 100 cycles	[209]
	Graphène PANs-soufre	Traitement thermique	Cathode	1–3	1500 à 0.1 C	1200 à 0.1 C après 50 cycles	[211]
	POG/S-HPG/HCG	Revêtement	Cathode	1.7–2.8	1500 à 0.34 A g <sup>-1</sup>	841 à 0.34 A g <sup>-1</sup> après 400 cycles	[212]
	MoS <sub>2</sub> /soufre	Méthode chimique	Cathode	1.7–2.7	1100 à 0.2 C	900 à 0.2 C après 500 cycles	[213]
	MoS <sub>2</sub> /Celegard	Méthode de filtration	Séparateur	1.6–2.8	1470 à 0.1 C	450 à 0.5 C après 600 cycles	[214]
	MoS <sub>2-x</sub> /RGO	Méthode chimique	Cathode	1.8–2.6	1310 à 0.2 C	628.2 à 0.5 C après 600 cycles	[215]
	WS <sub>2</sub> /CNFs/S	Hydrothermale	Cathode	1.8–2.6	1501 à 0.1 C	843 à 1 C après 500 cycles	[216]
	WS <sub>2</sub> /S-WS2/ tissu de Carbone	Méthode chimique	Cathode	1.7–2.8	1454 à 0.02 C	1201 à 0.05 C après 100 cycles	[217]

### III.5.2.2. Les supercondensateurs

Dans le domaine des dispositifs de stockage d'énergie, les supercondensateurs ont suscité un intérêt considérable avec des caractéristiques attrayantes telles qu'une durée de vie plus longue, une densité de puissance plus élevée et un taux de chargement/déchargement rapide par rapport aux batteries et autres dispositifs de stockage d'énergie. La morphologie et les propriétés intrinsèques des électrodes sont cruciales dans la capacité spécifique des supercondensateurs. Généralement, une surface spécifique élevée, une conductivité électrique élevée et une électrode à haute résistance sont requises pour une capacité spécifique et une stabilité élevée. Outre leurs propriétés intrinsèques intéressantes, le graphène et les chalcogénures métalliques 2D ont été fréquemment explorés comme des électrodes efficaces pour les supercondensateurs [218], [219]. Récemment, il y a un intérêt considérable pour les nanofeuillets exfoliés 2D en tant qu'électrodes flexibles pour les supercondensateurs. Une intercalation / désintercalation efficace des ions entre les nanofeuillets exfoliés à proximité peut améliorer la valeur de la capacité par l'amélioration de la surface spécifique [220]–[222]. Comme discuté dans la section précédente, une intercalation efficace d'ions a été rapportée pour des couches intermédiaires de phosphorène théoriquement et expérimentalement avec un espacement intercouche important. Hao et al. ont récemment fabriqué les premières supercondensateurs à semi-conducteurs flexibles à l'aide des couches de phosphorène, obtenue par LPE dans l'acétone anhydre [223].

Des supercondensateurs flexibles ont été fabriqués par coulée goutte à goutte de solution des couches de phosphorène, formant un film uniforme de 1,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sur un substrat de polyéthylène téréphtalate (PET) revêtu de Pt suivi de l'insertion d'un gel électrolyte (PVA/  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) entre deux couches de phosphorène. A des faibles taux de balayage, les courbes de la voltammétrie cyclique sont déviées de la forme rectangulaire en raison de la réaction irréversible entre les molécules d'eau emprisonnées et les nanofeuilles de phosphorène. Cette réaction a conduit à la formation de groupes fonctionnels  $\text{PO}_x$  qui agissaient en tant que sites de piégeage supplémentaires. Ils ont montré la diminution de la capacité volumétrique de 17,78 à 4,25  $\text{F cm}^{-3}$  avec des vitesses de balayage de 0,005 à 1  $\text{V s}^{-1}$  figure 56.a. Au-dessus de 1  $\text{Vs}^{-1}$ , il n'y a pas eu de chute rapide et une capacité élevée de 1,43  $\text{F cm}^{-3}$  a été observée à 10  $\text{V s}^{-1}$ . Une intégrité structurelle élevée, une excellente flexibilité et une résistance mécanique des dispositifs ont été observées après la mesure des courbes de la voltammétrie cyclique à différents angles de flexion, comme le montre la figure 56.b, des rétentions capacitives de 80,3% et 71,8% ont également été trouvés après 20 000 et 30 000

cycles, respectivement, dans les états plats et coudés (figure 56.c). L'absorption / désorption de  $H_3PO_4$  sur les nanofeuillets du phosphorène pendant la charge / décharge a été identifiée. Les courbes de charge / décharge ont été présentées pour quatre dispositifs connectés en série, comme le montre la figure 56.d. Ils ont été en mesure de fournir une tension de 3,4 V en 5s dans cette connexion série, qui pourrait également allumer quatre couleurs différentes de LED.



**Figure 56 :** Les propriétés électrochimiques d'un dispositif LE-BP-ASSP avec électrodes de film BP (1,5 μm) (a) capacités de pile à différents taux de balayage (b) courbes CV à une vitesse de balayage de 1 V s<sup>-1</sup> (gauche) à des configurations différentes droite). (c) Stabilité cyclique d'un dispositif LE-BP-ASSP dans les autres configurations planes et coudées à 0,5 V s<sup>-1</sup> pendant 30 000 cycles. L'encart sur la gauche montre des courbes CV typiques dans les configurations plates et courbes, et l'encart sur la droite montre des images du dispositif dans les configurations mentionnées ci-dessus.

### III.5.3. Catalyse

Les catalyseurs sont considérés comme l'épine dorsale de nombreux processus chimiques en raison de leur capacité à accélérer la réaction chimique tout en abaissant l'énergie d'activation. Traditionnellement, les métaux de transition et leurs oxydes ont été utilisés comme catalyseurs efficaces, mais leur coût élevé et leur corrosion facile ont été les goulets d'étranglement de longue durée. Très récemment, les chercheurs ont commencé à explorer le phosphore noir et le phosphorène comme étant des électro-catalyseurs et photocatalyseurs efficaces pour divers types de réactions chimiques. Récemment, quelques articles de synthèse ont discuté des performances photocatalytiques des matériaux à base de phosphorène [224], [225].

Dans ce paragraphe, les mécanismes et des performances des dispositifs à base du phosphore noir et phosphorène dans l'application des électrocatalyseurs et des

photocatalyseurs seront abordés. Ainsi une comparaison de leurs performances avec des homologues à base de graphène et de chalcogénures métalliques 2D (**tableau 10**).

### III.5.3.1. Photocatalyse

Les photocatalyseurs absorbent les photons pour augmenter le taux de réaction chimique. L'efficacité d'un photocatalyseur est directement proportionnelle à l'efficacité de génération et de transfert des paires de charges. Pour une génération de charge efficace par absorption de photons, la taille appropriée de la bande interdite est une condition préalable. En outre, pour le transfert de charge efficace vers les réactifs, une structure de bande appropriée de photocatalytique est cruciale. De plus, l'efficacité du photocatalyseur est inversement proportionnelle à la tendance à la recombinaison des paires électron-trou générées. La recombinaison peut être évitée en utilisant des hétérostructures, une bande interdite directe ou une structure cristalline sans défaut. La synthèse des composés organiques, l'hydrolyse de l'eau pour le combustible hydrogène et la dépollution de l'eau nécessitent généralement un photocatalyseur. A cet égard, les matériaux semi-conducteurs 2D ont suscité un intérêt considérable en raison de leur surface élevée, de leurs sites actifs abondants, de leur haute résistance à la corrosion, de leur grande mobilité, de leur efficacité dans la séparation des charges, etc. [226].

Le mécanisme d'un photocatalyseur est expliqué dans la figure 57 où un photocatalyseur C et un réactif R sont pris en compte. Lorsqu'il est soumis à un photon solaire, d'une longueur d'onde spécifique, C passe de son état fondamental à un état excité ( $C^*$ ) et crée une paire électron-trou. Ce couple est transféré dans le réactif R qui active les réactions chimiques et un intermédiaire I (radicaux ou ions radicalaires) est formé. L'intermédiaire I donne  $I_0$  qui régénère C, tout en donnant un produit final P. Le processus transforme R en P tandis que le C reste non consommé (figure 57).

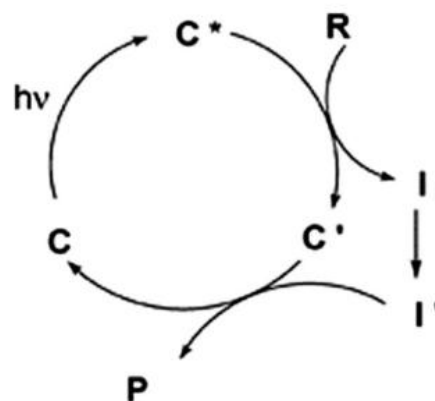


Figure 57: Schéma des cycles de réaction d'un photocatalyseur C dans la transformation du réactif R en produit P.

Basé sur ce mécanisme le phosphorène à une forte tendance à surperformer le graphène et d'autres chalcogénures métalliques 2D. Cela est dû à la large bande interdite du phosphorène (0,3-2,3 eV) par rapport au graphène (0-0,3 eV) et aux chalcogénures métalliques 2D (0,7-1,7 eV). La nature de bande interdite directe, quelle que soit l'épaisseur de couche, fournit en outre un avantage supplémentaire au phosphorène pour éviter la recombinaison des porteurs de charge. Cela a motivé l'exploration des applications photocatalytiques du phosphore noir et du phosphorène dans diverses réactions. En utilisant les calculs DFT, Sa et al. ont d'abord rapporté le potentiel du phosphorène pour le photocatalyse dans la production d'hydrogène par séparation de l'eau [227]. La division de l'eau est un processus endothermique ( $\Delta G = 237 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) qui implique la dissociation de l'eau en hydrogène et en oxygène. Pour un photocatalyseur efficace dans la séparation de l'eau, la bande interdite doit être d'au moins 1,23 eV avec plus de maxima de bande de valence (VBM) que de potentiel redox  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  et plus de minimum de bande de conduction négative (CBM) que  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . Dans le cas du phosphorène, une valeur négative plus élevée de CBM est rapportée en ce qui concerne le potentiel d'oxydoréduction  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , mais elle a montré une valeur plus faible pour le potentiel d'oxydo-réduction (VBM) que pour  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Par conséquent, même après avoir une bande interdite plus large, le phosphorène ne peut fixer qu'une demi-réaction. Afin de compléter cette limitation intrinsèque, l'altération structurelle ou la formation d'hétérostructures peuvent être utiles. En particulier, la variation de la bande interdite du phosphorène a été démontrée sous contrainte mécanique. Sa et al ont rapporté que la valeur maximale de bande interdite a été obtenue avec 5% de tension de traction le long de la direction du Armchair (1,74 eV) ou 7% le long de la direction Zigzag (1,84 eV) [227]. Même avec la bande interdite améliorée, le VBM du phosphorène contraint est toujours inférieur au potentiel redox de  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Pour une modification supplémentaire, l'effet du pH de l'eau a été considéré comme supplémentaire. À  $\text{pH} = 8$ , la structure de bande du phosphorène correspond bien au processus de séparation de l'eau dans le phosphorène sous contrainte (figure 58).

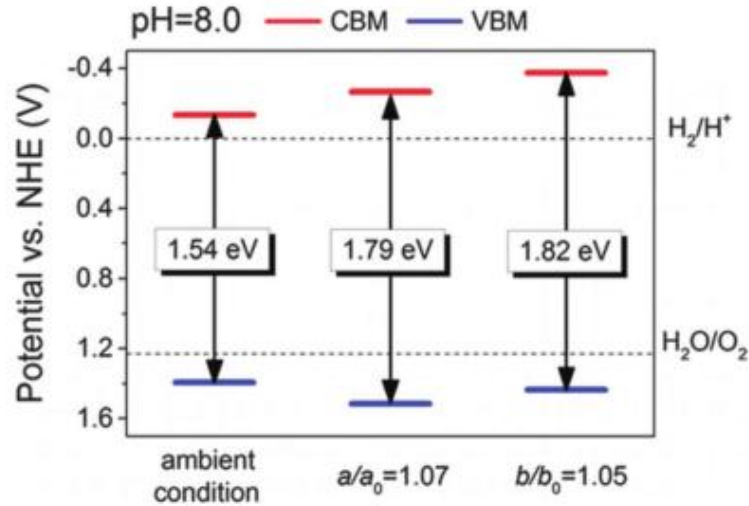


Figure 58: Alignement énergétique du phosphorène dans des conditions ambiantes, sous une contrainte de traction de 5% le long de l'axe  $a$  et sous une contrainte de traction de 7% le long de l'axe  $b$  avec  $\text{pH} = 8,0$ .

### III.5.3.2. Electrocatalyse

Du point de vue environnemental, énergie propre, la technologie, telle que la dissociation de l'eau, l'activation du  $\text{CO}_2$ , les piles à combustible (figure 59) etc., a acquis un intérêt considérable pour surmonter des problèmes critiques, tels que la pollution, l'épuisement des ressources énergétiques non renouvelables, les sous-produits toxiques, la faible efficacité, etc. [228]–[230]. Les performances des dispositifs à énergie propre dépendent fortement de l'anode, de la cathode, de l'électrolyte et du type de réaction électrochimique se produisant entre eux. Tous ces dispositifs incluent au moins l'un des quatre processus électrochimiques qui se produisent à la surface des électrodes.

Les catalyseurs à base de métaux nobles tels que l'or (Ag), le platine (Pt) et le ruthénium (Ru) sont généralement utilisés avec de véritables activités catalytiques élevées [289–291]. Cependant, ils souffrent d'une durabilité à court terme, d'un coût élevé, d'une perte de potentiel excessive et d'un stockage limité. En variante, des matériaux de catalyseur peu coûteux, durables et hautement actifs sont souhaités. Les matériaux 2D ont suscité un intérêt considérable pour l'électrocatalyse en profitant de leur faible coût intrinsèque et de leurs propriétés structurelles et électroniques [29]. Parmi ces matériaux 2D le phosphore a montré un grand potentiel pour les applications de l'électrocatalyse. Le tableau 10 résume les matériaux à base de phosphore noir utilisés pour les applications photo et électro catalytique.

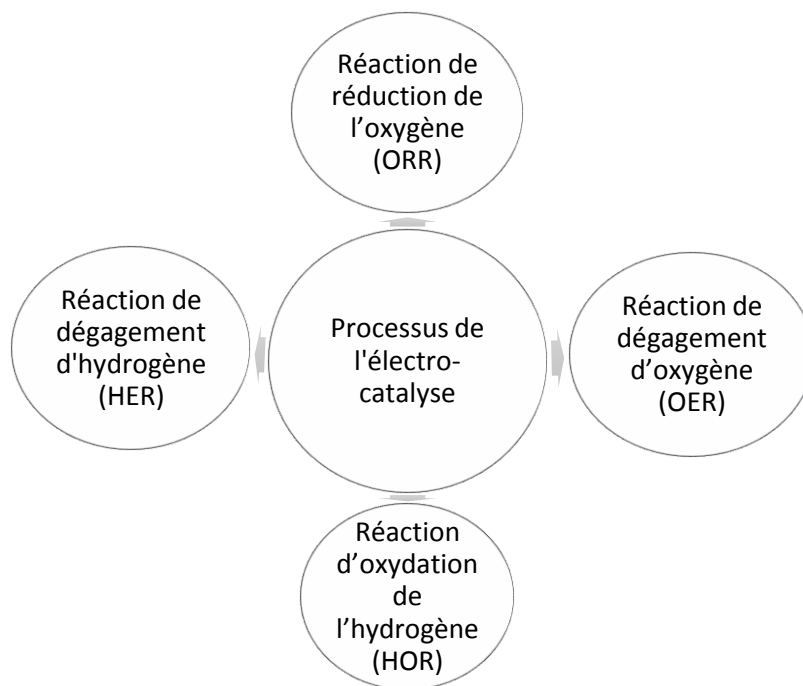


Figure 59: Schéma représentant des 4 processus de l'électrocatalyse[231]

Tableau 10: Comparaison des performances du phosphorène avec le graphène et d'autres matériaux 2D en application catalytique.

Application	Matériau	Activité ( $\mu\text{mol/h}^{-1}$ )			
Production d'hydrogène	Phosphorène poly cristallin[111]	6.9			
	Hydroxyle fonctionnalisé-phosphorène[232]	512-707			
	Au/LTO ( $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ )-phosphorène [233]	300-740			
	Phosphorène/CdS	Pas encore exploré			
	Phosphorène- autres sulfides	Pas encore exploré			
Photo catalyse		Colorant	Conc. (ppm)	Taux de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ )	
	BP-RP [234]	RhB	10	0.069	
	Dégradation de colorant	Phosphorène/ $\text{TiO}_2$ [235]	RhB	3 et RBS	0.071
		ZIF-8/BP[236]	MB	5	0.044



	<b>Matériau</b>	<b>Prformances</b>	
<b>Electro catalyse</b>	Plan de base BP[237]	<u>Surtension</u> :1.33 V	
	<b>HER</b>	Plan de bord BP [237]	<u>Surtension</u> : 0.55 V
		Ni <sub>2</sub> P/BP[238]	<u>Surtension</u> : 0.18 V@10 mA cm <sup>-2</sup> <u>Surtension</u> : 0.22 V@20 mA cm <sup>-2</sup> <u>Pente de téflon</u> : 81 mV dec <sup>-1</sup>
		Ni <sub>2</sub> P-phosphorène [192]	<u>Surtension</u> : 0.107 V@10 mA cm <sup>-2</sup> <u>Pente de téflon</u> : 38.6 mV dec <sup>-1</sup>
	<b>OER</b>	BP-Ti[109]	<u>Potentiel d'apparition</u> : 1.48 V @10 mA cm <sup>-2</sup> <u>Pente de téflon</u> : 91.53 mV dec <sup>-1</sup>
		BP-CNT [109]	<u>Potentiel d'apparition</u> : 1.49 V@10 mA cm <sup>-2</sup> <u>Pente de téflon</u> : 72.88 mVdec <sup>-1</sup>

\* ZIF : Zeolitic imidazolate frameworks-8

\*Remarque: Les performances du photocatalyseur ont été mesurées sous irradiation UV – Vis pour tous les matériaux. Les performances HER et OER ont été mesurées dans les électrolytes acide et alcalin respectivement pour tous les matériaux.

***Chapitre 2 : Synthèses et  
caractérisations : Phosphore  
noir/phosphorène***

# I. Synthèse du phosphore noir – phosphorène

## I.1. Synthèse du phosphore noir

Le phosphore noir a été synthétisé à partir du phosphore rouge amorphe en utilisant des minéralisants comme Cu, Sn et SnI<sub>4</sub>. Le cuivre a été utilisé en faisant référence à la synthèse la plus célèbre de Lange et al[76] qui ont utilisé l'or comme minéralisant pour leur synthèse. Le cuivre appartient à la même colonne que l'or, ils partagent le même nombre d'électron dans la couche externe. En plus, le cuivre présente un cout faible par rapport à l'or. Ces conditions ont permis de focaliser le choix sur le cuivre comme minéralisant pour nos expériences.

### I.1.1. Caractérisation structurale et morphologique

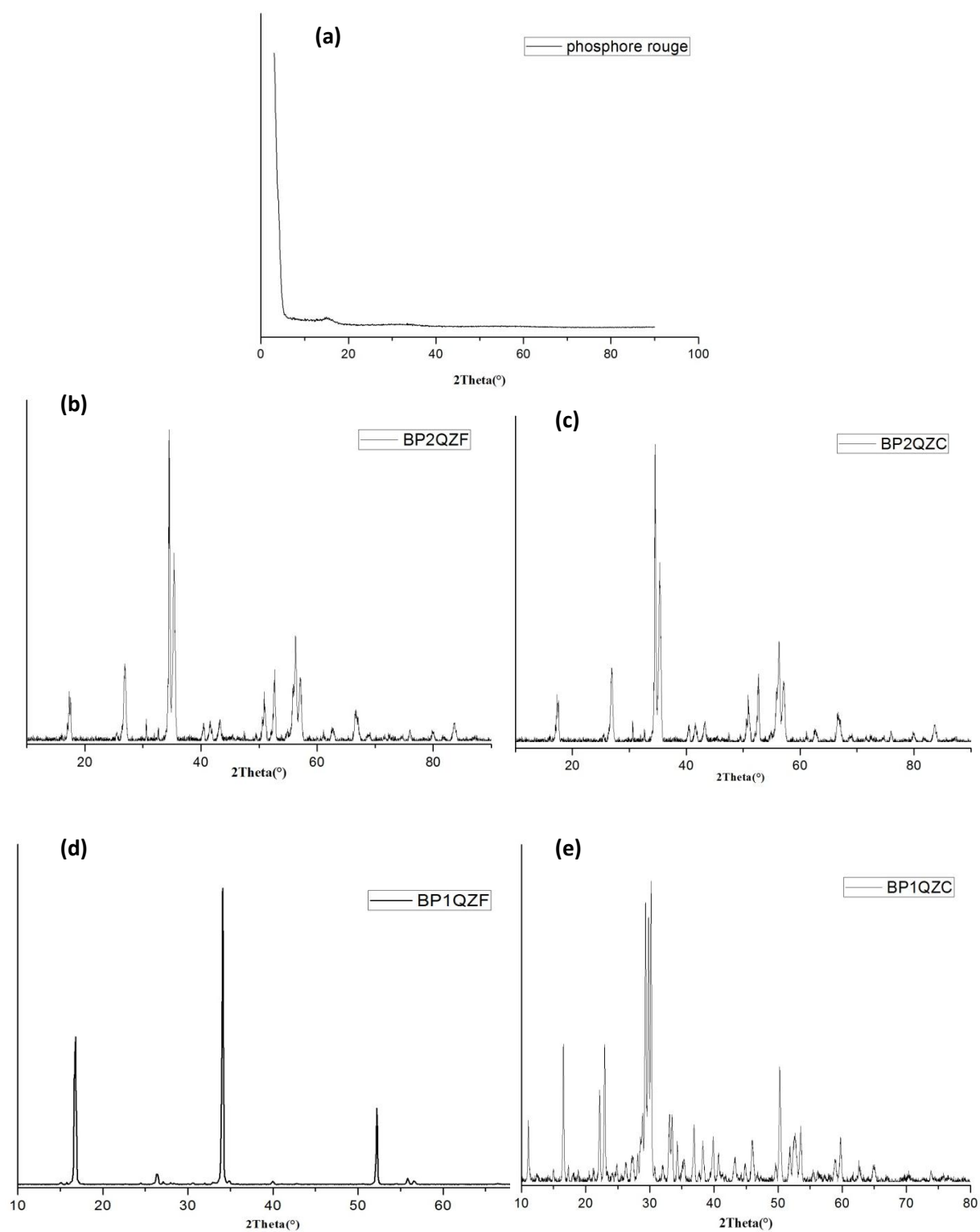
#### I.1.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Le premier pas vers la synthèse porte sur trouver la proportion stœchiométrique exacte de Cu. Trois tests ont été effectués avec des quantités différentes de Cu (99,5%, aldrich) : 1Q = 22,75 mg de Cu, 2Q = 45,5 mg et 1/2Q = 11,37 mg.

Chaque quantité de Cu est mélangée avec l'étain (42,5 mg, 99%, poudre, aldrich), le phosphore rouge (155 mg, 99,99%, masse, acros organiques), et SnI<sub>4</sub> (10,0 mg) puis ont été transférés dans une ampoule de verre de silice de 10 cm de longueur, de diamètre intérieur de 1,0 cm et d'épaisseur de paroi de 0,25 cm. Les ampoules ont été scellées sous vide et placées horizontalement dans un four et chauffée à 923K pendant 4 heures. Le mélange des réactifs était situé dans l'extrémité chaude du four. La réaction a été refroidie à température ambiante pendant 3 jours à une vitesse lente de 0,2°C /min. L'étude des produits récupérés dans les tubes permet de savoir une idée de la quantité exacte de Cu permettant la synthèse du phosphore noir. Les diffractogrammes du phosphore rouge utilisé pour la synthèse ainsi que les produits synthétisés (zone chaude et zone froide du tube) sont représentés dans la figure 60. Le tableau suivant décrit les nominations utilisées dans l'analyse des phases.

*Tableau 11: Les nominations utilisées dans l'analyse des phases.*

Nominations	Signification
BP2QZF	Produits récupérés dans la zone froide du tube (synthétisés avec 2Q de Cu)
BP2QZC	Produits récupérés dans la zone chaude du tube (synthétisés avec 2Q de Cu)
BP1QZF	Produits récupérés dans la zone froide du tube (synthétisés avec 1Q de Cu)
BP1QZC	Produits récupérés dans la zone chaude du tube (synthétisés avec 1Q de Cu)



**Figure 60:** (a) Diffractogrammes du phosphore rouge utilisé pour la synthèse du phosphore noir et (b,c,d,e) des phases observées lors de l'optimisation de la quantité du cuivre pendant la synthèse.

Les phases observées sont regroupées dans le tableau 12 :

**Tableau 12:** Tableau récapitulatif de l'ensemble des expériences pour l'optimisation de la quantité de Cu utilisée pour la synthèse du BP.

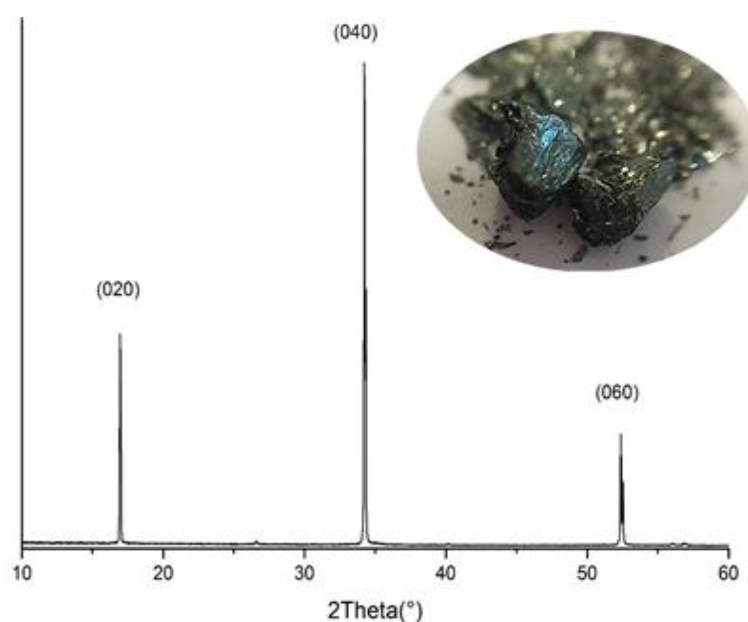
Quantité de Cu	Phases dans la zone chaude	Phases dans la zone froide	Remarques
<b>Cu: 22,75 mg</b>	Cu <sub>4</sub> SnP <sub>10</sub> Cu <sub>2</sub> P <sub>7</sub> SnCu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Cu P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> PO <sub>2</sub>	Phosphore noir (BP)	Haute cristallinité du phosphore noir  La présence des traces d'oxygène dans les tubes
<b>Cu: 45,5 mg</b>	Cu <sub>2</sub> P <sub>7</sub> Cu <sub>4</sub> SnP <sub>10</sub> SnI <sub>4</sub>	Phosphore noir Iode SnI <sub>4</sub> SnP <sub>3</sub> CuSn	Cristallinité faible  a,b,c différent que ceux du 1 Q  SnI <sub>4</sub> apparue car le lavage n'est pas effectué
<b>Cu: 11,37 mg</b>	RP amorphe Cu	RP étalé sur la surface du tube	La quantité de Cu est insuffisante pour convertir le RP en BP

La quantité de Cu optimale est 22,5 mg pour une synthèse de qualité de phosphore noir. Le produit est formé dans la section froide de l'ampoule. L'excès de SnI<sub>4</sub> a été éliminé en chauffant le mélange à reflux dans le toluène plusieurs fois jusqu'à ce que le phosphore noir devienne brillant (bain à ultrasons 20-45 min (figure 61)). Aucune trace des produits secondaires n'a été observée dans le produit final après purification, cela a été confirmé par des analyses de diffraction des rayons X et par analyse dispersive en énergie (EDX).



**Figure 61:** Photographes du phosphore noir récupéré en utilisant une quantité de Cu de 22,75mg.

Le diffractogramme du phosphore noir synthétisé à l'aide de la quantité optimale de Cu est présenté sur la figure 62. Il montre la présence de seulement trois pics forts qui correspondent aux plans (020), (040), (060) indexés en tant que matériau du phosphore noir pur et bien cristallisé selon la bibliographie des diffractogramme des phosphores noirs (PDF : 04-015-0991). Son groupe spatial est Cmce (n°64). Les données de rayons X démontrent la grande pureté du phosphore noir sans aucune impureté. L'orientation préférentielle forte le long de l'axe b est observée en analysant le pic de diffraction (040). Les paramètres de maille obtenus sont  $a = 3,314 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,482 \text{ \AA}$  et  $c = 4,375 \text{ \AA}$ .



**Figure 62 :** Diffraction rayons X (DRX) du phosphore noir, en haut : une image du phosphore noir après lavage au toluène

Les paramètres de maille du phosphore noir synthétisé dans ce travail sont en excellent accord avec les valeurs précédemment rapportées dans la littérature comme indiqué dans le tableau 13.

**Tableau 13:** Comparaison des paramètres de réseau et des longueurs de liaison rapportées dans la littérature avec ce travail.

a(Å)	b(Å)	c(Å)	d <sub>p-p</sub> (Å)	ref
3.310	10.500	4.380		<sup>a</sup> [239]
3.310	10.500	4.380	2.280	<sup>a</sup> [240]
3.313	10.478	4.376	2.224	[241]
3.316	10.484	4.379	2.224	[78]
3.314	10.482	4.375	2.220	Ce travail

### I.1.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images de la microscopie électronique à balayage du phosphore noir et l'analyse dispersive en énergie (EDX) de la zone sélectionnée correspondante sont représentées sur la figure 63. Il est évident que le phosphore noir développe une structure en couches empilées par la force de van der Waals et peut être facilement exfolié couche par couche. L'analyse semi-quantitative (mesures EDX) révèle une composition de P (97,55 at.%) Et O<sub>2</sub> (2,45 at.%). L'oxygène détecté est constitué d'oxygène adsorbé présent dans l'air sur la surface du phosphore noir pendant les étapes de manipulation.

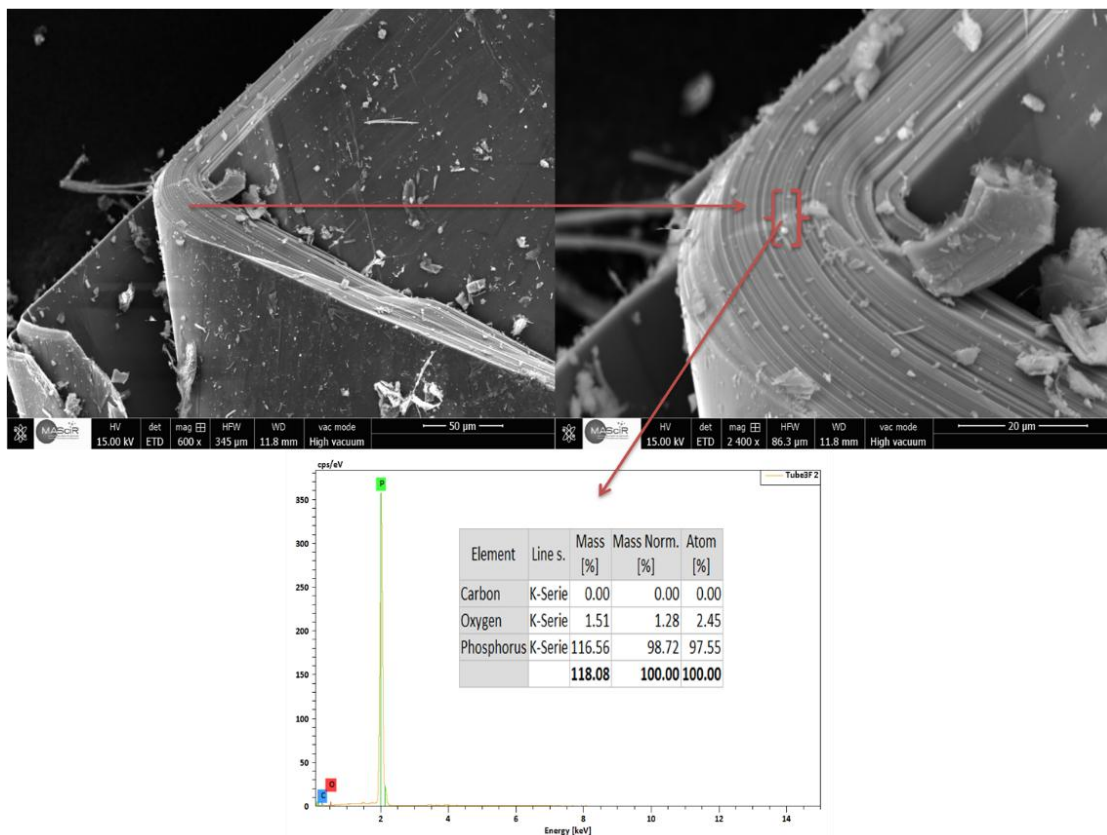


Figure 63: Image de la microscopie électronique à balayage du phosphore noir synthétisé et l'analyse dispersive en énergie (EDX) d'une zone sélectionnée

### I.1.1.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique largement utilisée, bien adaptée à la caractérisation des matériaux à base de phosphore. La Figure 64 montre les modes de vibration du phosphore noir synthétisé qui sont en bon accord avec les études rapportées dans la littérature [242], [243]. Dans la région des basses fréquences ( $<500\text{ cm}^{-1}$ ), nous observons des bandes d'intensité moyenne à basse. Comme le montre la figure 38, il existe trois pics

Raman à  $362,5\text{ cm}^{-1}$ ,  $438,6\text{ cm}^{-1}$  et  $467,5\text{ cm}^{-1}$  du phosphore noir correspondant aux modes  $A_{1g}$ ,  $B_{2g}$  et  $A_{2g}$ , respectivement, qui sont en bon accord avec les données rapportées sur le phosphore noir. Ces résultats sont cohérents avec les données DRX et confirment la grande pureté du phosphore noir préparée [244], [245].

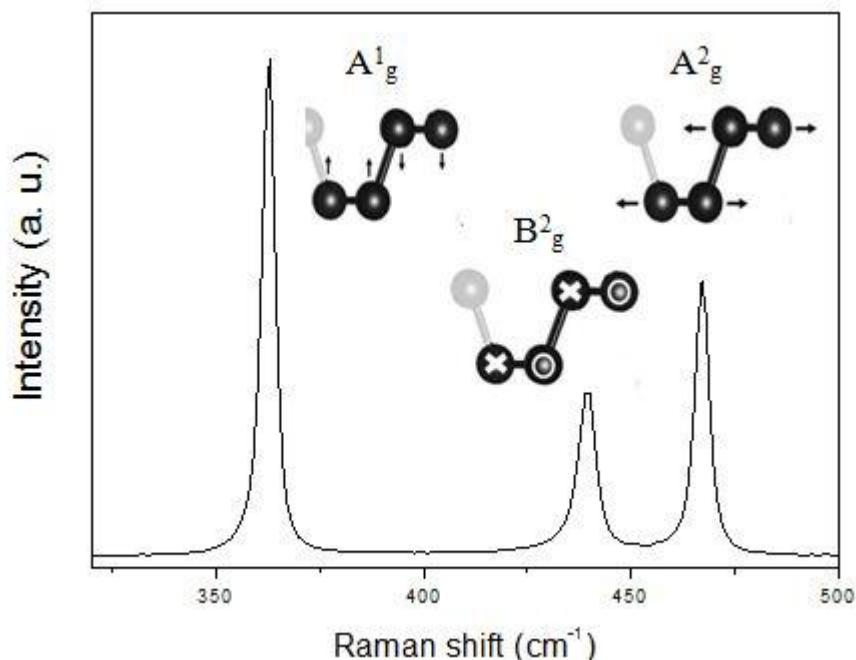
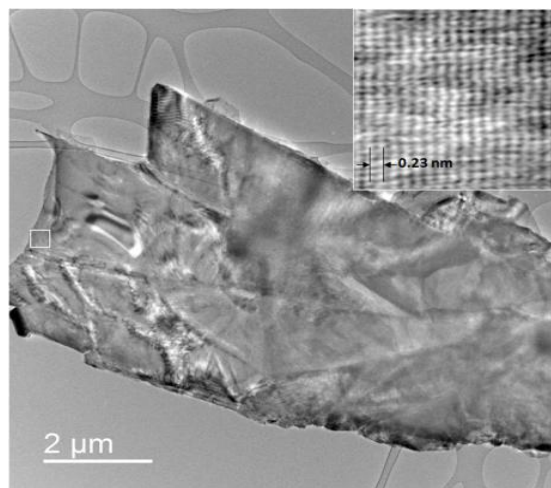


Figure 64: Spectres Raman du phosphore noir synthétisé.

#### I.1.1.4. Microscopie électronique à transmission (MET)

Des images en microscopie électronique à transmission à haute résolution (HR-TEM) du matériau BP (Figure 65) ont été enregistrées pour fournir des détails supplémentaires sur la surface, la taille et la cristallinité des couches du phosphore noir. La figure 64 montre la disposition des couches dans le cristal du phosphore noir. Les analyses avec TEM donnent une idée de la taille de la couche. La dimension du cristal est supérieure à  $5\text{ }\mu\text{m}$ ; il représente un avantage important pour les applications électroniques. La frange en réseau a été observée à partir du BP  $\sim 2,3\text{ \AA}$  correspondent aux plans (014) du phosphore rouge qui est cohérent avec les paramètres bien connus du réseau BP (voir tableau 12) ) [246], [247].





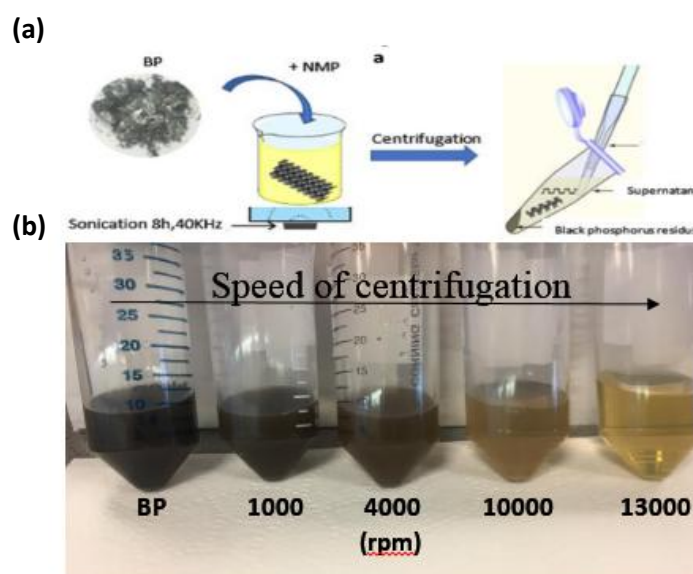
*Figure 65: Analyse TEM du phosphore noir. En haut la frange correspondant*

## **I.2. Exfoliation du phosphore noir – synthèse du phosphorène**

### **I.2.1. Exfoliation et centrifugation**

La méthode d'exfoliation en phase liquide (LPE) [26], [98], [248], [249] a été utilisée pour obtenir peu de couches (phosphorène). Cette technique comprend la sonication ou le cisaillement [89][250] des cristaux stratifiés dans des solvants appropriés et a été précédemment appliquée au graphène, aux oxydes (TMO) et aux dichalcogénures de métaux de transition (TMD) [251]–[253]. Plusieurs solvants se sont avérés utiles pour l'exfoliation comme les solvants amides tels que la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), la N-cyclohexyl-2-pyrrolidone (CHP) [33] et l'isopropanol (IPA). Ceci nécessite que l'énergie de surface du solvant corresponde à celle du matériau hôte pour surmonter l'interaction de van der Waals entre les couches BP. La centrifugation a été utilisée dans le but de séparation des suspensions en fonction de la taille des couches de phosphorène, elle consiste à utiliser une force centrifuge qui varie vis-à-vis la vitesse sélectionnée et le temps de l'expérience.

Le plan expérimental de l'exfoliation et la centrifugation est comme suite : 100 mg du phosphore noir a été broyé à l'agate pour une meilleure dispersion dans 20 ml du NMP. La dispersion est mise dans un bécher puis dans un bain de sonification. La figure 66.a montre les expériences d'exfoliation du phosphore noir dans de la NMP (5mg/ml) en utilisant un bain à ultrasons pendant 8h (expérience A) et 16h (expérience B). Pour obtenir quelques couches de taille et d'épaisseur uniformes, nous avons exploré une série d'étapes de centrifugation avec différentes vitesses. La figure 66.b montre les dispersions de phosphore noir (BP) après centrifugation de 1000 à 15000 rpm



**Figure 66:** (a) Illustration de l'exfoliation en phase liquide du phosphore noir en utilisant la NMP comme solvant (b) variation de la coloration des suspension en fonction de la vitesse de centrifugation.

## I.2.2. Morphologie de surface et l'épaisseur des couches

### I.2.2.1. Microscope à force atomique (AFM)

Pour étudier et étudier la morphologie de surface et l'épaisseur des couches, le produit cristallisé récupéré de la synthèse peut produire une grande quantité de feuilles par exfoliation en phase liquide dans les conditions ambiantes dans des solvants tels que la N-méthyl-2-pyrrolidone. Une distribution de taille est obtenue après sonication et centrifugation en utilisant différentes vitesses.

Reussir l'exfoliation nécessite l'optimisation des conditions (temps de sonication, maîtrise de la température du bain, obscurité, technique de dépôt sur le substrat ...) a été nécessaire pour une observation des nanofeuilles par Afm. L'exfoliation pendant 8h dans le bain de sonication suivie d'une centrifugation de 13000 rpm a montré des feuilles très grandes qui sont prouvé par analyse AFm (figure 67 et 68), la hauteur des feuilles était 18~20 nm correspond à environ 18 couches. Cela est attribué au temps faible de sonication qui n'était pas suffisant pour exfolier un maximum de feuilles isolées.

Sur la figure 67 on voit clairement que pendant le dépôt d'une goutte par seringue du supernatant sur le substrat de silice, et le séchage de se dernier sous vide provoque une recombinaison des feuilles dans un sens verticale au contact de la goutte avec le substrat. ce qui explique les différents niveaux apparaitrons sur le profile de la feuille. Pour remonter à ce problème des gouttes ont été déposé sur le substrat par technique spincoating avec une vitesse

de 6000 rpm pendant 1min. Cette force centrifuge permet de séparer les couches au moment de dépôt sur le substrat.

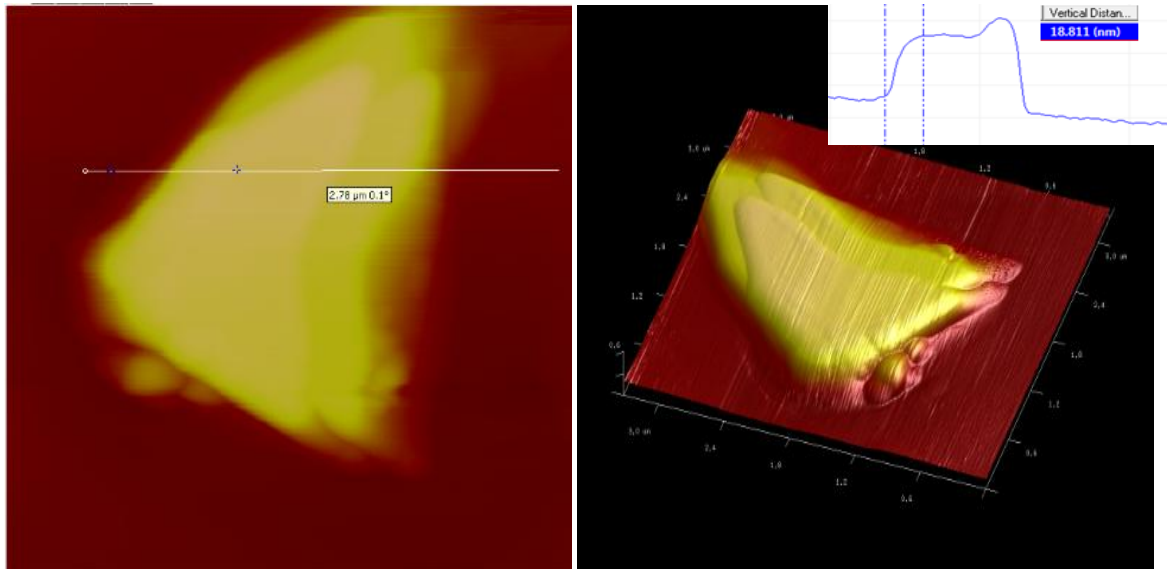


Figure 67: Images AFM des couches de phosphorène (sonification 8H et centrifugation à 13000 rpm).

Après l'amélioration de dépôt et éviter une recombinaison des feuilles ainsi qu'une série de centrifugation d'une solution de départ de 5mg/ml de phosphore noir dans le NMP, le surnageant de la dispersion centrifugée à 13000 rpm est déposé sur Si / SiO<sub>2</sub> (001) par spincoating. La NMP est évaporée du substrat sous vide à température ambiante pendant 48 heures. Une image typique de microscope à force atomique (AFM) du phosphore noir à film mince a révélé la présence d'une gamme de formes et de tailles de phosphorène avec une surface d'environ 1,6µm<sup>2</sup>. Les feuilles du BP synthétisées ont une épaisseur moyenne de ~ 20 nm (figure 68). Des mesures antérieures de l'AFM dans la littérature [254]–[258] suggèrent que le phosphorène monocouche a une épaisseur de 0,9 nm. Les résultats de l'AFM suggèrent donc que les grandes nanofeuilles sont principalement constituées de 20 couches de phosphorène. Cependant, l'épaisseur de phosphorène simple ou bicouche (0,9 -1,6 nm) peut être produite en améliorant les mêmes conditions. Les résultats de l'AFM suggèrent que l'augmentation du temps de sonification pendant plus de 8h et la vitesse de centrifugation décomposent les feuilles les plus grandes en principalement ces plus petites nanofeuilles qui pourraient être principalement du phosphorène monocouche. Nous avons montré par cette exfoliation que notre produit synthétique est facilement exfoliable étant donné la taille et la grande qualité des couches.

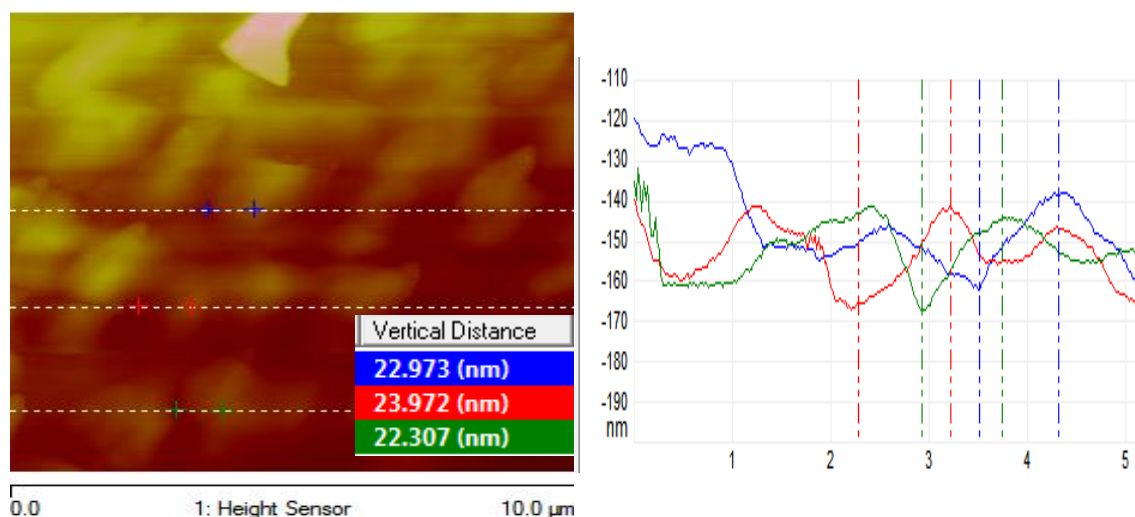


Figure 68: Image AFM de couches BP exfoliées (5mg/ml) déposées sur SiO<sub>2</sub>/Si par un Spin coating

### I.2.2.2. Diffusion de lumière

La diffusion de la lumière montre que 98% de la dispersion obtenue après centrifugation à 1000 rpm sont peu nombreuses (phosphorène) avec une taille latérale d'environ 800 nm (figure 69). Les surnageants ont été davantage centrifugés à 13000 rpm pour obtenir 96% des nanofeuillets diu phosphore noir avec une taille latérale d'environ 250 nm qui sont soigneusement recueillis et conservés pour une utilisation. Cette dispersion représentative a été explorée pour prouver que la BP en vrac peut être exfoliée en nanofeuillets dans le NMP. Le solvant a été évaporé sous vide à température ambiante.

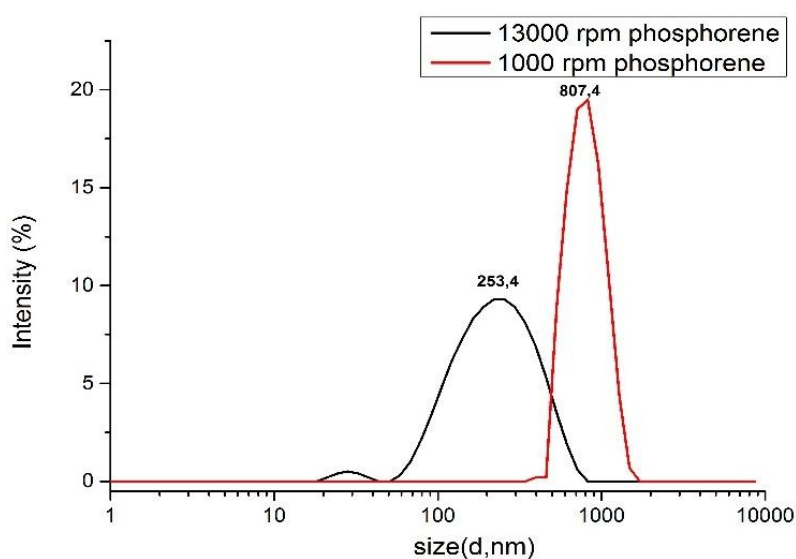


Figure 69: Distribution granulométrique de la suspension centrifugée de phosphore noir à 1000 et 13000 rpm, déterminée par diffusion dynamique de la lumière.

### I.2.2.3. Microscopie électronique en transmission à balayage

L'exfoliation réussie de la nanofeuillets de phosphore noir synthétisée dans le NMP a été confirmée par microscopie électronique en transmission à balayage (STEM). Quelques gouttes des suspensions centrifugé à 13000 rpm et sonifié pendant 16 h ont été déposées sur une grille TEM de cuivre revêtue de carbone Lacey (Ted Pella). Les échantillons ont été séchés la température ambiante pendant 48 heures sous vide en raison des difficultés à éliminer complètement la NMP. Les images de la figure 68 montrent la morphologie et la distribution des nanofeuillets. Les flocons montrés ici sont typiques en termes de taille et de caractéristiques morphologiques. L'image STEM indique que les dimensions latérales des feuilles de phosphorène concordent bien avec les images AFM. La taille latérale du phosphorène fabriqué était de quelques centaines de nanomètres. Nous notons que les plus grandes nano feuilles sont considérablement plus grandes que ce qui est généralement observé pour d'autres matériaux 2D. [56], [57], [251], [259].

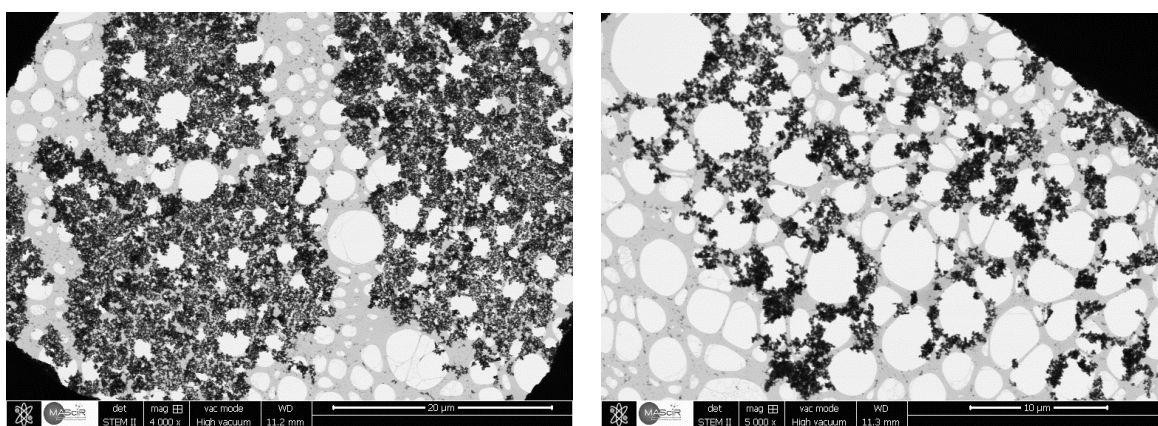
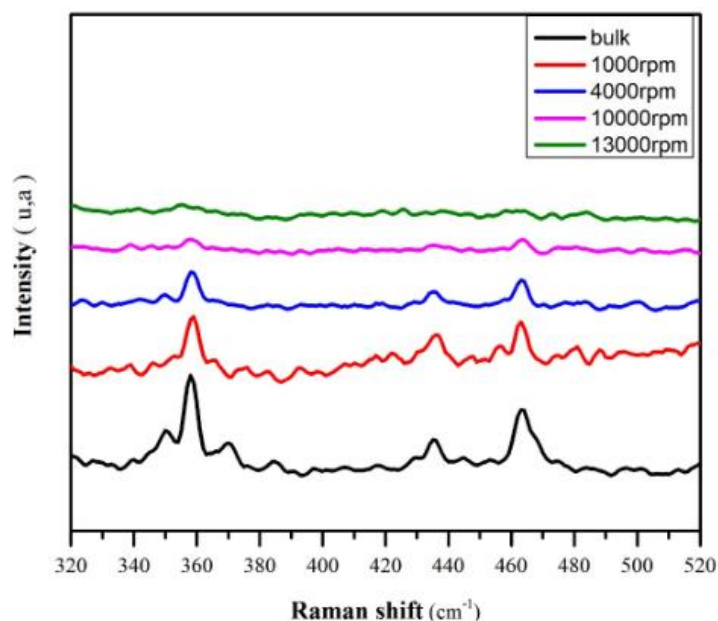


Figure 70: Image TEM des feuilles BP. Insert: taille latérale du phosphore noir exfolié

### I.2.2.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour caractériser la dispersion de phosphore noir centrifugée à différentes vitesses (figure 71). Le spectre de la NMP a ensuite été soustrait des spectres enregistrés pour les différentes solutions analysées et les spectres résultants sont montrés à la figure 68. Trois pics importants peuvent être attribués aux modes de phonons  $A_g^1$  à  $358\text{ cm}^{-1}$ ,  $B_g^2$  et  $A_g^2$  à  $436,7$ . et  $463,1\text{ cm}^{-1}$  respectivement. L'intensité des 3 bandes Raman du phosphore noir diminue à mesure que la valeur du "nombre de tours par minute" augmente. Le signal est presque non détecté pour l'échantillon "10000 rpm" et n'est pas détecté pour l'échantillon "13000 rpm". Cette diminution est due à l'affaiblissement des encombrements stériques entre les nanofeuillets du phosphore noir exfoliés et isolés.





*Figure 71: Les spectres Raman du phosphore en vrac et les dispersions en nanofeuilles ont également été mesurés et tracés dans le but de comparaison après soustraction du signal de N-méthylpyrrolidone*

### **I.2.3. Absorption optique : mesure et analyse de Tauc**

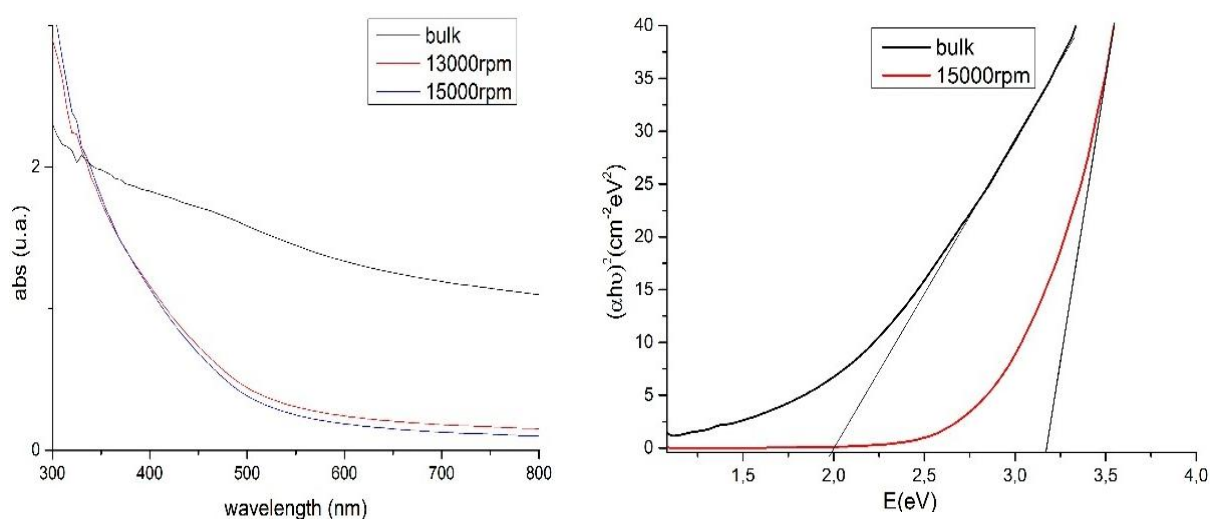
#### **I.2.3.1. Analyse UV-visible**

Nous avons également analysé l'UV-visible des différentes dispersions de nanofeuillets centrifugés à 13000 et 15000 rpm pour étudier la propriété optique des nanofeuillets produits (figure 72.a). Les suspensions de phosphore noir ont varié de manière significative dans leur aspect : en lumière transmise, des suspensions diluées de pièces épaisses sont apparues brunes tandis que celles contenant des nanofeuillets sont apparues jaunes dans des cuvettes de quartz. Semblable à d'autres matériaux en couches 2D tels que l'oxyde de graphène (GO) [260] and WS<sub>2</sub> [261], [262]. Les suspensions de nanofeuillets de phosphore noir ont montré une large bande d'absorption dans les régions UV. Réduire le nombre de couches peut également augmenter la valeur de l'énergie de la bande interdite.

#### **I.2.3.2. Analyse de Tauc**

Le tracé de Tauc a été calculé en utilisant les spectres d'absorbance optique (figure 72.a) de chaque suspension centrifugée à différentes vitesses variant du phosphore noir exfolié à 15000rpm (figure 72.b). La relation linéaire entre  $(\alpha hv)^n$  et l'énergie photonique ( $hv$ ) où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $hv$  est l'énergie du photon, et  $n$  décrit la nature de la transition, confirme une bande interdite directe caractéristique du phosphore noir. D'après nos analyses Tauc de la transition à haute énergie, nous avons trouvé que le matériau en vrac a une énergie de transition de 1,95 eV, augmentant jusqu'à 3,23 dans les bicouches (tableau 14). Ces changements suivent une loi de puissance et semblent donc être entraînés par le confinement quantique [263]. La transition haute énergie se produisant au point Z de la zone

de Brillouin ou à proximité peut correspondre à une transition entre la bande de valence (VB) et la deuxième bande la plus basse inoccupée (CB+1) ou entre la seconde bande occupée la plus élevée (VB-1) et la bande de conduction (CB) [93]. L'énergie de la transition pour le matériau en vrac dans nos calculs peut être comparée aux mesures précédentes de la structure de bande du phosphore noir en vrac [264], [265]. Dans certaines études, les calculs ont montré une relation entre cette énergie élevée et la bande interdite correspondante selon les couches résumées dans le tableau 13 [93].



**Figure 72:** (a) Spectre d'absorption UV / Vis des dispersions de phosphore noir dans la NMP (b) Tracés de Tauc directs représentatifs de phosphore noir en vrac et centrifugé à 15000 rpm.

**Tableau 14:** Transitions de bande à bande dans le phosphore noir [45]

Nombre de nanofeuilles	Bande interdite (eV)	Haute énergie (eV)
<b>2</b>	$1.88 \pm 0.24$	$3.23 \pm 0.39$
<b>3</b>	$1.43 \pm 0.28$	$2.68 \pm 0.32$
<b>4</b>	$1.19 \pm 0.28$	$2.44 \pm 0.27$
<b>10</b>	$0.73 \pm 0.23$	$2.09 \pm 0.13$
<b>15</b>	$0.62 \pm 0.20$	$2.03 \pm 0.09$
<b>20</b>	$0.56 \pm 0.18$	$2.01 \pm 0.07$
<b>Phosphore noir</b>	$0.33 \pm 0.02$	$1.95 \pm 0.06$

### **I.2.3.3. Conclusions**

Nous décrivons une méthode simple, potentiellement évolutive et peu coûteuse, pour la préparation et l'exfoliation de phosphore noir de haute qualité à partir de phosphore rouge amorphe en tant que matière première. Le procédé fournit une pureté de BP élevée, une forte orientation préférentielle et un certain contrôle sur le nombre de couches. Il est possible de produire des quantités importantes de nanofeuilles de BP de hautes qualités dans des conditions ambiantes par exfoliation en phase liquide en augmentant la sonification et en contrôlant la centrifugation à l'aide de solvants appropriés.

Nous avons utilisé une exfoliation en phase liquide pour produire 2 à 3 couches de phosphorène à partir de phosphore noir synthétisé. En plus de nos travaux antérieurs, cela permettait d'avoir un processus complet depuis la synthèse du phosphore noir à partir du phosphore rouge jusqu'à l'obtention de quelques couches de phosphorène exfoliées. L'exfoliation en phase liquide ouvre la voie à la possibilité de produire du phosphorène à grande échelle. La plupart des rapports actuels utilisent différents réactifs organiques comme solvants. Avec un choix élaboré de réactif organique (par exemple, NMP ou DMF) et une optimisation des conditions d'exfoliation (par exemple, la vitesse de centrifugation), une BP hautement cristalline avec une à plusieurs couches peut être obtenue avec succès. Un autre avantage de l'exfoliation liquide est que les solvants d'exfoliation peuvent encore isoler les nanofeuilles ainsi dispersées de l'air, ce qui ralentit considérablement le processus de dégradation. D'autre part, les propriétés optiques linéaires et ultra-rapides non linéaires déterminées par analyse UV – vis – NIR et toc-plot ont révélé que BP peut couvrir la gamme des bandes interdites de 0,33 eV (volume) à 1,88 eV (bicouche) et couvrir le spectre du visible au rayonnement infrarouge. À partir de ces résultats, BP fournit une nouvelle plateforme matérielle pour la conception et le développement des cellules solaires, des photocatalyseurs, des photodétecteurs, des transistors et des batteries.



***Chapitre 3 : Applications et  
dispositifs à base du  
phosphore noir / phosphorène***

## **I. Batteries**

### **I.1. Etat de l'art**

Le phosphore élémentaire (P) est un matériau d'anode attrayant, qui peut donner une capacité spécifique théorique élevée de  $2596 \text{ mAh g}^{-1}$  en se basant sur les réaction  $3\text{Li/Na} + \text{P} \rightarrow \text{Li}_3\text{P/Na}_3\text{P}$  [266], [267] pour les batteries lithium ions et pour les batteries sodium ions. Récemment, le phosphore noir et le phosphore rouge ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de cette forte capacité de stockage de lithium et de sodium. Dans ce chapitre on va tester les performances électrochimiques du phosphore rouge et du phosphore noir exfolié en adoptant une nano structuration par « Spraydryer ». Le phosphore rouge est disponible dans le commerce et respectueux de l'environnement, mais plusieurs facteurs limitent son utilisation comme : sa conductivité électrique très faible ( $\sim 10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$ ) [268], un énorme changement de volume au cours de l'insertion / désinsertion  $\text{Li}^+ / \text{Na}^+$  ( $\sim 300\%$  et  $\sim 400\%$  pour l'insertion / désinsertion de  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ , respectivement) [96], [267]–[269]. Tous ces éléments se traduisent par une rupture du matériau de l'électrode pendant le cycle et une performance électrochimique médiocre à des densités de courant élevées. Pour résoudre ces problèmes, certaines équipes ont essayé de concevoir de nouveaux matériaux microstructurés / nanostructurés à base de phosphore rouge pour améliorer les performances électrochimiques, y compris l'introduction d'additifs conducteurs pour améliorer la conductivité électronique et permettre le changement de volume pendant le cyclage, la préparation des nanostructures de phosphore pour minimiser la contrainte due au changement de volume, raccourcir les voies de diffusion  $\text{Li}^+ / \text{Na}^+$ , et la formation de la liaison carbone-phosphore pour stabiliser le phosphore pendant le cyclage [267], [268], [270], [271].

Dans ce travail nous avons cherché à concevoir un composite à base du phosphore rouge ou le phosphore noir exfolié et les nanotubes de carbon avec une morphologie homogène. Le but était de limiter l'expansion volumique au cours de la lithiation ou la sodiation ainsi que l'amélioration de la conductivité électrique par l'ajout du carbon noir.

### **I.2. Le séchage par atomisation « Spray Dryer »**

Le séchage par atomisation (spray-drying en anglais) permet de produire une poudre à partir d'un précurseur sous forme d'une solution, d'une suspension, d'une émulsion ou même d'une pâte à partir du moment où le précurseur peut être injecté dans le dispositif. Le

principe de base (Figure 73) [272][273] consiste à pulvériser le précurseur, grâce à un atomiseur (tête de pulvérisation), sous forme de fines gouttelettes (~ 5 à 1000 µm) dans une enceinte (chambre de séchage) parcourue par un flux d'air chaud.

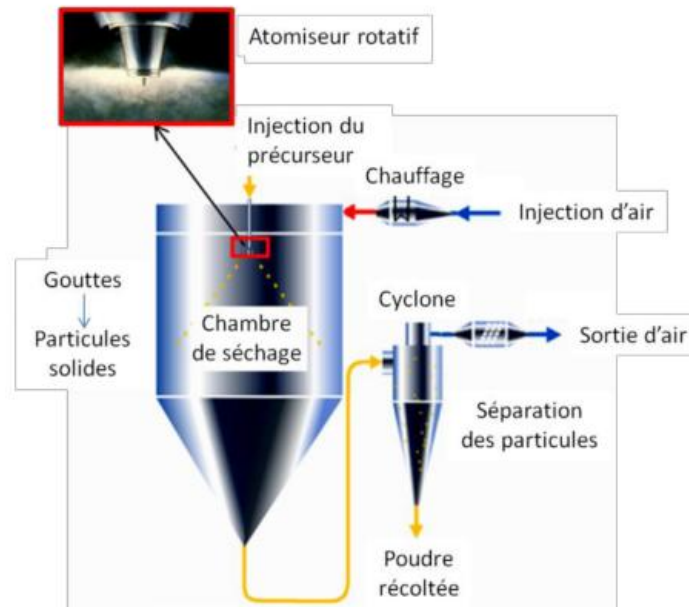


Figure 73: Schéma du dispositif de séchage par atomisation.

La goutte du solvant est séchée rapidement par une grande surface d'échange, le flux d'air crée dans la chambre de séchage permettra de former des particules solides qui vont être récupérée par la suite par un cyclone en fin de parcours figure 74.

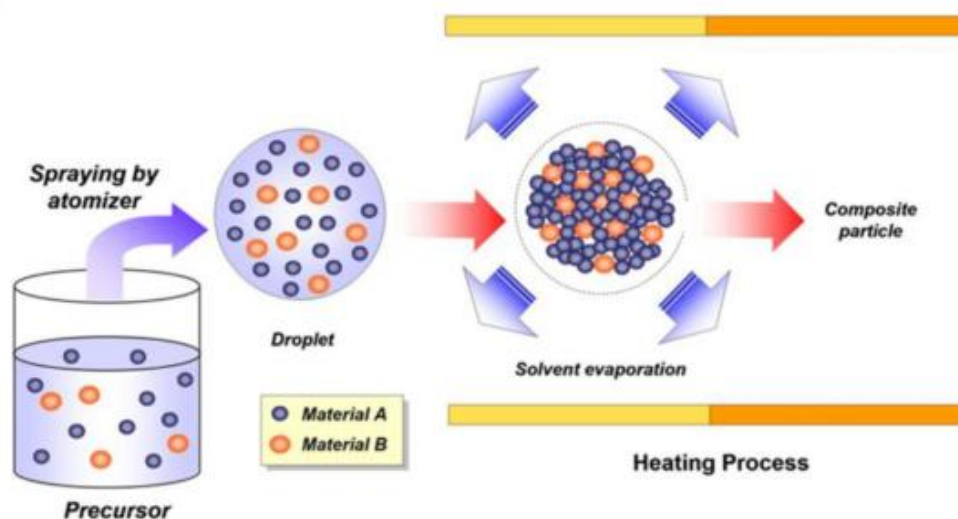


Figure 74: Principe de la formation des particules lors du séchage par atomisation [14].

En modifiant les paramètres opératoires, il est possible de contrôler différentes propriétés du produit fini telles que la taille, la forme ou encore la porosité des particules.

Les particules séchées par atomisation peuvent avoir différentes morphologies. Celles-ci dépendent de l'auto-assemblage du composé à l'intérieur de la gouttelette lors de l'évaporation du solvant. Les caractéristiques du précurseur (taille de particule initiale, type de composé, propriétés physiques et chimiques, charge de surface) et les conditions opératoires définissent la morphologie des particules.

Des éléments organiques peuvent également être ajoutés aux précurseurs pour modifier la morphologie des particules. Par exemple, si des nanotubes de carbone sont ajoutés au précurseur initial, ceux-ci peuvent se localiser à la surface des particules, ce qui permet la préparation de particules composite (figure 75 et 76).

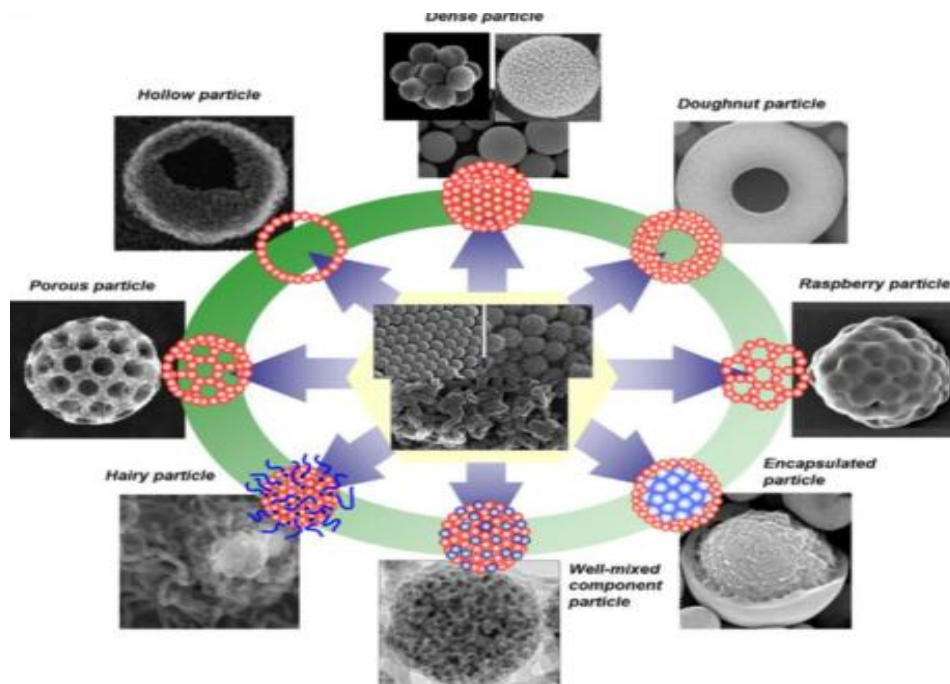


Figure 75: Exemples de différentes morphologies obtenues par séchage par atomisation

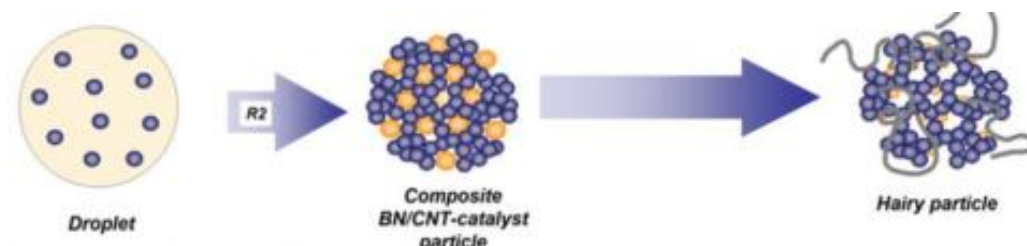


Figure 76 : Schéma du mécanisme de formation de particules composites avec des nanotubes de carbone par rapport à la formation de particules denses [273].

Dans ce travail, le but de l'utilisation du séchage par atomisation est de synthétiser des composites (phosphore rouge/phosphore noir exfolié– nanotubes de Carbon) et avoir la forme de « Hairy particle ». Cela a pour contrôler l'expansion volumique du phosphore (>300%) lors de l'insertion du lithium[274] ou du sodium[275][274][276][96]. L'utilisation du phosphore comme électrode négative ou anode est limité à nos jours par cette expansion.

### I.3. Phosphore rouge / nanotubes de Carbon

Pour réaliser ce matériau hybride, le phosphore rouge commercial a été broyé en utilisant deux diamètres de billes 0.5 mm pendant différent temps pour réduire la taille des grains et trouver la distribution optimale. Le phosphore rouge commercial à une distribution de grain moyenne de 90  $\mu\text{m}$  alors qu'après un broyage de 1h cette distribution diminue à 1.8  $\mu\text{m}$  en moyenne et 0.855  $\mu\text{m}$  après 8h de broyage (figure 77).

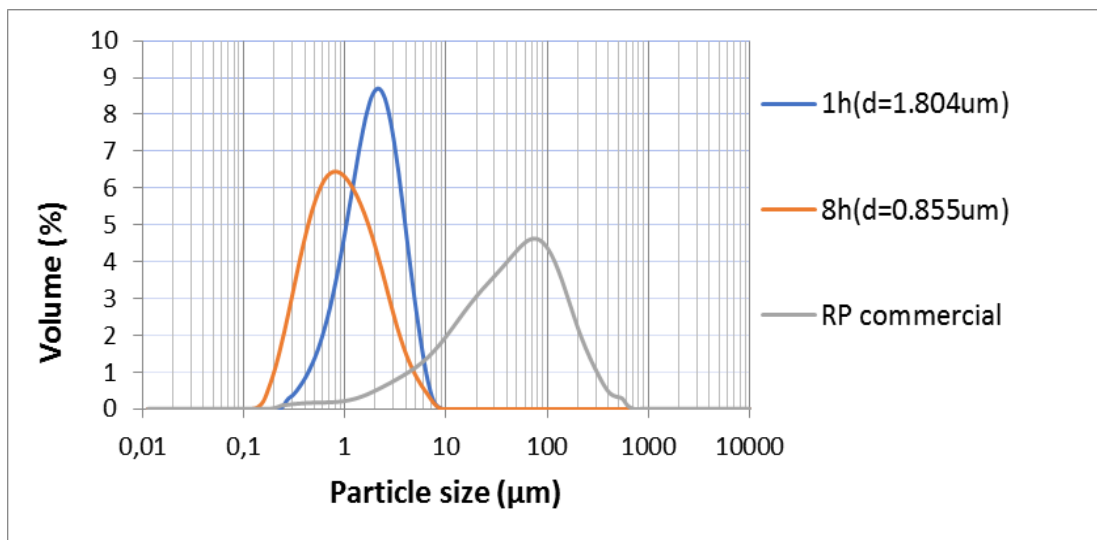


Figure 77: Distribution de tailles du phosphore rouge (gris) commercial (bleu) broyé pendant une heure (orange) broyé pendant 8h

La diminution de taille des grains permettra de gagner une grande surface spécifique capable de fixer un maximum d'ions de  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  lors de la Lithiation ou la Sodiation. En suite deux fraction avec une distribution de taille de 0.8  $\mu\text{m}$  et 4  $\mu\text{m}$  ont été mélangé avec différents pourcentages de nanotubes de carbon (100% 200% et 300%) pour 0.8  $\mu\text{m}$  et 300% pour 4  $\mu\text{m}$ . Les mélanges sont agités pendant 1h avant de les passer par un « spray dryer» avec  $T_{\text{in}}=125^{\circ}\text{C}/T_{\text{out}}=110^{\circ}\text{C}$  et une pression de 1bar et un débit de 250 ml/h. Chaque mélange donne une poudre séchée qui est récupérée dans le cyclone.

Les poudres seront analysées par la suite pour déterminer le taux du carbon dans la composition finale (en considérant les pertes dans le cyclone) pour déterminer le taux exact de la matière active qui est le phosphore rouge. Une moyenne de 3 tests pour chaque échantillon a été réalisée, les résultats sont regroupés dans le tableau 15.

*Tableau 15: Analyse du taux de Carbon dans chaque poudre.*

<b>Echantillon</b>	<b>Masse (mg)</b>		<b>Taux de Carbon (%)</b>	
PR + 100% NTC – 0.8µm	I	5	30.9	32 ± 1.46
	II	4.9	33.7	
	III	5	31.5	
PR + 200% NTC – 0.8µm	I	9.92	46.8	46.6 ± 0.28
	II	10	46.7	
	III	10.03	46.3	
PR + 300% NTC – 0.8µm	I	10.03	55.9	56.7 ± 0.7
	II	10.02	57.3	
	III	10.02	57	
PR + 100% NTC – 4µm	I	10.05	55.8	55.5 ± 0.46
	II	10.05	55	
	III	10.00	55.7	

### **I.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La morphologie des poudres a été déterminée par des analyses par microscopie électronique à balayage, les nanotubes de carbon on construit une « hairy particle » avec les grains du phosphore rouge. Dans la figure 78, on voit clairement une homogénéisation de la structure sur l'ensemble de la poudre. Spray drying a permis donc d'enrober la surface du phosphore rouge par les nanotubes de carbon, cela peut permettre d'éviter une agglomération des particules, offrir un espace de diffusion des ions Na<sup>+</sup> ou Li<sup>+</sup> et donner une rigidité des grains du phosphore rouge vis à vis une expansion volumique.

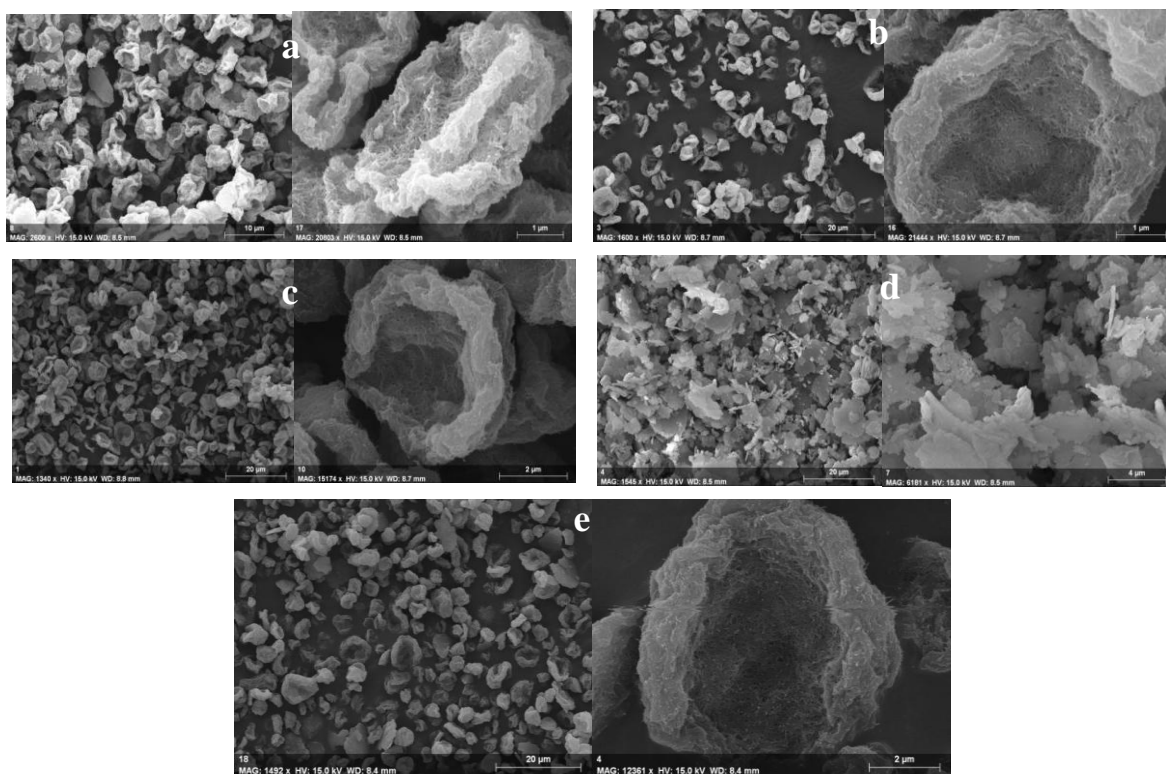


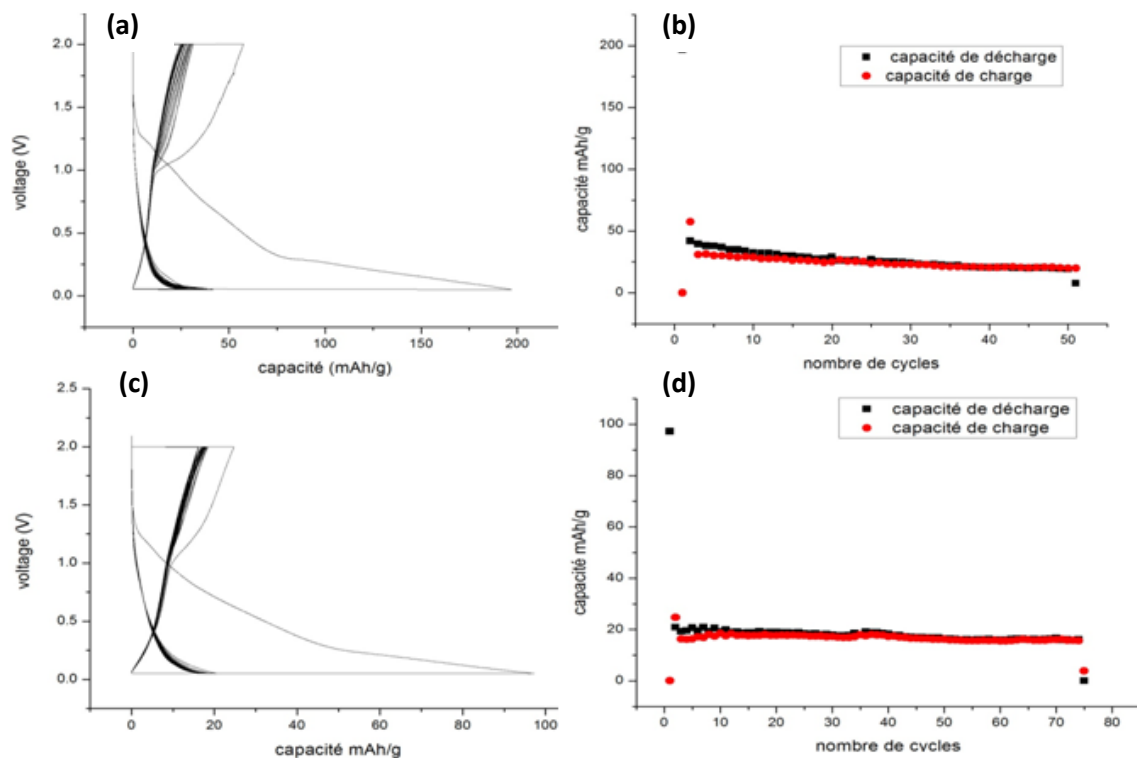
Figure 78: Image MEB des mélanges : a) 0.8um 100%NTC b) 0.8um 200%NTC c) 0.8um 300%NTC d) 4um e) 4um 300%NTC.

### I.3.2. Tests électrochimiques

Afin de réaliser les tests électrochimiques sur les poudres spraydryées, toutes les électrodes sont préparées sous atmosphère ambiante. Le matériau actif (phosphore rouge) enrobé par les nanotubes de carbon est mélangé manuellement avec du CMC (Carboxymethyl cellulose) dans l'eau et le carbon noir dans un rapport pondéral de 80:10:10 pour former une suspension qui sera agité pendant 1h pour une meilleur homogénéisation, cette suspension est ensuite coulée sur une feuille de cuivre avec un « doctor blade » et séchée dans un four à vide sous 100 °C pendant une nuit. Des cellules de type CR2032, avec une contre-électrode en feuille de Li, une électrode de travail, un séparateur microporeux Celgard 3501 et 1 M de LiPF<sub>6</sub> dans un mélange 1:1 (v/v) d'éthylène carbonate (EC) et carbonate de diéthyle (DEC) comme électrolyte, sont assemblées boîte à gants. Le chargement des matériaux actifs sur l'électrode est d'environ 0,7 à 1,2 mg/cm<sup>2</sup>. La voltamétrie cyclique (CV) est testée de 0.001 à 2V (vs Li/Li<sup>+</sup>) sous une vitesse de balayage de 0.05 mV/s. Après que les cellules atteignent les tensions de coupure, elles sont relâchées pendant 30 s avant la charge ou la décharge ultérieure. Pour les mélanges phosphore rouge/NTCs, les densités de courant et les capacités spécifiques sont calculées sur la base du poids total du mélange composite P/NTCs selon sa masse en



produit actif (phosphore rouge). Les résultats des tests électrochimiques sont présentés dans la figure 79.



**Figure 79:** Les performances électrochimiques du composite phosphore rouge nanotubes de Carbon sous un potentiel de 2.0 – 0.01 V vs Li/Li<sup>+</sup> et un courant de 28mA a-c) profil galvanostatique PR(0.8µm)-NTC 100% et du PR(0.8µm)-NTC 200% respectivement bd) performance cyclique du PR PR(0.8µm)-NTC 100% et du PR(0.8µm)-NTC 200% respectivement

Le cycle galvanostatique montre dans de la figure 77.a pour le mélange PR(0.8µm)-NTC100% 77.c pour le mélange PR(0.8µm)-NTC200% une très faible capacité qui monte à 200mAh/g pour PR (0.8µm)-NTC100% et 100mAh/g pour PR(0.8µm)-NTC200% ainsi qu'une chute de cette capacité dès le premier cycle. Afin d'améliorer les propriétés électrochimiques, l'électrolyte utilisé pour le 3<sup>ème</sup> composite PR(0.8 µm)-NTC300% était le LiPF<sub>6</sub> avec des additifs 10% fluoro éthylène carbonate (FEC) et 2% vinylène carbonate (VC) le courant imposé pour ce test était de 23 mA.



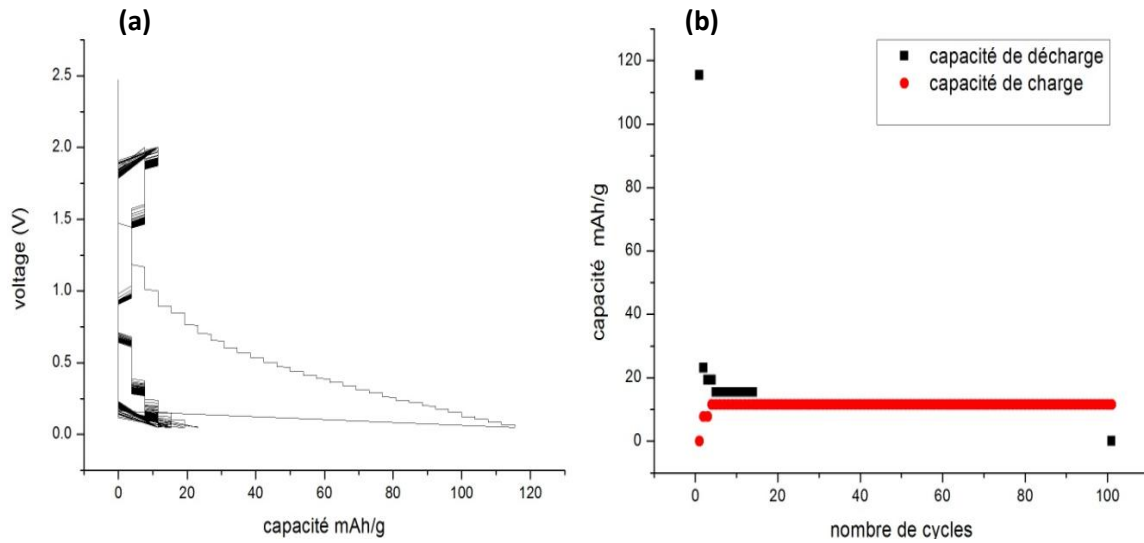


Figure 80 : a) Profile galvanostatique et b) performance du cycle du composite PR(0.8um)-NTC 300%.

Le changement de l'électrolyte n'a pas amélioré les performances du composite, comme c'est remarquable dans la figure 80 la capacité reste aux alentours de 120 mAh/g et elle chute dès les premiers cycles de charge-décharge. En vue d'optimisation des paramètres le liant CMC est changé par PVDF tout en gardant le rapport matière actif-PVDF-Carbon noir (80:10:10) sous un courant de 30mA. L'électrolyte utilisé dans les tests de la figure 81 est LiPF<sub>6</sub> (10% FEC + 2% VC).

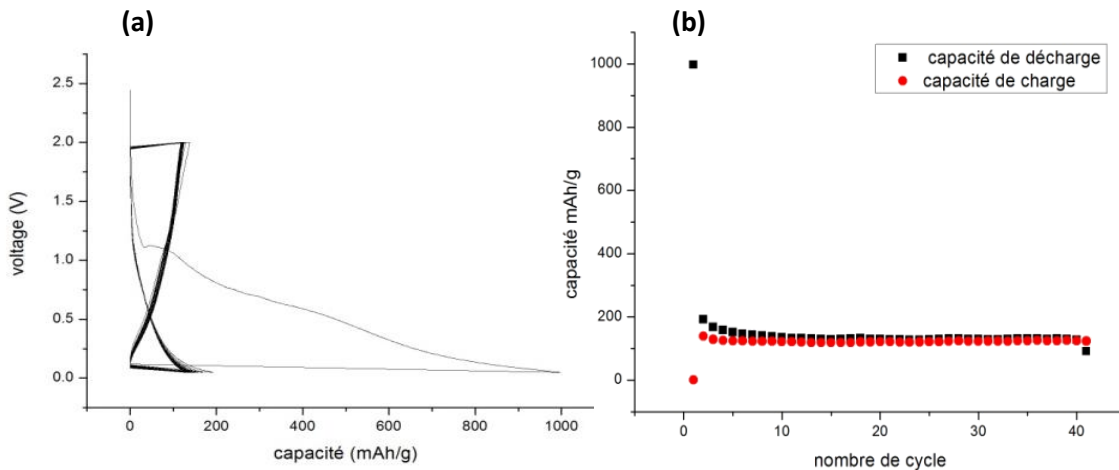


Figure 81: a) Profile galvanostatique et b) performance du cycle du composite PR(0.8um)-NTC300% en utilisant PVDF au lieu de CMC.

L'étude a porté aussi l'effet de la taille des grains du phosphore rouge sur les propriétés électrochimiques. Des tests électrochimiques ont été réalisés sur la poudre du phosphore rouge avec une taille de grains de 4 $\mu$ m sous un régime de C/20.

Les grains de taille de  $4\mu\text{m}$  ont été aussi spray drayé avec 300% de nanotubes de carbon. La morphologie du mélange est déjà citée dans la figure 76-e. Ce mélange a montré une capacité de 800 mAh/g sur le premier cycle de décharge et la réduction de cette capacité a environ 120 mAh/g sur le reste des cycles (figure 82).

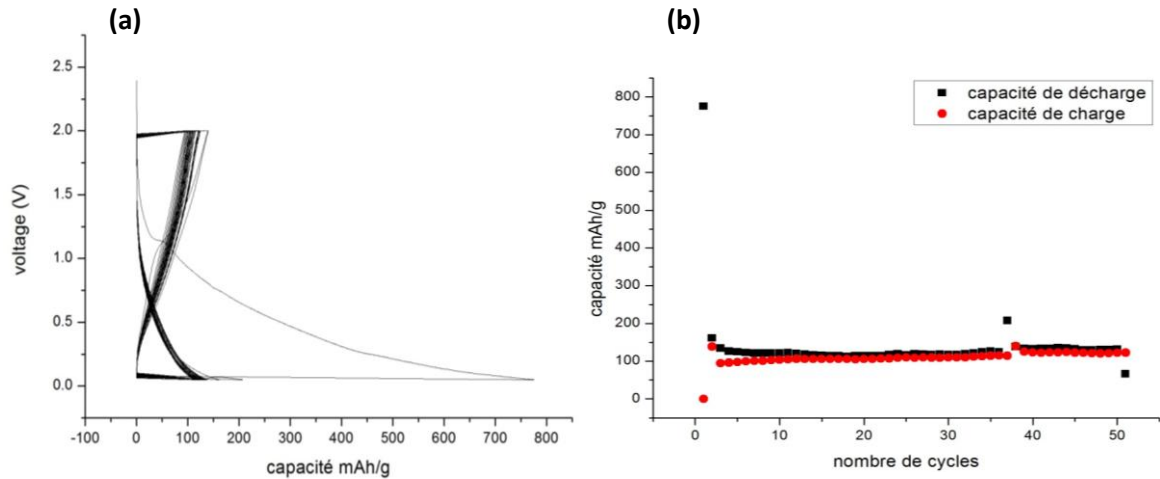


Figure 82: a) Profile galvano statique et b) performance du cycle du composite PR(4um)300%NTC.

Les faibles capacités électrochimiques des poudres ont mené plusieurs questions sur le mécanisme de la Lithiation qui nous laisse penser que la surface du phosphore rouge est hydrolysée pendant le broyage à l'eau. Un séchage a été réalisé sur la poudre du phosphore rouge de  $4\mu\text{m}$  mélangé avec 300% de nanotubes de Carbon. La poudre a été séchée dans une étuve sous vide pendant 12h à une température de  $150^\circ\text{C}$ . Les résultats des tests électrochimiques sont présentés dans la figure 83. Le composite présente une capacité de départ de 1200 mAh/g cette capacité diminue jusqu'à 200mAh/g pour le reste du cyclage.

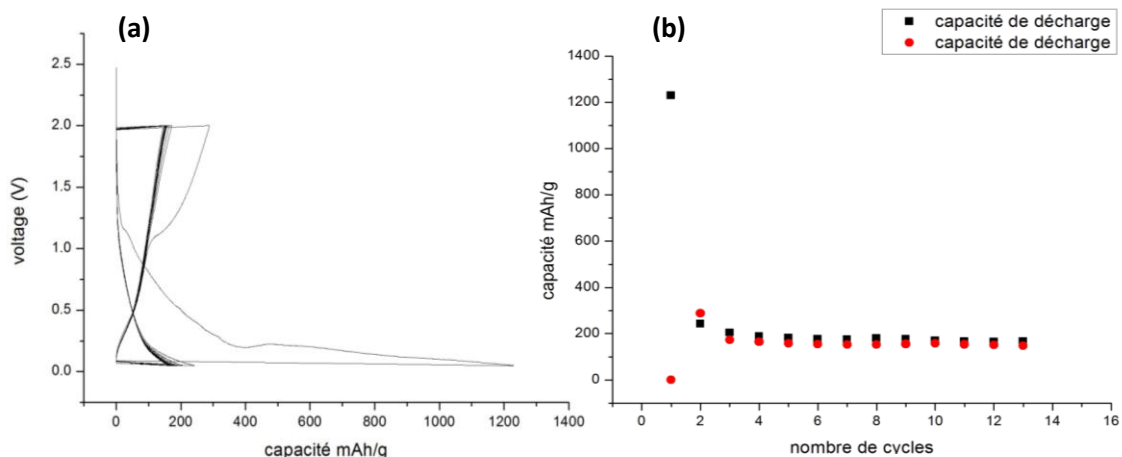
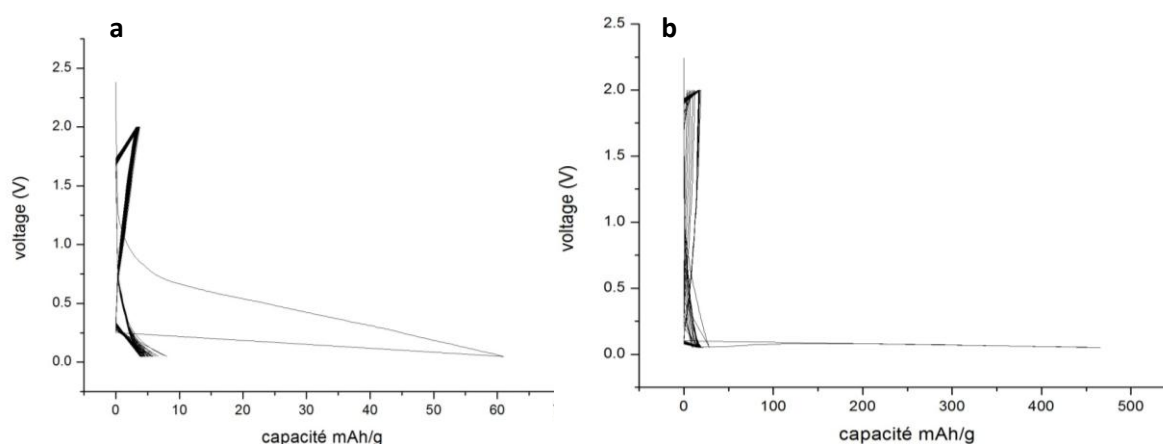


Figure 83: a) Profile galvano statique et b) performance du cycle du composite PR(4um)300%NTC séché a  $150^\circ\text{C}$  pendant une nuit.

Les résultats précédents montrent une faible capacité électrochimique et une faible cyclabilité électrochimique du phosphore rouge, cela est peut-être la cause de plusieurs facteurs : 1) hydrolyse de la surface, une expérience sur un phosphore actif broyé à sec dans une Agathe et un phosphore broyé dans l'eau a montré que le premier présente une meilleure capacité malgré la grande taille de ses grains qui mène à une surface spécifique très petite et puis un taux bas de fixation des ions lithium (figure 84). le matériau synthétisé un mélange et non pas un composite, Y. Zhu et al [267] ont synthétisé un composite par la méthode de vaporisation-condensation modifiée, les performance électrochimique de ce composite ont été comparé avec un mélange de phosphore rouge- nanotubes de Carbon avec une distribution des nanotubes de Carbon sur la surface du phosphore rouge. Grâce à la méthode de préparation non destructive, le réseau conducteur des nanotubes de Carbon est retenu pour le composite, améliorant la conductivité électrique du composite. En outre, en raison des propriétés mécaniques fascinantes des nanotubes, le composite permet une interface stable entre l'électrolyte et le matériau actif, bénéficiant de la conductivité améliorée et de l'interface stabilisée entre électrolyte et matériau actif, le composite présente une capacité globale de stockage de sodium élevée, une capacité de débit rapide et une excellente performance cyclique à long terme avec 80% de rétention de capacité après 2000 cycles de Sodiation / désodiation. Cela indique que dans la méthode de « spray dryer » permet de préparer un mélange et non un composite.



**Figure 84:** Profile galvano statique du phosphore rouge sous un régime de C/10 a) broyé à sec dans l'Agathe b) broyé dans l'eau.

#### I.4. Phosphore noir/nanotubes de Carbon

Les performances électrochimiques du phosphore noir exfolié et « spray dryé » sont testé dans ce chapitre. Une quantité de 1g du phosphore noir est exfolié avec une concentration de 1mg/ml dans l’isopropanol pendant 12h, le solvant qui peut être évaporé facilement dans le « spray dryer » et qui a montré une capacité d’exfoliation dans plusieurs travaux [95], [257]. Le taux de carbon dans chaque poudre a été montré dans le tableau16.

Tableau 16: Analyse du taux de Carbon dans chaque poudre.

Echantillon	Masse (mg)		Taux de Carbon (%)	
BP + 150% NTC	I	10.00	66.2	66.2 ± 0.07
	II	9.92	66.2	
	III	9.96	66	
BP + 300% NTC	I	10.01	68	69.1 ± 0.8
	II	10.06	69.1	
	III	10.00	69.3	

##### I.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le phosphore noir exfolié est mélangé avec 150% et 300% de nanotubes de Carbon sous agitation pendant 1h Les poudres spray-drayées sans analysé par microscopie électronique à balayage (MEB) dans le but de déterminer la morphologie des nanotubes de carbon avec le phosphore noir. Les résultats sont présentés dans la figure 85. Les nanotubes de carbon forment une texture sur la surface du phosphore noir, bien homogène et bien ordonné sur tous les échantillons.

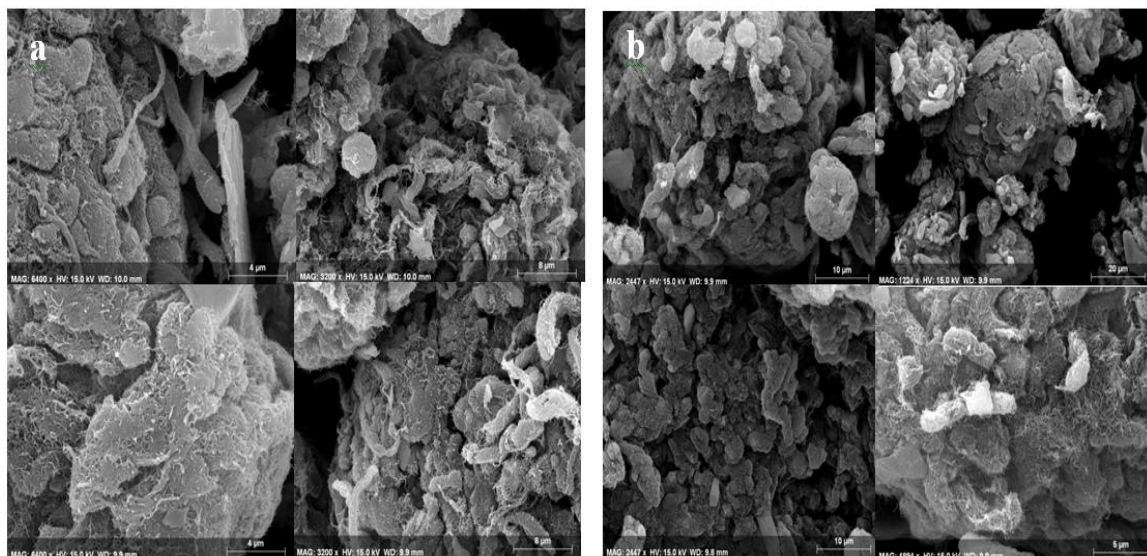


Figure 85: Poudres du phosphore noir exfolié et "spray dryé " avec a) 150% et b) 300% de nanotubes de carbon.

Les poudres « spray dryés » ont été testé avec les mêmes conditions que celles de phosphore rouge tout en gardant un rapport pondéral de 80:10:10 par rapport à la matière active, 10% du PVDF a été ajouté avec 1 ml du NMP (L'ajout du CMC a été évité vu qu'il nécessite une solubilisation dans l'eau ce qui peut oxyder le phosphore noir dans les poudres), puis 10% du Carbon noir, le mélange a été agité pendant 1h pour l'homogénéisation.

Les performances électrochimique du phosphore noir exfolié/nanotubes de carbon ont été réalisé sur deux types de batteries Li-ions et Na-ions.

#### I.4.2. Tests électrochimiques

Les poudres synthétisées par séchage à atomisation sont ensuite introduite comme anode dans une pile bouton pour des tests électrochimiques. Les premiers tests ont été effectués pour une batterie Li-ions par la même procédure que celle du phosphore rouge/nanotubes de carbon.

Les résultats électrochimiques sont présentés dans la figure 86 :

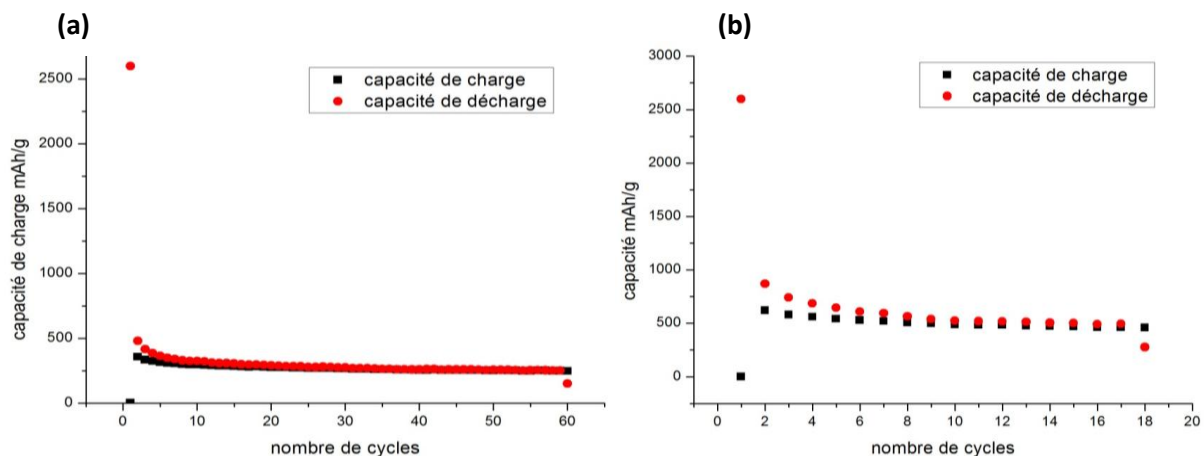


Figure 86: Performance du cycle du composite (a) BP exfolié-NTC150% (b) BP exfolié NTC300%.

D'après ces résultats de cyclage on remarque clairement que le matériau composite montre une capacité initiale de 2500 mAh/g, cette capacité chute après le 4<sup>ème</sup> cycle de charge/décharge et atteint la valeur de 250 mAh/g pour le phosphore noir exfolié et spraydryé avec 150 % des nanotubes de carbon et 500 mAh/g pour celui mélangé avec 300% en nanotubes de carbon. D'après ces résultats, le pourcentage élevé des nanotubes de carbon permettent d'offrir une stabilité pour ce composite durant le cyclage, cette condition n'est pas suffisante pour maintenir une grande capacité durant un certains nombre de cycles. Les composite ont fixé la totalité des ions lithium mais n'a libéré

qu'une petite quantité. Les ions lithium ont remplis les sites actifs dans ce matériau composite c'est pour cela que pendant le processus de charge on obtient pas la capacité liée au nombre totale des sites actifs représenté par la capacité théorique. Dans une autre approche, l'exfoliation n'était pas réussie dans la mesure d'obtenir une grande capacité spécifique et avoir assez d'espace pour une diffusion maximale des ions de lithium. L'utilisation d'un autre solvant comme le NMP ou le CHP pour l'exfoliation pourra résoudre ce problème ainsi qu'un temps et puissance élevée de l'exfoliation.

Dans le but d'avoir une idée sur les performances électrochimique de ce composite dans les batteries Na-ions, une série de tests a été réalisé.

Semblable au procédé de montage de la pile cité au paravent, des cellules de type CR2032, avec une contre-électrode en feuille de Na, une électrode de travail, un séparateur microporeux Celgard 3501 et 1 M de  $\text{NaPF}_6$  comme électrolyte sont utilisés pour réaliser les tests de batteries Na-ions. Les performances de la pile sont représentées dans la figure 87.

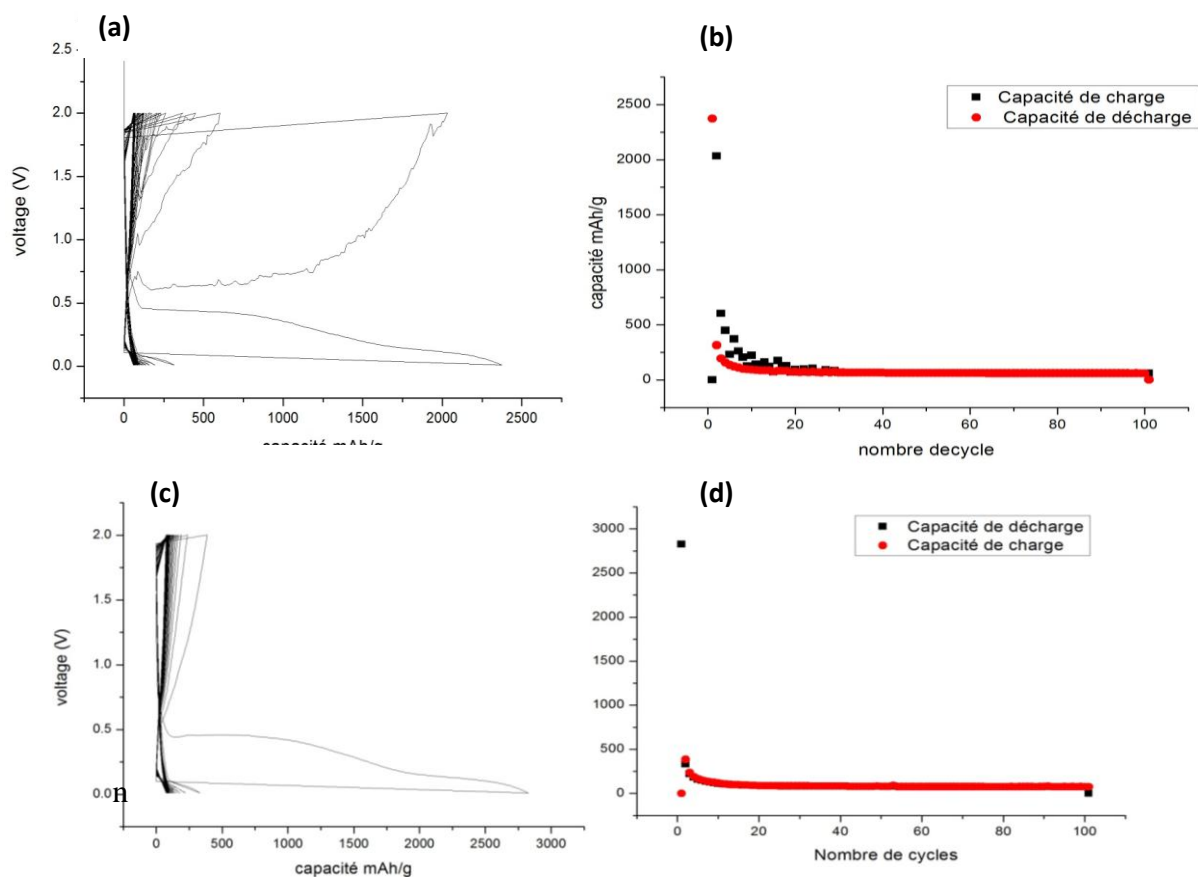


Figure 87: Profile galvano statique et performance du cycle du composite a,b) phosphore noir exfolié-150%NTC c,d) phosphore noir exfolié-300%NTC.

Le phosphore noir exfolié dans l'isopropanol est spraydrayé avec les nanotubes de carbon à montré au début une capacité de décharge élevée mais qui s'est dégradée avec un certain nombre de cycle à environ 250 mAh/g. les résultats ressemblent à celles pour les batteries Li-ions.

### **I.5. Conclusion**

La méthode du séchage par atomisation a montré une voie de structuration des feuilles exfoliées du phosphore noir. Cette technique a permis d'enrober ces nanofeuilles d'une façon homogène. Cela peut résoudre le problème d'expansion volumique du phosphore noir pendant le cyclage. Par la maîtrise de cette méthode on peut également utiliser le graphène au lieu des nanotubes de carbon, ainsi choisir d'autres voies de structuration par séchage à atomisation dans le but d'obtenir d'autres formes de la poudre finale. Des améliorations sur le plan expérimental peuvent être mises au point pour améliorer les propriétés électrochimiques et atteindre une valeur élevée de capacité ainsi qu'une stabilité du produit pendant le cyclage. Le solvant utilisé pour l'exfoliation joue aussi un rôle très important, il doit assurer une exfoliation à grande échelle, uniforme et sans oxydation des nanofeuilles de phosphore.



## II. Nanocomposites

### II.1. Etat de l'art

L'utilisation de nanomatériaux inorganiques comme charge dans la préparation des composites polymères / inorganiques a suscité un intérêt croissant en raison de leurs propriétés anisotropes et de leurs applications potentielles dans l'aérospatiale, l'automobile et les dispositifs électroniques [277]–[281]. Jusqu'à présent, de nombreuses études sont axées sur des nanocomposites à base des matériaux d'origine naturel tels que l'hydroxyapatite [282], les fibres naturelles [283] et la montmorillonite (silicate en couches) [281]. Cependant, la conductivité électrique et thermique des minéraux argileux limite leurs utilisations [284]. Pour surmonter ces inconvénients, les chercheurs ont axé leurs recherches sur la synthèse des nanocomposites utilisant des nanocharges à base de carbone comme le carbone noir [285], [286], les nanotubes de carbone [287]–[290], le graphène [279], [290]–[292] ou l'oxyde de graphène [293]. Comparé au graphite, le phosphore noir a une plus grande distance intercouches (3,08 contre 1,86 Å), ce qui signifie qu'il peut intégrer une résine de PVDF (fluorure de polyvinylidène) entre les couches de phosphorène. En raison de ses propriétés anisotropes importantes, le phosphorène peut être une bonne charge dans les matériaux composites. Le tableau 17 résume certaines propriétés électroniques et mécaniques du phosphorène et fait une comparaison avec le graphène. Le phosphorène présente une gamme complète de paramètres physiques et mécaniques souhaitables pour les applications des matériaux nanocomposites, ce qui en fait un choix plus favorable que le graphène. Cette image globale est de bon augure pour le phosphorène en tant que membre remarquable de la famille croissante de matériaux en couches 2D, ce qui constitue une forte motivation pour poursuivre la recherche et le développement de phosphorène pour explorer les applications des matériaux composites.

**Tableau 17:** Résumé de certaines propriétés électroniques et mécaniques du phosphorène monocouche par rapport à celles du graphène. Les valeurs entre parenthèses sont celles de la direction zigzag contrairement à la valeur précédente dans la direction Armchair

	<i>Phosphorène</i>	<i>Graphène</i>
<b>Bande interdite</b>	0.3-2 eV [294]	0 [166]
<b>Conductivité thermique</b>	36 (110) W/(m.K) [147]	2000-5000 W/(m.K) [152]
<b>Déformation critique</b>	27% (30%) [143]	19.4-34% [295]
<b>Module de Young</b>	44 (166) GPa [143]	1 TPa [295]
<b>Coefficient de Poisson</b>	0.4 (0.93) [296]	0.186 [295]



## **II.2.Exfoliation du phosphore noir dans le DMF**

Le procédé d'exfoliation a été cité précédemment, le phosphore noir est exfolié en nanofeuillets de phosphorène via l'approche de l'exfoliation en phase liquide (LPE) dans le N,N-diméthylformamide (DMF) connu par son potentiel dans l'exfoliation[23], [95], [255], [291], [297], [298] et qui permet aussi la solubilisation du PVDF (polymère utilisé comme matrice). Au cours de nos études cette méthode d'exfoliation du phosphore noir dans des solvants organiques nous a permis d'utiliser la suspension du phosphore noir exfolié comme charge pour fabriquer des films nanocomposites en utilisant la méthode de mélange en solution. Néanmoins, nous avons choisi le DMF comme solvant organique pour obtenir des suspensions stables des nanofeuillets du phosphore noir exfoliés.

## **II.3.Préparation des nanocomposites par le mélange en solution**

La fabrication des films flexibles de PVDF avec des nanocharges de phosphore noir exfolié dans le DMF a été effectuée par le mélange des deux en solution suivie d'une coulée-évaporation du solvant. Les films ont été développés en utilisant différentes fractions massiques des nanocharges du phosphore noir exfolié (0%; 1%; 2.5%; et 5%). Le DMF a été utilisé comme solvant commun pour la dispersion des nanocharges et la solubilisation du PVDF.

### **II.3.1. Mélange en solution & coulée-évaporation**

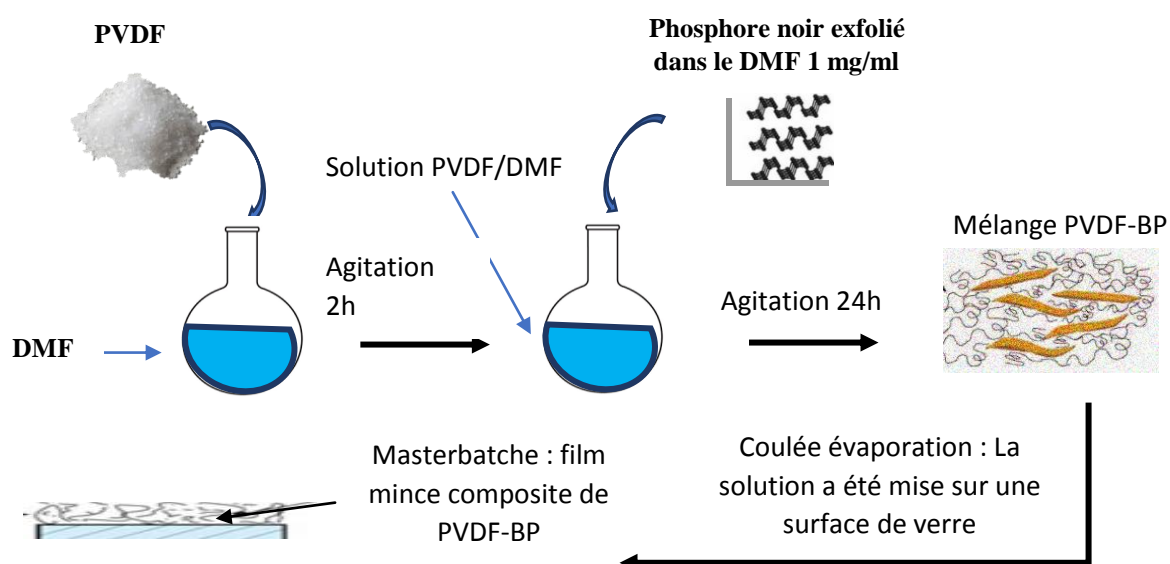
La technique de mélange en solution utilise un solvant dans lequel la charge et le polymère se dispersent séparément. Ensuite, ils sont mélangés ensemble et le solvant est évaporé à une température convenable. Il a été montré que le choix du solvant et les conditions d'évaporation conditionnent la qualité du film composites lié à la dispersion finale des charges dans la matrice [299]. Le solvant joue un rôle très important pour la solubilisation du polymère ainsi la dispersion et la stabilisation des charges. Cette technique consiste à couler la solution sur un support non adhésif et à faire évaporer le solvant. La solution doit devenir peu visqueuse (par une pré-évaporation au cours des étapes de mélange) pour faciliter son coulage, qui se fait sous l'effet de la gravité. Le support non adhésif est généralement une surface de verre. Cette technique est souvent appelée la technique coulée-évaporation du solvant. Généralement c'est un procédé facilement utilisable au laboratoire. Elle permet la fabrication des films nanocomposites polymères flexibles.

### II.3.2. Conditions de mélange en solution des nanocomposites

Dans une procédure typique, le PVDF a été solubilisé dans le DMF (100 g/ml) à l'aide d'une agitation magnétique pendant 2 h à une température de 70 °C. Ensuite, la quantité désirée du phosphore noir exfolié suspendue dans le DMF avec une concentration de 1 mg/ml est centrifugé avec une vitesse de 6000rpm pendant 1h pour arriver à une distribution des nanofeuillets de 40 à 80 nm[26]. La suspension est ajoutée à la solution du PVDF afin de former un pré-mélange de PVDF-phosphore noir exfolié. Puis, ce dernier a été agité pendant dans un ballon de 5L pendant une nuit à 70 °C pour homogénéisation. L'ensemble est transféré et séché dans une plaque de verre (figure 88). La préparation du « MasterBatch » permet de déterminer la concentration des charges avec précision. La nomenclature et les concentrations sont présentées dans le tableau 18.

**Tableau 18 :** La nomenclature de la série des nanocomposites de PVDF//nanofeuillets de phosphore noir exfolié.

Nomenclature des nanocomposites	Fraction massique en phosphore noir exfolié en %
PVDF	0
PVDF-BP1	1
PVDF-BP2.5	2.5
PVDF-BP5	5



**Figure 88:** Etapes principales suivies dans la préparation de nanocomposites PVDF-BP

### II.3.3. Préparation des nanocomposites par extrudeuse bi-vis

Le procédé d'extrusion est utilisé pour préparer des nanocomposites polymères via le « master Bach » préparé auparavant par la technique du mélange en solution et séché pour éliminer le solvant DMF.

#### a) Description de la technique d'extrusion à l'état fondu

La technique d'extrusion à l'état fondu nous permet d'utiliser le procédé d'extrusion pour la production des nanocomposites de hautes performances à faible fraction massique de ces nanocharges. Comme dans notre cas la séparation des nanocharges du solvant lors de l'exfoliation était compliquée vu l'oxydation brutale des nanofeuillets du phosphore noir, le passage par l'étape de mélange en solution était nécessaire, elle permettra l'encapsulation de ces nanofeuillets par le PVDF et alors une isolation du milieu oxydant. La machine utilisée dans cette technique est la micro-extrudeuse Thermo Scientific HAAKE Minilab II (figure 89) conçue aux faibles volumes des échantillons ( $7 \text{ cm}^3$ ). Le canal de recirculation et la valve bypass de l'extrudeuse bi-vis conique permettent de définir le temps de passage des échantillons avec précision. La micro-extrudeuse dispose de deux capteurs de pression positionnés dans le canal de recirculation qui permettent d'évaluer la perte de charge dans la filière plate sous un gradient de vitesse donné, donc la viscosité à la température est réglée. Il peut être utilisé facilement avec des vis co-rotatives et contrarotatives, l'alimentation peut être inerte.



Figure 89: Micro-extrudeuse utilisée à l'échelle laboratoire.

## **b) Conditions de préparation des nanocomposites par extrusion**

Plusieurs paramètres mettent en évidence la préparation des nanocomposites par extrudeuse : température, temps de passage, vitesse de passage ...etc, dépendent principalement de la stabilité des charges et la température de fusion du polymère. Les mélanges séchés après fusion dans la solution sont ensuite introduits dans la micro-extrudeuse. Cependant, au cours de l'introduction de la matière, la vitesse des vis a été fixée à 25 tr/min.

### **II.3.4. Mise en forme des échantillons d'analyse**

Après la synthèse des composites, une étape de la mise en forme sera nécessaire pour une adaptation avec le type de test souhaité, les mélanges ont été transformés en plaques de dimensions spécifiques par différents moules donnant des éprouvettes appropriées aux différents tests de caractérisation tels que les analyses structurales, mécaniques (traction et flexion) et rhéologiques. Les dimensions de plaques ont été fixées suivant des normes pour les essais mécaniques et rhéologiques.

## **II.4. Caractérisation structurale des nanocomposite BP/PVDF**

### **II.4.1. Infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)**

Des spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été enregistrés sur des nano composites de PVDF et de BP/PVDF purs (figure 90). Les bandes dans les spectres FTIR ont été attribuées sur la base des données IR précédemment rapportées sur le PVDF [95], [284]–[286]. Le spectre FTIR du PVDF montre les principales bandes caractéristiques à 952 (oscillation du CH<sub>2</sub>), 720 (torsion et torsion squelettique), 662- 602 (groupes CF<sub>2</sub> et vibrations de bascule) et 468 cm<sup>-1</sup> (flexion CF<sub>2</sub>), qui sont spécifiques, à la présence de phase  $\alpha$  pure [300]–[302]. On peut donc en conclure que le PVDF utilisé n'est présenté que sur la phase  $\alpha$ .

La figure 90 montre les spectres FTIR des échantillons avant et après l'ajout des nano feuilles de phosphorène dans la plage de 400 à 1000 cm<sup>-1</sup>. On observe que l'ajout des nanofeuillets a une forte influence sur le spectre du PVDF. Depuis, les nanocomposites à 1% en poids de nanofeuillets de phosphore noir ne sont pas influencés et le spectre IR montre les principales bandes caractéristiques de la phase  $\alpha$  pure du PVDF. Cependant, en augmentant la teneur en nanofeuillets de phosphore noir à 2,5 et 5% en poids, le spectre FTIR des nanocomposites montre l'apparition de nouvelles bandes additionnelles, similaires à celles de la phase  $\alpha$  du PVDF, localisées à 802 et 577 cm<sup>-1</sup>. La bande d'absorbance à 802 cm<sup>-1</sup>

correspond à l'étirement de  $\text{CH}_2/\text{CF}_2$  et à  $577\text{cm}^{-1}$  à la flexion  $\text{CF}_2$  de la phase  $\beta$  du PVDF, qui sont associées à la structure  $\beta$ -polymorphe du PVDF [301]. Ces résultats confirment la présence d'un mélange de polymorphes  $\alpha$  et  $\beta$  dans des nanocomposites de PVDF contenant 2,5 et 5% en poids de phosphore noir. Les résultats obtenus indiquent qu'au-delà de 2,5% en poids de charge, la structure du PVDF passe de la phase  $\alpha$  à la phase  $\beta$ . La formation de  $\beta$ -polymorphe est attribuée à l'interaction forte et spécifique entre les nanocharges de phosphore noir et les segments  $\text{CF}_2$  du polymère (PVDF). La phase  $\beta$  polaire du PVDF est la forme la plus souhaitable en raison de sa haute permittivité.

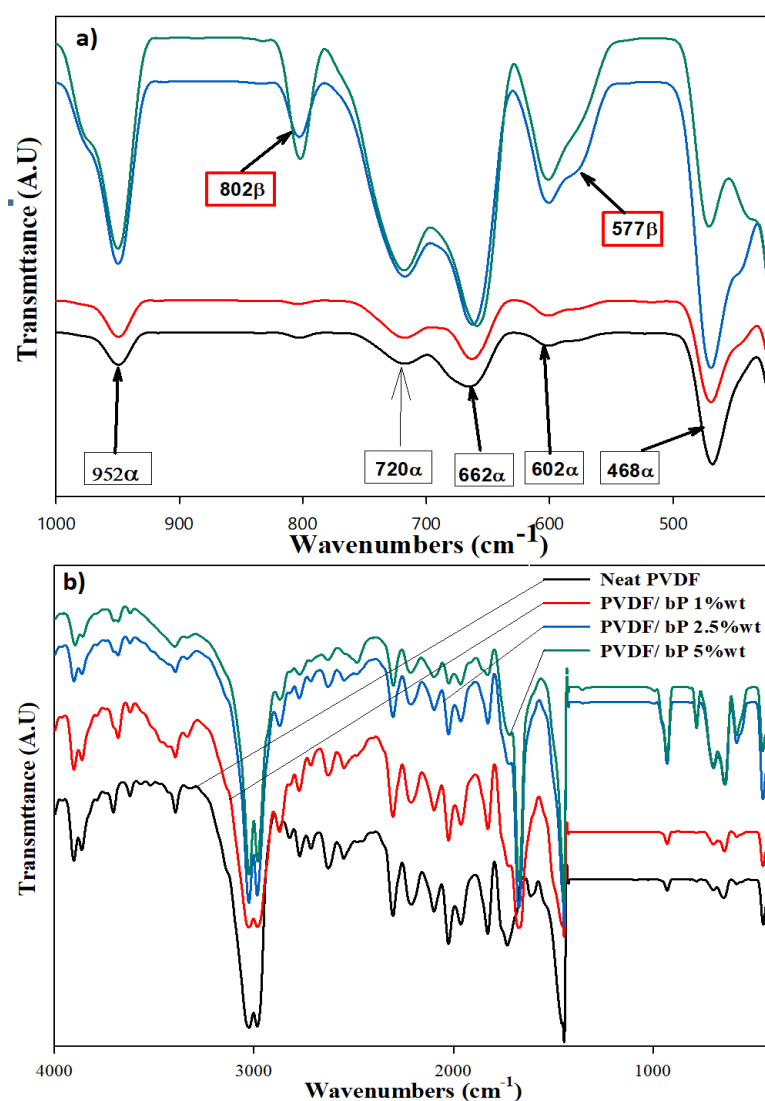


Figure 90: Spectres FTIR du PVDF et de ses nano composites

#### **II.4.2. Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour étudier la dispersion / distribution des nanocharges du phosphore noir dans la matrice de PVDF ainsi que pour étudier leur adhésion interfaciale. La figure 91 présente des images typiques au MEB (différents grossissements) de la surface de cryofracture de nanocomposite PVDF / BP à 2,5 et 5% en poids. Dans tous les cas, les nanocharges BP présentent une dispersion aléatoire dans la matrice polymère sans agglomération. Les surfaces sont relativement plates et lisses, ce qui pourrait indiquer qu'une dispersion homogène des nanocharges phosphorène dans le PVDF a été obtenue. Visuellement, l'absence de granulats à la surface des nanocomposites est également une indication d'une bonne dispersion / distribution. Ce résultat suggère que des conditions de traitement appropriées ont été utilisées pour obtenir une dispersion et une distribution homogènes et l'existence d'une bonne affinité entre les nanocharges de phosphore noir et la matrice de PVDF.

D'autre part, les images du MEB montrent que les domaines du PVDF dispersés, renforcés par des nanocharges de phosphore noir, fusionnent pour former une phase complètement continue. L'absence de vides interfaciaux (zone de décohésion) entre la matrice et les surfaces lisses des nanocharges indique que les nanocharges de PVDF et de phosphore noir sont difficiles à séparer. Ainsi, il est évident que les nanocharges ont une forte affinité pour le PVDF, indiquant une bonne adhésion interfaciale.

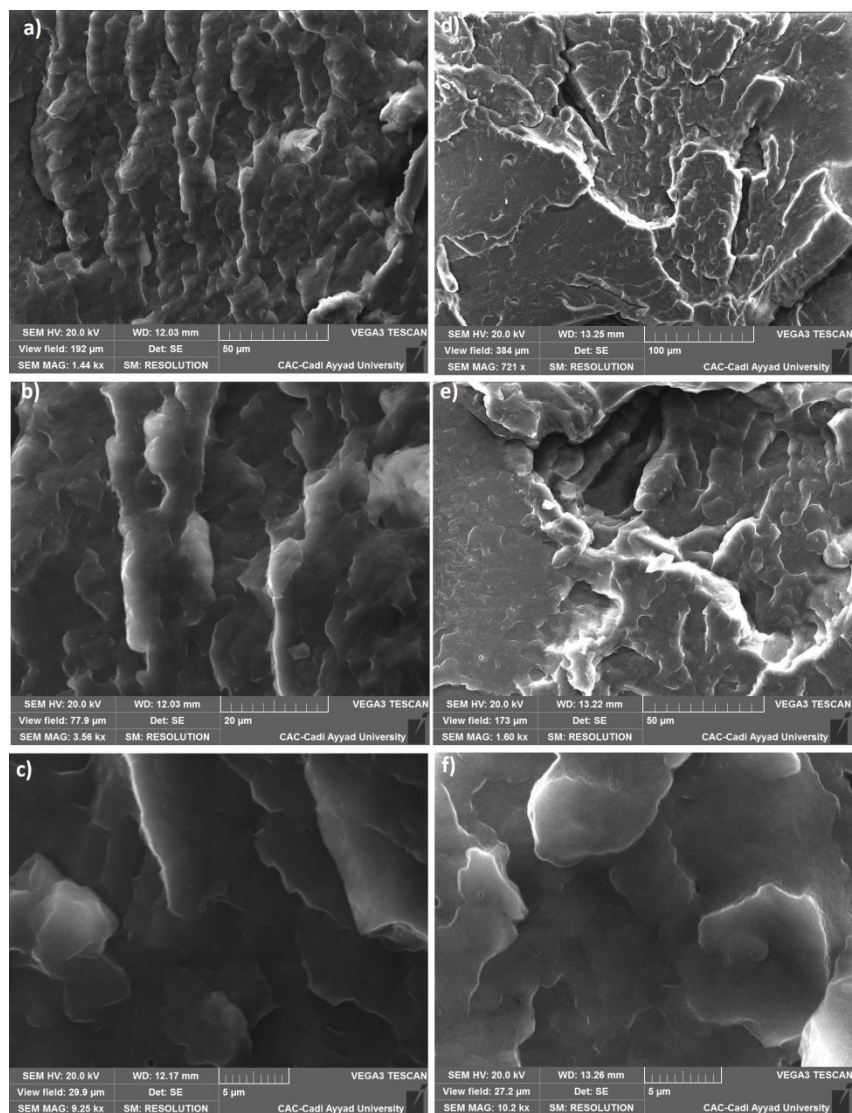


Figure 91: Images MEB du PVDF renforcé avec : a,b,c) 2.5wt.%, et d,e,f) 5wt.% du phosphore noir.

### II.4.3. Analyse thermogravimétrique (TGA)

La dégradation thermique des nanocomposites PVDF et BP / PVDF avec différentes fractions pondérales de BP (1, 2,5 et 5% en poids) a été déterminée à partir de la perte de poids au cours du chauffage. La figure 92 montre les courbes de perte de poids, de perte de poids (TGA) et de perte de poids dérivée (DTG) pour une vitesse de chauffage de 10°C/ min sous atmosphère d'azote. La stabilité thermique du PVDF augmente progressivement avec l'augmentation de la teneur en phosphorène. Dans les nanocomposites ayant une teneur en BP de 5% en poids, la température maximale de dégradation (478,5°C) est supérieure de 6°C celle d'un PVDF pur (472,5°C). La dégradation thermique du PVDF pur et de ses nanocomposites se produit en une seule étape, la température de décomposition maximale du PVDF pur étant d'environ 472,5°C. L'ajout de nanocharges de phosphore noir augmente la stabilité thermique du polymère: la dégradation maximale est passée de 472°C pour le PVDF

pur à une valeur maximale de 478,5°C pour le nanocomposite à 5% en poids phosphore noir. Par conséquent, à partir de ces résultats, l'ajout de BP dans une matrice polymère (PVDF) permet une augmentation remarquable de la stabilité thermique de la matrice polymère. L'amélioration de la résistance à la dégradation thermique peut être attribuée à la diffusion entravée des produits de décomposition volatils au sein des nanocomposites, elle aussi fortement liée à la bonne interaction entre les chaînes du phosphore noir et les chaînes macromoléculaires du polymère PVDF [303]–[306]. Cela entraîne une suppression de la mobilité des segments de polymère aux interfaces entre le PVDF et la surface des nanofeuillers, améliorant ainsi la stabilité thermique du PVDF.

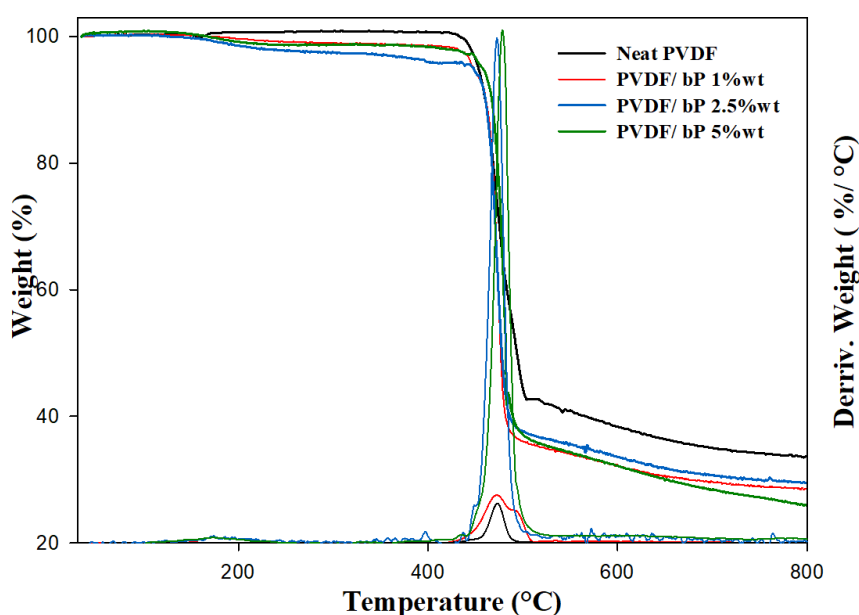


Figure 92: Courbes TGA et DTG du PVDF et de ses nanocomposites

Tableau 19: Dégradation thermique de PVDF et PVDF-BP

Echantillons	PVDF	PVDF/BP 1%wt	PVDF/BP 2.5%wt	PVDF/BP 5%wt
$T_{max}$ (°C)	472.52	473.35	473.77	478.56

#### II.4.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

À partir des courbes de fusion et de cristallisation, certains paramètres tels que  $T_m$ ,  $H_m$ ,  $T_c$  et  $X_c$  ont été extraits et présentés dans la figure 93 et le tableau 20. À partir de ces résultats, l'augmentation de la teneur en BP de 1 à 5% en poids modifie l'enthalpie de cristallisation de la matrice de PVDF. En outre, les nanocomposites remplis avec 2,5% en poids de contenu en BP donnent l'enthalpie de cristallisation maximale (66,63 J/g) par rapport au PVDF pur (49,83 J/g), tandis qu'en augmentant le contenu en BP (5% en poids),



l'enthalpie de cristallisation diminuait par rapport à la matrice de PVDF. Cette réduction est liée au degré de cristallisation et à l'effet des nanocharges dispersées qui jouent le rôle d'agent de nucléation pour la cristallisation du PVDF. Les chaînes moléculaires des polymères peuvent se cristalliser par elles-mêmes par un effet d'auto-nucléation (nucléation homogène) ou par l'introduction d'un agent de nucléation (nucléation hétérogène). Dans notre cas, l'effet de nucléation est efficace à faible concentration (1 et 2,5% en poids), mais à forte teneur (5% en poids), la quantité élevée de particules ne peut pas induire efficacement de nucléation en raison de contacts avec des nano-charges et l'espace limité pour la nucléation/croissance de cristaux. D'autre part, la température de cristallisation montre la même tendance d'enthalpie de cristallisation. La température de cristallisation montre une valeur maximale à une teneur en 2,5% en poids de BP (139,1°C) par rapport au PVDF seul (137,8°C). Une température de cristallisation plus élevée indique le lancement du processus de germination / nucléation et le matériau se cristallise plus rapidement qu'un matériau présentant une température de cristallisation inférieure. Cette température de cristallisation élevée ( $T_c$ ) peut être expliquée en considérant l'effet du BP à une teneur de 2,5% en poids accélérant le taux de cristallisation du PVDF. Les nanofeuillets en tant que nanocharge jouent un rôle dominant dans l'accélération de la cristallisation du PVDF lorsqu'il est refroidi à partir de la masse fondue, en raison d'un effet de nucléation hétérogène dans les matériaux nanocomposites.

La Figure 93 montre également que l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_m$ ) change en fonction de la teneur en BP et présente la même tendance que l'enthalpie de cristallisation ( $H_c$ ) avec un maximum à 2,5% en teneur en BP. Les résultats montrent également que  $\Delta H_m$  est plus sensible au contenu en phosphore noir exfolié. L'addition de seulement 2,5% en poids de BP a augmenté  $\Delta H_m$  jusqu'à une valeur maximale en raison de l'effet de nucléation hétérogène. En général, les chaînes moléculaires des polymères peuvent se cristalliser par elles-mêmes par effet d'auto-nucléation (homogène) ou par introduction d'un agent de nucléation (hétérogène) [307], [308]. Dans les nanocomposites, un équilibre entre la nucléation et l'effet de confinement se produit; le comportement de la chaîne polymère est dominé par l'un ou l'autre en fonction de la teneur en nanocharge. À faible teneur, la nucléation hétérogène prédomine, alors que pour une teneur plus élevée en nanocharge, le confinement des chaînes de polymère entre la nanoparticule prévaut [307], [308]. Cela indique que l'introduction de nanocharges de BP à 5% en poids a un effet négatif sur la cristallisation, probablement en raison de l'enchevêtrement de la chaîne qui modifie localement leur mobilité et leur réarrangement; c'est-à-dire une distorsion de la structure cristalline. D'autre part, lorsque la teneur en

nanofeuilles de BP sur la matrice de PVDF a été augmentée, la température de fusion ( $T_m$ ) des nanocomposites a légèrement diminué, passant de 170,8 °C pour du PVDF pur à 159,9 °C à une teneur en BP de 5% en poids. D'autre part, pour les nanocomposites à 2,5 et 5% en poids de nanofeuilles de BP, le premier pic ( $T_{m1}$ ) est attribué à la fusion de la phase  $\alpha$ , tandis que le pic ( $T_{m2}$ ) est attribué à la fusion de la phase  $\beta$ . Les résultats FTIR confirment l'apparition de la structure de la phase  $\beta$  en ajoutant 2,5 et 5% en poids de BP.

Le degré de cristallinité ( $X_c$ ) a été déterminé à partir des valeurs d'enthalpie de fusion à l'aide de l'équation suivante:

$$Xc = \Delta Hm / (1 - \alpha)\Delta Hm^0$$

où  $\Delta H_m$  est l'enthalpie de fusion des composites (J/g), la valeur d'enthalpie (enthalpie théorique) d'un PVDF cristallin à 100% pur et égale à 104,6 J/g, et  $(1 - \alpha)$  est la fraction pondérale du polymère dans les composites.

La cristallinité du PVDF ( $X_c$ ) a changé de manière significative avec la teneur en nanofeuilles de BP. La cristallinité du PVDF pur était de 41,7% et atteignait un maximum de 97,2% à 2,5% teneur de BP, tandis que la cristallinité diminuait à 89,1% à une teneur de 5% en poids de BP. La cristallinité plus élevée atteinte avec une faible teneur en charge (2,5% en poids) est liée aux nanocharges agissant en tant qu'agents de nucléation. Mais à plus haute teneur, il y a un espace limité pour la nucléation / croissance des cristaux [307], [308].

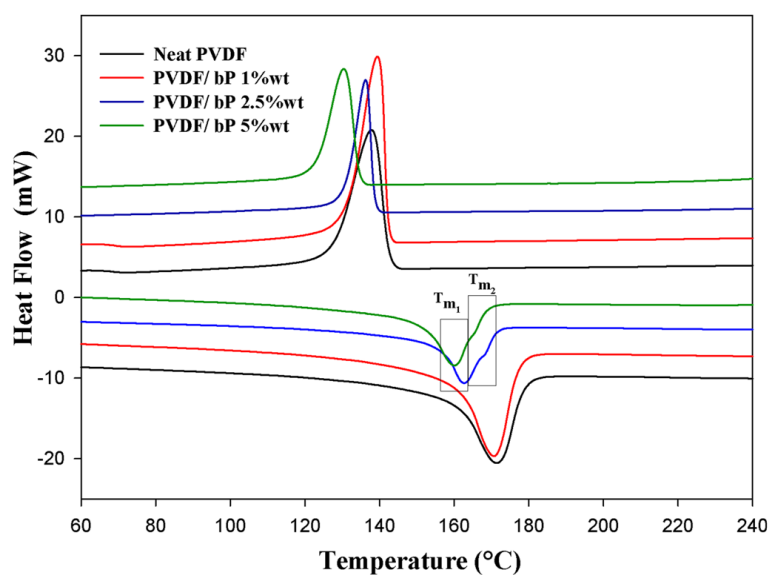


Figure 93 : Thermogrammes de cristallisation et de fusion du PVDF et de ses nanocomposites.

**Tableau 20:** Résultats d'analyse thermique du PVDF et de ses nanocomposites.

Echantillons	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tm <sub>1</sub> (°C)	Tm <sub>2</sub> (°C)	ΔHm (J/g)	Xc <sup>m</sup> (%)
<b>PVDF</b>	137.82	49.83	170.87	-	43.59	41.67
<b>PVDF/BP 1%wt</b>	138.45	52.08	170.67	-	54.39	57.78
<b>PVDF/BP 2.5%wt</b>	139.19	66.63	162.64	167.02	76.29	97.25
<b>PVDF/BP 5%wt</b>	130.48	41.43	159.95	164.38	46.63	89.16

## II.5. Propriétés électriques

La conductivité électrique est l'une des propriétés les plus recherchées dans les nanocomposites polymères. Lorsqu'elles sont utilisées comme nano-charges avec une matrice polymère isolante, les nano-charges conductrices peuvent améliorer considérablement la conductivité électrique des nanocomposites [305]. Les matériaux nanocomposites chargés présentent une augmentation non linéaire de la conductivité électrique en fonction de la concentration en nanocharge. À une certaine fraction de charge, appelée seuil de percolation, les nano-charges peuvent former un réseau conduisant à une augmentation soudaine de la conductivité électrique du nanocomposite. Différents facteurs influencent la conductivité électrique et le seuil de percolation des nanocomposites, tels que la teneur en nanocharges, le facteur de forme des nanocouches, la dispersion / distribution (agrégation), le traitement des nanocomposites et la présence de groupes fonctionnels [292], [309]–[311]

La figure 94 montre la variation de la conductivité électrique des nanocomposites de PVDF et de PVDF / BP en fonction de la teneur en BP. La conductivité électrique a été fortement augmentée de  $3,3 \text{ e}^{-14}$  à  $5 \text{ e}^{-11} \text{ S/cm}$  avec la teneur en nanocharge allant du PVDF pur à une teneur de 5% en poids de BP. Comme le montre clairement l'évolution de la conductivité présente une forme avec deux régions principales (diélectrique, entre 0 et 1% en poids de BP et conductivité entre 1 et 5% en poids). La conductivité du matériau à base de PVDF est d'environ  $2,4 \text{ e}^{-12} \text{ S / cm}$  aux stades initiaux, ce qui est cohérent avec la magnitude d'un isolant. Une forte augmentation, appelée transition de percolation, apparaît lorsque la teneur en nanocharge atteint un seuil critique, le seuil de percolation (entre 1 et 5% en poids). Le résultat obtenu peut être expliqué comme suit: au seuil de la concentration de percolation, un groupe infini de nanocharges est formé dans une matrice polymère. Ce groupe se propage dans l'échantillon et représente un chemin conducteur pour le mouvement des électrons provenant de la nanocharge dans l'échantillon. Avec un léger changement de la teneur en nanofeuilles, le composite change radicalement sa conductivité électrique et devient

conducteur. Le seuil de percolation observé est attribué à la grande surface spécifique du BP, à son allongement élevé et à sa dispersion uniforme dans la phase de PVDF. Ainsi, l'avantage d'utiliser des nanofeuilles de BP dans la matrice polymère était d'améliorer la conductivité du polymère avec une faible teneur en nanofeuilles.

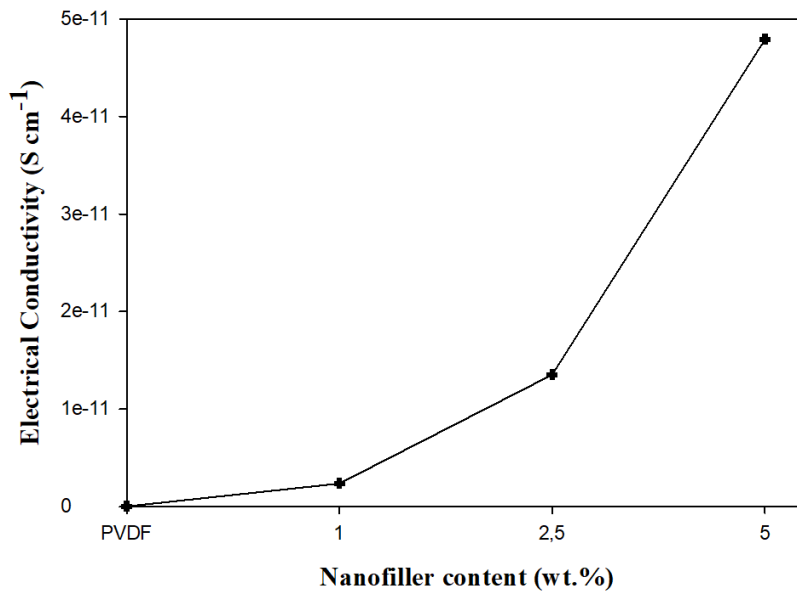


Figure 94 : Conductivité électrique du PVDF et de ses nanocomposite.

## II.6. Propriétés mécaniques

Les propriétés physiques supérieures du BP, telles que: Le ratio des dimensions, le module d'élasticité et la résistance à la rupture, devraient avoir un impact significatif sur les propriétés mécaniques des nanocomposites polymères. Morenomoreno et al. [312] montrent que le module d'élasticité et la résistance à la rupture des nanofeuilles de BP étaient respectivement de  $46 \pm 10$  GPa et de  $2,1 \pm 1$  GPa. Le module de Young dans le plan de la couche unique de BP était de 41,3 GPa dans la direction perpendiculaire au pucker et de 106,4 GPa dans la direction parallèle, et les déformations idéales étaient de 0,48 et 0,11 dans les directions perpendiculaire et parallèle. Semblable à d'autres nanocomposites, en particulier des nanocomposites de graphène, l'ampleur de l'amélioration est liée à de nombreux facteurs tels que la concentration en phase des nano-charges, la répartition dans la matrice hôte, le collage à l'interface et le rapport de longueur des nano-charges à la matrice polymère sont les points clés de la réalisation. D'autre part, les propriétés mécaniques sont fortement liées aux caractéristiques de cristallisation du matériau polymère semi-cristallin et à la variation de la température de cristallisation sous l'effet de l'addition de nanocharges. L'aspect le plus important de ces nanocomposites est que toutes les améliorations de propriétés sont obtenues

avec une charge très faible dans la matrice polymère. Effectuer un essai de traction sur des composites en faisant varier la teneur en nanocharges est un moyen d'étudier l'effet de ces paramètres sur le comportement mécanique des structures. Les résultats du test servent à mesurer le module de Young, la résistance à la traction et la déformation des nanocomposites à différentes teneurs en BP (1, 2,5 et 5% en poids). En conséquence, l'effet de la teneur en nano feuilles dépend de la quantité incorporée et de la taille de la nano feuilles, car ils pourraient influencer le mode de dispersion / distribution et leurs interactions au sein de la matrice polymère [313], [314].

Ainsi, la dépendance de la teneur en nanofeuilles de BP sur le module de Young a été étudiée. La figure 95.a montre que le module de Young de nanocomposites a augmenté avec l'incorporation de nanocharges de BP pour atteindre une valeur maximale de 2,5 wt.% de teneur en BP. Les valeurs sont augmentées de 1,46 GPa pour le PVDF pur à 2,29 GPa pour les nanocomposites à 2,5 wt. %, ce qui correspond à un gain de 56,8%. Alors que, en augmentant la teneur en BP au-delà de 2,5% en poids, le module des jeunes a diminué pour atteindre une valeur minimale de 5% en poids (1,55 GPa). L'amélioration montrée sur s'expliquait par la nature rigide des nano-charges. L'ajout de BP entraîne une augmentation spectaculaire de la rigidité des nanocomposites. L'amélioration du module de Young peut être attribuée à un rapport de forme élevé et à des caractéristiques mécaniques intrinsèques élevées des nanocharges de BP, ainsi qu'à la bonne homogénéité de la dispersion / répartition de BP dans la matrice polymère, nécessaires pour améliorer le transfert de contrainte interfaciale de la matrice polymère aux nanocharges de phosphore noir individuelles, augmentant ainsi la rigidité nanocomposite. Cependant, à forte teneur (5% en poids), et en relation avec l'étude calorimétrie différentielle à balayage, les nanocharges limitent l'espace pour la nucléation / croissance des cristaux (distorsion de la structure cristalline), ce qui modifie localement leur mobilité. et le réarrangement qui est considéré comme une faute et affaiblit le module de Young.

La figure 95.b illustre la résistance à la traction de nanocomposites en fonction de la teneur en nanofeuilles de BP. L'incorporation de BP donne une stabilité contre le PVDF pur (51,9 MPa). Lorsque la teneur en nanocharges atteignait 5% en poids, la résistance à la traction diminuait à une valeur inférieure (46,79 MPa) et le matériau devenait de plus en plus fragile. Une stabilité limitée de la résistance à la traction est obtenue, avec une teneur maximale en nanocharges à 2,5% en poids. Cependant, à des teneurs plus élevées en charges (supérieures à 5% en poids), il se forme une agglomération et le matériau présente une

résistance à la traction inférieure. Cette diminution de la résistance à la traction est due à la faible adhésion interfaciale entre la charge nanométrique et la matrice sous contrainte liée à l'augmentation du contenu en charge nanométrique, cette décohésion augmentant avec la charge nanométrique, conduisant également à une rupture prématurée des échantillons présentée [59,61]. D'autre part, les valeurs de résistance à la traction des nanocomposites de PVDF diminuent en raison de la destruction de la structure semi-cristalline du PVDF par l'incorporation de BP, ce qui est confirmé par l'analyse par DSC (section).

Pour étudier le comportement ductile des nanocomposites, la contrainte sur les courbes de rendement est reportée à la figure 95.c. On peut constater que les taches au rendement augmentent linéairement avec la teneur en BP, pour atteindre une valeur maximale de 5% en poids. Les résultats montrent une augmentation de 59,8% entre le PVDF pur et le nanocomposite à 5% en poids de BP. Les résultats montrent qu'en augmentant les nanocharges de BP dans la matrice de PVDF, le matériau devient plus ductile. Ce gain de ductilité est le résultat d'une énergie plastique plus élevée dans les nanocomposites en raison de l'ajout des nanofeuilles de BP en raison de leurs propriétés de lubrification, conduisant à une déformation plastique croissante de la matrice de polymère PVDF pure.

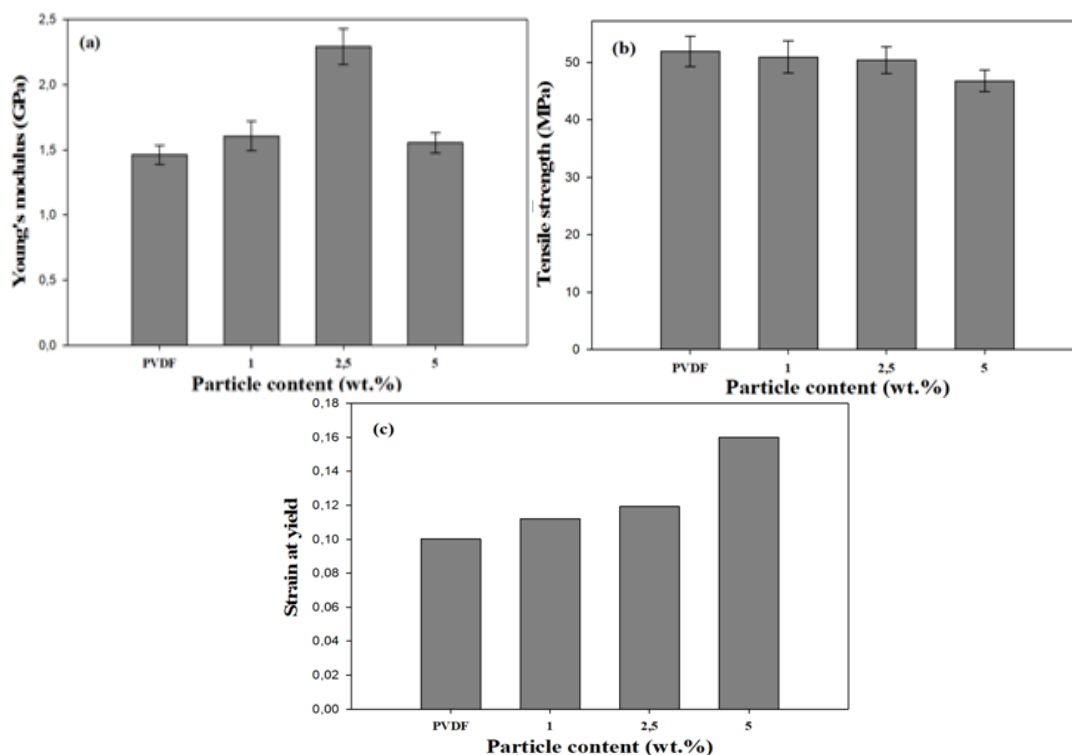


Figure 95: Résultats de traction en fonction de la teneur en BP : (a) module de Young (b) résistance à la traction (c) contrainte à la limite d'élasticité

## II.7. Conclusion

Dans ce travail, les propriétés morphologiques, thermiques, mécaniques, rhéologiques et électriques de nanocomposites à base de polyfluorure de vinylidène (PVDF) remplies de nanofeuilles de phosphore noir (BP) à différentes teneurs en charge (1, 2 et 5% en poids) . Les résultats de XRD et FTIR ont confirmé que la qualité structurale des nanofeuilles au phosphore noir (BP) était élevée. Les FTIR des nanocomposites confirment la présence d'un mélange de polymorphes  $\alpha$  et  $\beta$  dans des nanocomposites de PVDF contenant 2,5 et 5% en poids du phosphore noir. Les résultats en traction ont montré que le phosphore noir exfolié était efficace pour améliorer la rigidité, le module de Young de nano-composites atteignant une valeur maximale de 2,5% en poids, ce qui correspond à un gain de 56,8%. La même conclusion a été obtenue pour la thermostabilité, les résultats montrent qu'une température maximale de dégradation est enregistrée pour les nanocomposites à une teneur de 5% en poids de phosphore noir exfolié (6°C de plus que celle du PVDF pur). Les nanofeuilles de phosphore noir en tant que nanocharges, présentent des bonnes propriétés mécaniques, des propriétés électriques supérieures et une bonne stabilité thermique, est un matériau potentiel utilisant des additifs pour lubrifiants ou des matériaux de remplissage composites. Toutes les propriétés mentionnées ci-dessus rendent BP très attrayant pour la réalisation d'un nanocomposite aux propriétés améliorées. Enfin, pour la gamme de conditions étudiées, 2,5% en poids se sont révélés être la teneur optimale pour les nanoparticules, ce qui représente un bon équilibre entre résistance, ductilité et rigidité dans les conditions testées.

## Conclusion et perspectives

En raison de la combinaison polyvalente de propriétés attrayantes, le phosphorène a été largement exploité pour des applications potentielles dans les domaines de l'électronique, de l'optoélectronique, de la catalyse ainsi que du stockage et de la conversion d'énergie comme on a montré dans la thèse. Nous avons examiné l'état actuel des recherches sur ce matériau intéressant tout en ajoutant des voies expérimentales pour l'optimisation de synthèse de phosphore noir, de l'exfoliation du phosphore noir et la synthèse du phosphorène. En plus de ses propriétés intrinsèques équilibrées sous tous ses aspects, le phosphorène a largement réussi à combler l'écart entre le graphène et les chalcogénures métalliques 2D. La bande interdite directe naturelle ajustable, la grande résistance mécanique, la conductivité thermique élevée et la mobilité des porteurs de charges sont des caractéristiques typiques mises en évidence dans thèse. Il est à noter que la nature anisotrope des propriétés intrinsèques rend le phosphorène distinct des autres matériaux 2D.

De nos jours, des progrès rapides du phosphorène ont été observés dans diverses applications énergétiques et catalytiques. Dans cette thèse, on a utilisé le phosphore noir exfolié comme anode pour les batteries Li-ion (Na-ion), des valeurs de capacité spécifique remarquablement élevées ont observées, en raison de la formation d'un alliage  $\text{Li}_3\text{P}$  ( $\text{Na}_3\text{P}$ ). Les hétéro structures phosphorène-nanotubes de carbon pourraient résoudre le problème de la dilatation volumique élevée pendant la lithiation ou la sodiation. D'autres améliorations de cette méthode de nanostructuration par « spraydryer » peuvent être mises en valeur pour améliorer la capacité spécifique durant le cyclage. Ces améliorations peuvent concerner le solvant d'exfoliation dans le but d'arriver à une surface spécifique élevée, le temps et la puissance de sonification...etc. La structuration par atomisation « ou spraydryer » peut être utilisé sous vide pour éviter toute oxydation du phosphorène dans le cyclone. On aussi utilisé le phosphore noir exfolié comme nanocharge dans une matrice PVDF dans le but d'améliorer les propriétés morphologiques, thermiques, mécaniques, rhéologiques et électriques. Les analyses structurales du composite ont montré une bonne adhésion au niveau de surface de la matrice et des nanocharges. D'autres voies de recherches peuvent être prometteuses en utilisant le phosphorène ou un hybride à base de phosphore noir exfolié dans d'autres matrices polymères.

Globalement, les premiers efforts de recherche sur le phosphorène se sont révélés utiles à divers égards. Néanmoins, il reste encore beaucoup de travaux de recherche imprévisibles pour l'application pratique fiable de ce nouveau matériau. De nombreuses



propriétés intéressantes du phosphorène reposent encore sur des calculs théoriques. En termes de synthèse, le contrôle exact du nombre de couches de phosphorène constitue un obstacle majeur. Il n'existe pas de méthode d'exfoliation monocouche reproductible semblable à l'exfoliation assistée par intercalation au lithium de chalcogénures métalliques monocouches 2D. Une étude systématique sur le mécanisme de dégradation du phosphorène est une tâche urgente pour la fabrication fiable de dispositifs à base de phosphorène.

Il convient de noter que, pendant une période relativement courte, des recherches actives ont déjà montré le potentiel de la modification chimique et de la formation d'hétérostructures pour l'application pratique du phosphorène. Les hétérostructures de graphène et de divers matériaux 2D ont suscité un intérêt considérable au cours des dernières années en raison de la possibilité de renforcer et de modifier les propriétés intrinsèques des matériaux 2D. Quelques recherches pionnières sur les hétérostructures à base de phosphorène sont également très prometteuses, notamment en ce qui concerne la stabilité ambiante et les caractéristiques électrochimiques, qui sont sans aucun doute la priorité numéro un dans les applications d'énergie et de catalyse. En général, le dopage par l'hétéro-atome de matériaux 2D s'est avéré une stratégie fructueuse, en particulier pour les applications électrocatalytiques, tout en renforçant les activités catalytiques des réactions HER, OER et ORR. De même, pour le phosphorène, le calcul théorique du dopage par hétéroatome suggère une augmentation considérable de l'activité chimique. Néanmoins, aucun travail expérimental notable n'a été signalé à ce jour et nécessite donc davantage d'attention de la part des chercheurs pour orienter leurs recherches. De toute évidence, diverses percées technologiques et fondamentales seraient possibles dans un proche avenir pour les matériels et dispositifs haute performance à base de phosphorène.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y. S. Kang, "Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 35, no. 1, pp. 52–71, Feb. 2010.
- [2] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai, "Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes," *Nature*, vol. 458, no. 7240, pp. 877–880, Apr. 2009.
- [3] D. Pacilé, J. C. Meyer, Ç. Ö. Girit, and A. Zettl, "The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 13, p. 133107, Mar. 2008.
- [4] M. H. Khan *et al.*, "Erratum: Synthesis of Large and Few Atomic Layers of Hexagonal Boron Nitride on Melted Copper," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 9547, Aug. 2015.
- [5] C. R. Dean *et al.*, "Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 10, pp. 722–726, Oct. 2010.
- [6] W.-Q. Han, "Anisotropic Hexagonal Boron Nitride Nanomaterials: Synthesis and Applications," in *Nanotechnologies for the Life Sciences*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [7] J. Dagar *et al.*, "Application of 2D-MoO<sub>3</sub> nano-flakes in organic light emitting diodes: effect of semiconductor to metal transition with irradiation," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 11, pp. 8397–8403, 2015.
- [8] J. Sone, T. Yamagami, Y. Aoki, K. Nakatsuji, and H. Hirayama, "Epitaxial growth of silicene on ultra-thin Ag(111) films," *New J. Phys.*, vol. 16, no. 9, p. 95004, Sep. 2014.
- [9] H. Okamoto, Y. Sugiyama, and H. Nakano, "Synthesis and Modification of Silicon Nanosheets and Other Silicon Nanomaterials," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 17, no. 36, pp. 9864–9887, Aug. 2011.
- [10] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura, "Experimental Evidence for Epitaxial Silicene on Diboride Thin Films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 24, p. 245501, Jun. 2012.
- [11] L. Tao *et al.*, "Silicene field-effect transistors operating at room temperature," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 3, pp. 227–231, Mar. 2015.
- [12] S. Balendhran, S. Walia, H. Nili, S. Sriram, and M. Bhaskaran, "Elemental Analogues of Graphene: Silicene, Germanene, Stanene, and Phosphorene," *Small*, vol. 11, no. 6, pp. 640–652, Feb. 2015.
- [13] X. Li and H. Zhu, "Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: Properties, preparation, and applications," *J. Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 33–44, Mar. 2015.
- [14] A. L. Elías *et al.*, "Controlled Synthesis and Transfer of Large-Area WS<sub>2</sub> Sheets: From Single Layer to Few Layers," *ACS Nano*, vol. 7, no. 6, pp. 5235–5242, Jun. 2013.
- [15] C. Lan, C. Li, Y. Yin, and Y. Liu, "Large-area synthesis of monolayer WS<sub>2</sub> and its ambient-sensitive photo-detecting performance.," *Nanoscale*, vol. 7, no. 14, pp. 5974–80, Apr. 2015.
- [16] J.-K. Huang *et al.*, "Large-Area Aiming Synthesis of WSe<sub>2</sub> Monolayers," Apr. 2013.
- [17] X. Yu, M. S. Prévot, N. Guijarro, and K. Sivula, "Self-assembled 2D WSe<sub>2</sub> thin films for photoelectrochemical hydrogen production," *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, p. 7596, Dec. 2015.
- [18] H. Fang, S. Chuang, T. C. Chang, K. Takei, T. Takahashi, and A. Javey, "High-performance single layered WSe<sub>2</sub> p-FETs with chemically doped contacts.," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 7, pp. 3788–92, Jul. 2012.

- [19] M. E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, and G. Le Lay, "Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene," *New J. Phys.*, vol. 16, no. 9, p. 95002, Sep. 2014.
- [20] P. Taheri *et al.*, "Growth mechanism of largescale MoS<sub>2</sub> monolayer by sulfurization of MoO<sub>3</sub> film," *Mater. Res. Express*, vol. 3, no. 7, p. 75009, Jul. 2016.
- [21] W. Zhu, S. Park, M. N. Yogeesh, and D. Akinwande, "Advancements in 2D flexible nanoelectronics: from material perspectives to RF applications," *Flex. Print. Electron.*, vol. 2, no. 4, p. 43001, Dec. 2017.
- [22] D. A. Ospina, C. A. Duque, J. D. Correa, and E. S. Morell, "Twisted bilayer blue phosphorene: A direct band gap semiconductor," Jul. 2016.
- [23] Y. Xue, Q. Zhang, T. Zhang, and L. Fu, "Black Phosphorus: Properties, Synthesis, and Applications in Energy Conversion and Storage," *ChemNanoMat*, vol. 3, no. 6, pp. 352–361, 2017.
- [24] Z. Zhang, X. Xin, Q. Yan, Q. Li, Y. Yang, and T.-L. Ren, "Two-step heating synthesis of sub-3 millimeter-sized orthorhombic black phosphorus single crystal by chemical vapor transport reaction method," *Sci. China Mater.*, vol. 59, no. 2, pp. 122–134, 2016.
- [25] M. Buscema, D. J. Groenendijk, S. I. Blanter, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, and A. Castellanos-Gomez, "Fast and broadband photoresponse of few-layer black phosphorus field-effect transistors.," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 6, pp. 3347–52, Jun. 2014.
- [26] J. Kang *et al.*, "Solvent Exfoliation of Electronic-Grade, Two-Dimensional Black Phosphorus," *ACS Nano*, vol. 9, no. 4, pp. 3596–3604, Apr. 2015.
- [27] J. R. Brent, N. Savjani, E. A. Lewis, S. J. Haigh, D. J. Lewis, and P. O'Brien, "Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus.," *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 50, no. 87, pp. 13338–41, Nov. 2014.
- [28] D. Akinwande, N. Petrone, and J. Hone, "Two-dimensional flexible nanoelectronics," *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 5678, Dec. 2014.
- [29] X. Yang *et al.*, "Controlled synthesis of high-quality crystals of monolayer MoS<sub>2</sub> for nanoelectronic device application," *Sci. China Mater.*, vol. 59, no. 3, pp. 182–190, Mar. 2016.
- [30] K. P. S. S. Hembram *et al.*, "Unraveling the Atomistic Sodiation Mechanism of Black Phosphorus for Sodium Ion Batteries by First-Principles Calculations," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 27, pp. 15041–15046, 2015.
- [31] S. Zhao, W. Kang, and J. Xue, "The potential application of phosphorene as an anode material in Li-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 44, pp. 19046–19052, Sep. 2014.
- [32] Y. Zhang *et al.*, "2D Black Phosphorus for Energy Storage and Thermoelectric Applications," *Small*, vol. 13, no. 28, pp. 1–20, 2017.
- [33] L. Kou, C. Chen, and S. C. Smith, "Phosphorene: Fabrication, Properties, and Applications," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 14, pp. 2794–2805, 2015.
- [34] A. J. Mannix *et al.*, "Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs," *Science (80-. )*, vol. 350, no. 6267, pp. 1513–1516, Dec. 2015.
- [35] Y. Xu *et al.*, "Large-Gap Quantum Spin Hall Insulators in Tin Films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, no. 13, p. 136804, Sep. 2013.
- [36] F. Zhu *et al.*, "Epitaxial growth of two-dimensional stanene," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 10, pp. 1020–1025, Oct. 2015.

- [37] J. Wang, "Nanoparticules à base d'oxyde de titane par pyrolyse laser : synthèse, propriétés et application au photovoltaïque," Oct. 2014.
- [38] R. Valiev, R. Islamgaliev, and I. Alexandrov, "Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 2, pp. 103–189, Mar. 2000.
- [39] X. Sauvage, A. Chbihi, and X. Quelenec, "Severe plastic deformation and phase transformations," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 240, no. 1, p. 12003, Jul. 2010.
- [40] G. Wilde, "Nanostructures and nanocrystalline composite materials—synthesis, stability and phase transformations," *Surf. Interface Anal.*, vol. 38, no. 6, pp. 1047–1062, Jun. 2006.
- [41] G. P. Dinda, H. Rösner, and G. Wilde, "Synthesis of bulk nanostructured Ni, Ti and Zr by repeated cold-rolling," *Scr. Mater.*, vol. 52, no. 7, pp. 577–582, Apr. 2005.
- [42] O. V. Mishin, V. Y. Gertsman, R. Z. Valiev, and G. Gottstein, "Grain boundary distribution and texture in ultrafine-grained copper produced by severe plastic deformation," *Scr. Mater.*, vol. 35, no. 7, pp. 873–878, Oct. 1996.
- [43] J. Z. Zhang, *Self-assembled nanostructures*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [44] W. (William) Gelbart, A. Ben-Shaul, and D. (Didier) Roux, *Micelles, membranes, microemulsions, and monolayers*. Springer-Verlag, 1994.
- [45] Y. Chen and J. Zhang, "Chemical Vapor Deposition Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes with Controlled Structures for Nanodevice Applications," *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 8, pp. 2273–2281, Aug. 2014.
- [46] X. Chen, L. Zhang, and S. Chen, "Large area CVD growth of graphene," *Synth. Met.*, vol. 210, pp. 95–108, Dec. 2015.
- [47] D. P. Yu *et al.*, "Synthesis of nano-scale silicon wires by excimer laser ablation at high temperature," *Solid State Commun.*, vol. 105, no. 6, pp. 403–407, Feb. 1998.
- [48] H. Z. Zhang, D. P. Yu, Y. Ding, Z. G. Bai, Q. L. Hang, and S. Q. Feng, "Dependence of the silicon nanowire diameter on ambient pressure," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 23, p. 3396, Dec. 1998.
- [49] N. Katada and M. Niwa, "Germanium oxide mono-atomic layer prepared by chemical vapor deposition method on  $\gamma$ -alumina : the structure and acidic property," vol. 32, pp. 131–132, 1995.
- [50] N. H. Kim, H. W. Kim, C. Seoul, and C. Lee, "Amorphous gallium oxide nanowires synthesized by metalorganic chemical vapor deposition," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 111, no. 2–3, pp. 131–134, 2004.
- [51] A. Dutta and S. Basu, "Modified CVD growth and characterization of ZnO thin films," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 34, no. 1, pp. 41–45, 1993.
- [52] S. Faÿ and A. Shah, "Zinc Oxide Grown by CVD Process as Transparent Contact for Thin Film Solar Cell Applications," Springer, Berlin, Heidelberg, 2008, pp. 235–302.
- [53] † Pai-Chun Chang *et al.*, "ZnO Nanowires Synthesized by Vapor Trapping CVD Method," 2004.
- [54] K. S. Suslick, "Sonochemistry," *Science (80-. )*, vol. 247, no. 4949, pp. 1439–1445, Mar. 1990.
- [55] T. J. Mason and J. P. Lorimer, *Applied sonochemistry : the uses of power ultrasound in chemistry and processing*. Wiley-VCH, 2002.
- [56] C. Backes *et al.*, "Edge and confinement effects allow in situ measurement of size and thickness of liquid-exfoliated nanosheets," *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 4576, Aug. 2014.
- [57] J. N. Coleman *et al.*, "Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of

- Layered Materials," *Science (80-. )*, vol. 331, no. 6017, pp. 568–571, Feb. 2011.
- [58] T. B. Rauchfuss, "Phosphorus: An Outline of Its Chemistry, Biochemistry and Technology, Fifth Edition, Studies in Inorganic Chemistry, #20 By D. E. C. Corbridge (University of Leeds). Elsevier: Amsterdam. 1995. 1220 pp. \$514.75. ISBN 0-444-89307-5," 1996.
- [59] D. E. C. Corbridge, "Phosphorus Chemistry, Biochemistry and Technology." , 2013.
- [60] P. W. Bridgman, "TWO NEW MODIFICATIONS OF PHOSPHORUS.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1344–1363, Jul. 1914.
- [61] P. W. Bridgman, "FURTHER NOTE ON BLACK PHOSPHORUS.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, no. 3, pp. 609–612, Mar. 1916.
- [62] R. B. Jacobs, "Phosphorus at High Temperatures and Pressures," *J. Chem. Phys.*, vol. 5, no. 12, pp. 945–953, Dec. 1937.
- [63] R. W. Keyes, "The Electrical Properties of Black Phosphorus," *Phys. Rev.*, vol. 92, no. 3, pp. 580–584, Nov. 1953.
- [64] J. Wittig and B. T. Matthias, "Superconducting Phosphorus," *Science (80-. )*, vol. 160, no. 3831, pp. 994–995, May 1968.
- [65] M. Rajagopalan, M. Alouani, and N. E. Christensen, "Calculation of band structure and superconductivity in the simple cubic phase of phosphorus," *J. Low Temp. Phys.*, vol. 75, no. 1–2, pp. 1–13, Apr. 1989.
- [66] K. T. Chan, B. D. Malone, and M. L. Cohen, "Pressure dependence of superconductivity in simple cubic phosphorus," *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 6, p. 64517, Aug. 2013.
- [67] M. Karuzawa, M. Ishizuka, and S. Endo, "The pressure effect on the superconducting transition temperature of black phosphorus," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 44, pp. 10759–10762, Nov. 2002.
- [68] H. Kawamura, I. Shirotni, and K. Tachikawa, "Anomalous superconductivity and pressure induced phase transitions in black phosphorus," *Solid State Commun.*, vol. 54, no. 9, pp. 775–778, Jun. 1985.
- [69] M. Baba, F. Izumida, Y. Takeda, and A. Morita, "Preparation of Black Phosphorus Single Crystals by a Completely Closed Bismuth-Flux Method and Their Crystal Morphology," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. Part 1, No. 6, pp. 1019–1022, Jun. 1989.
- [70] P. Schmidt, M. Binnewies, R. Glaum, and M. Schmidt, "Chemical Vapor Transport Reactions–Methods, Materials, Modeling," in *Advanced Topics on Crystal Growth*, InTech, 2013.
- [71] M. Schöneich, M. P. Schmidt, and P. Schmidt, "Chemical Vapour Transport of Bismuth and Antimony Chalcogenides M<sub>2</sub>Q<sub>3</sub> (M = Sb, Bi, Q = Se, Te)," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 636, no. 9–10, pp. 1810–1816, Sep. 2010.
- [72] J. C. Jamieson, "Crystal Structures Adopted by Black Phosphorus at High Pressures," *Science (80-. )*, vol. 139, no. 3561, pp. 1291–1292, Mar. 1963.
- [73] I. Shirotni, "Growth of Large Single Crystals of Black Phosphorus at High Pressures and Temperatures, and its Electrical Properties," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 86, no. 1, pp. 203–211, May 1982.
- [74] W. Li *et al.*, "Amorphous Red Phosphorus Embedded in Highly Ordered Mesoporous Carbon with Superior Lithium and Sodium Storage Capacity," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 3, pp. 1546–1553, 2016.
- [75] T. N. Bao, O. Tegus, Hasichaolu, J. Ning, and Narengerile, "Preparation of Black Phosphorus by the Mechanical Ball Milling Method and its Characterization," *Solid State Phenom.*, vol. 271, pp. 18–22, Jan. 2018.

- [76] S. Lange, P. Schmidt, and T. Nilges, "Au<sub>3</sub>SnP<sub>7</sub>@black phosphorus: an easy access to black phosphorus," *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 10, pp. 4028–35, May 2007.
- [77] M. Köpf *et al.*, "Access and in situ growth of phosphorene-precursor black phosphorus," *J. Cryst. Growth*, vol. 405, pp. 6–10, 2014.
- [78] S. Lange, P. Schmidt, and T. Nilges, "Au<sub>3</sub>SnP<sub>7</sub>@Black Phosphorus: An Easy Access to Black Phosphorus," *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 10, pp. 4028–4035, 2007.
- [79] T. Nilges, M. Kersting, and T. Pfeifer, "A fast low-pressure transport route to large black phosphorus single crystals," *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 8, pp. 1707–1711, Aug. 2008.
- [80] M. Zhao *et al.*, "Understanding the growth of black phosphorus crystals," *CrystEngComm*, vol. 18, no. 40, pp. 7737–7744, Oct. 2016.
- [81] G. Sansone, L. Maschio, D. Usvyat, M. Schütz, and A. Karttunen, "Toward an Accurate Estimate of the Exfoliation Energy of Black Phosphorus: A Periodic Quantum Chemical Approach," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 131–136, Jan. 2016.
- [82] L. Shulenburg, A. D. Baczewski, Z. Zhu, J. Guan, and D. Tománek, "The Nature of the Interlayer Interaction in Bulk and Few-Layer Phosphorus," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 12, pp. 8170–8175, Dec. 2015.
- [83] F. Xu *et al.*, "Scalable shear-exfoliation of high-quality phosphorene nanoflakes with reliable electrochemical cycleability in nano batteries," *2D Mater.*, vol. 3, no. 2, p. 25005, Mar. 2016.
- [84] V. Eswaraiyah, Q. Zeng, Y. Long, and Z. Liu, "Black Phosphorus Nanosheets: Synthesis, Characterization and Applications," *Small*, vol. 12, no. 26, pp. 3480–3502, Jul. 2016.
- [85] E. A. Lewis, J. R. Brent, B. Derby, S. J. Haigh, and D. J. Lewis, "Solution processing of two-dimensional black phosphorus," *Chem. Commun.*, vol. 53, no. 9, pp. 1445–1458, 2017.
- [86] L. Niu, J. N. Coleman, H. Zhang, H. Shin, M. Chhowalla, and Z. Zheng, "Production of Two-Dimensional Nanomaterials via Liquid-Based Direct Exfoliation," *Small*, vol. 12, no. 3, pp. 272–293, Jan. 2016.
- [87] C. Huo, Z. Yan, X. Song, and H. Zeng, "2D materials via liquid exfoliation: a review on fabrication and applications," *Sci. Bull.*, vol. 60, no. 23, pp. 1994–2008, Dec. 2015.
- [88] A. Favron *et al.*, "Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 8, pp. 826–832, 2015.
- [89] K. R. Paton *et al.*, "Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 6, pp. 624–630, Jun. 2014.
- [90] J. R. Brent, N. Savjani, E. A. Lewis, S. J. Haigh, D. J. Lewis, and P. O'Brien, "Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 87, pp. 13338–13341, 2014.
- [91] P. Yasaei *et al.*, "High-quality black phosphorus atomic layers by liquid-phase exfoliation," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 11, pp. 1887–92, Mar. 2015.
- [92] P. Yasaei *et al.*, "Stable and Selective Humidity Sensing Using Stacked Black Phosphorus Flakes," *ACS Nano*, vol. 9, no. 10, pp. 9898–9905, Oct. 2015.
- [93] A. H. Woomer, T. W. Farnsworth, J. Hu, R. A. Wells, C. L. Donley, and S. C. Warren, "Phosphorene: Synthesis, Scale-Up, and Quantitative Optical Spectroscopy," *ACS Nano*, vol. 9, no. 9, pp. 8869–8884, 2015.
- [94] H. Mu *et al.*, "Black Phosphorus-Polymer Composites for Pulsed Lasers," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 3, no. 10, pp. 1447–1453, Oct. 2015.

- [95] D. Hanlon *et al.*, "Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics," *Nat. Commun.*, vol. 6, 2015.
- [96] J. Sun *et al.*, "A phosphorene-graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 11, pp. 980–985, 2015.
- [97] H. Wang *et al.*, "Ultrathin Black Phosphorus Nanosheets for Efficient Singlet Oxygen Generation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 35, pp. 11376–11382, Sep. 2015.
- [98] L. Chen *et al.*, "Scalable Clean Exfoliation of High-Quality Few-Layer Black Phosphorus for a Flexible Lithium Ion Battery," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 3, pp. 510–517, Jan. 2016.
- [99] J. Kang *et al.*, "Stable aqueous dispersions of optically and electronically active phosphorene," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 113, no. 42, pp. 11688–11693, Oct. 2016.
- [100] Z. Guo *et al.*, "From Black Phosphorus to Phosphorene: Basic Solvent Exfoliation, Evolution of Raman Scattering, and Applications to Ultrafast Photonics," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 45, pp. 6996–7002, 2015.
- [101] W. Zhao, Z. Xue, J. Wang, J. Jiang, X. Zhao, and T. Mu, "Large-Scale, Highly Efficient, and Green Liquid-Exfoliation of Black Phosphorus in Ionic Liquids," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 50, pp. 27608–27612, 2015.
- [102] Z. Sun *et al.*, "Ultrasmall Black Phosphorus Quantum Dots: Synthesis and Use as Photothermal Agents," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 54, no. 39, pp. 11526–11530, Sep. 2015.
- [103] Z. Sofer, D. Bouša, J. Luxa, V. Mazanek, and M. Pumera, "Few-layer black phosphorus nanoparticles," *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 8, pp. 1563–1566, Jan. 2016.
- [104] C. Backes *et al.*, "Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 1, pp. 243–255, Jan. 2017.
- [105] P. W. Bridgman, "TWO NEW MODIFICATIONS OF PHOSPHORUS.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1344–1363, Jul. 1914.
- [106] L.-Q. Sun, M.-J. Li, K. Sun, S.-H. Yu, R.-S. Wang, and H.-M. Xie, "Electrochemical Activity of Black Phosphorus as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 28, pp. 14772–14779, 2012.
- [107] M. Baba, F. Izumida, A. Morita, Y. Koike, and T. Fukase, "Electrical Properties of Black Phosphorus Single Crystals Prepared by the Bismuth-Flux Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. Part 1, No. 8, pp. 1753–1758, Aug. 1991.
- [108] M. Nagao, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "All-solid-state lithium secondary batteries with high capacity using black phosphorus negative electrode," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 16, pp. 6902–6905, Aug. 2011.
- [109] Q. Jiang, L. Xu, N. Chen, H. Zhang, L. Dai, and S. Wang, "Facile Synthesis of Black Phosphorus: an Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Evolving Reaction," *Angew. Chemie*, vol. 128, no. 44, pp. 14053–14057, Oct. 2016.
- [110] J. B. Smith, D. Hagaman, and H.-F. Ji, "Growth of 2D black phosphorus film from chemical vapor deposition," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 21, p. 215602, May 2016.
- [111] G. Zhao, T. Wang, Y. Shao, Y. Wu, B. Huang, and X. Hao, "A Novel Mild Phase-Transition to Prepare Black Phosphorus Nanosheets with Excellent Energy Applications," *Small*, vol. 13, no. 7, p. 1602243, Feb. 2017.
- [112] S. C. Dhanabalan, J. S. Ponraj, Z. Guo, S. Li, Q. Bao, and H. Zhang, "Emerging Trends in Phosphorene Fabrication towards Next Generation Devices," *Adv. Sci.*, vol. 4, no. 6, p. 1600305, Jun. 2017.
- [113] A. Castellanos-Gomez *et al.*, "Isolation and characterization of few-layer black

- phosphorus," *2D Mater.*, vol. 1, no. 2, 2014.
- [114] M. B. Erande, M. S. Pawar, and D. J. Late, "Humidity Sensing and Photodetection Behavior of Electrochemically Exfoliated Atomically Thin-Layered Black Phosphorus Nanosheets," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 18, pp. 11548–11556, May 2016.
- [115] Z. Yang *et al.*, "Field-Effect Transistors Based on Amorphous Black Phosphorus Ultrathin Films by Pulsed Laser Deposition," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 25, pp. 3748–3754, Jul. 2015.
- [116] H. Liu, Y. Du, Y. Deng, and P. D. Ye, "Semiconducting black phosphorus: synthesis, transport properties and electronic applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 9, pp. 2732–2743, Apr. 2015.
- [117] L. Pauling and M. Simonetta, "Bond Orbitals and Bond Energy in Elementary Phosphorus," *J. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 1, pp. 29–34, Jan. 1952.
- [118] R. R. Hart, M. B. Robin, and N. A. Kuebler, "3 *p* Orbitals, Bent Bonds, and the Electronic Spectrum of the P<sub>4</sub> Molecule," *J. Chem. Phys.*, vol. 42, no. 10, pp. 3631–3638, May 1965.
- [119] N. N. (Norman N. Greenwood and A. (Alan) Earnshaw, *Chemistry of the elements*. Butterworth-Heinemann, 1997.
- [120] F. Hulliger and F. Lévy, *Structural Chemistry of Layer-Type Phases*. Springer Netherlands, 1977.
- [121] H. Du, X. Lin, Z. Xu, and D. Chu, "Recent developments in black phosphorus transistors," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 34, pp. 8760–8775, 2015.
- [122] L. Cartz, S. R. Srinivasa, R. J. Riedner, J. D. Jorgensen, and T. G. Worlton, "Effect of pressure on bonding in black phosphorus," *J. Chem. Phys.*, vol. 71, no. 4, pp. 1718–1721, Aug. 1979.
- [123] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, D. Tomanek, and P. D. Ye, "Phosphorene: A New 2D Material with High Carrier Mobility," *ACS Nano*, vol. 4, no. 13, pp. 4033–4041, 2014.
- [124] A. S. Rodin, A. Carvalho, and A. H. C. Neto, "Strain-induced gap modification in black phosphorus," Jan. 2014.
- [125] V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang, and L. Yang, "Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus," *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 23, p. 235319, Jun. 2014.
- [126] A. Morita, "Semiconducting black phosphorus," *Appl. Phys. A*, vol. 39, pp. 227–242, 1986.
- [127] K. S. Novoselov *et al.*, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, Nov. 2005.
- [128] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 201–204, Nov. 2005.
- [129] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, "Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 13, p. 136805, Sep. 2010.
- [130] A. M. Jones *et al.*, "Spin-layer locking effects in optical orientation of exciton spin in bilayer WSe<sub>2</sub>," *Nat. Phys.*, vol. 10, no. 2, pp. 130–134, Feb. 2014.
- [131] S. Nie *et al.*, "Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering," *Science (80-. )*, vol. 275, no. 5303, pp. 1102–1106, Feb. 1997.
- [132] A. Splendiani *et al.*, "Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS<sub>2</sub>," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 1271–1275, Apr. 2010.
- [133] L. Li, "Black phosphorus field-effect transistors," *Nat. Nanotech*, vol. 9, pp. 372–377,



- 2014.
- [134] P. D. Ye, "Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 4033–4041, 2014.
- [135] H. Liu *et al.*, "Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility," *ACS Nano*, vol. 8, no. 4, pp. 4033–4041, Apr. 2014.
- [136] D. Çakır, H. Sahin, and F. M. Peeters, "Tuning of the electronic and optical properties of single-layer black phosphorus by strain," *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 20, p. 205421, Nov. 2014.
- [137] R. Fei and L. Yang, "Strain-engineering the anisotropic electrical conductance of few-layer black phosphorus," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 5, pp. 2884–9, May 2014.
- [138] W. Li, G. Zhang, and Y.-W. Zhang, "Electronic Properties of Edge-Hydrogenated Phosphorene Nanoribbons: A First-Principles Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 38, pp. 22368–22372, Sep. 2014.
- [139] X. Peng, A. Copple, and Q. Wei, "Edge effects on the electronic properties of phosphorene nanoribbons," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 14, p. 144301, Oct. 2014.
- [140] T. Low *et al.*, "Tunable optical properties of multilayer black phosphorus thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 7, p. 75434, Aug. 2014.
- [141] H. Liu, Y. Du, Y. Deng, and P. D. Ye, "Semiconducting black phosphorus: Synthesis, transport properties and electronic applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 9, pp. 2732–2743, 2015.
- [142] J. Dai and X. C. Zeng, "Bilayer Phosphorene: Effect of Stacking Order on Bandgap and Its Potential Applications in Thin-Film Solar Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 7, pp. 1289–93, Apr. 2014.
- [143] Q. Wei and X. Peng, "Superior mechanical flexibility of phosphorene and few-layer black phosphorus," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 25, p. 251915, Jun. 2014.
- [144] Q. Wei and X. Peng, "Superior mechanical flexibility of phosphorene and few-layer black phosphorus," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 25, p. 251915, Jun. 2014.
- [145] J.-W. Jiang and H. S. Park, "Negative poisson's ratio in single-layer black phosphorus," *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 4727, Aug. 2014.
- [146] X. Zhang and L.-D. Zhao, "Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity," *J. Mater.*, vol. 1, no. 2, pp. 92–105, Jun. 2015.
- [147] A. Jain and A. J. H. McGaughey, "Strongly anisotropic in-plane thermal transport in single-layer black phosphorene," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 8501, Jul. 2015.
- [148] R. Fei, A. Faghaninia, R. Soklaski, J.-A. Yan, C. Lo, and L. Yang, "Enhanced Thermoelectric Efficiency via Orthogonal Electrical and Thermal Conductances in Phosphorene," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 6393–6399, Nov. 2014.
- [149] E. Flores, J. R. Ares, A. Castellanos-Gomez, M. Barawi, I. J. Ferrer, and C. Sánchez, "Thermoelectric power of bulk black-phosphorus," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 2, 2015.
- [150] G. Qin *et al.*, "Hinge-like structure induced unusual properties of black phosphorus and new strategies to improve the thermoelectric performance," *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 1, p. 6946, May 2015.
- [151] Z.-Y. Ong, Y. Cai, G. Zhang, and Y.-W. Zhang, "Strong Thermal Transport Anisotropy and Strain Modulation in Single-Layer Phosphorene," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 43, pp. 25272–25277, Oct. 2014.
- [152] A. A. Balandin, "Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 569–581, Aug. 2011.

- [153] S. Sahoo, A. P. S. Gaur, M. Ahmadi, M. J.-F. Guinel, and R. S. Katiyar, "Temperature-Dependent Raman Studies and Thermal Conductivity of Few-Layer MoS<sub>2</sub>," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 17, pp. 9042–9047, May 2013.
- [154] W. Huang, H. Da, and G. Liang, "Thermoelectric performance of MX<sub>2</sub> (M = Mo,W; X = S,Se) monolayers," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 10, p. 104304, Mar. 2013.
- [155] P. W. Bridgman, "Electrical Resistance under Pressure, including Certain Liquid Metals," *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, vol. 56, no. 3, p. 61, 1921.
- [156] D. M. Warschauer, "Black Phosphorus as Strain Gauge and Pressure Transducer," *J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 12, pp. 3516–3519, Dec. 1964.
- [157] T. Hong *et al.*, "Polarized photocurrent response in black phosphorus field-effect transistors.," *Nanoscale*, vol. 6, no. 15, pp. 8978–83, Aug. 2014.
- [158] T. Low, M. Engel, M. Steiner, and P. Avouris, "Origin of photoresponse in black phosphorus phototransistors," *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 8, p. 81408, Aug. 2014.
- [159] X. Luo *et al.*, "Large Frequency Change with Thickness in Interlayer Breathing Mode—Significant Interlayer Interactions in Few Layer Black Phosphorus," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 3931–3938, Jun. 2015.
- [160] D. J. Late, "Temperature Dependent Phonon Shifts in Few-Layer Black Phosphorus," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 10, pp. 5857–5862, Mar. 2015.
- [161] Y. Chen *et al.*, "Mechanically exfoliated black phosphorus as a new saturable absorber for both Q-switching and Mode-locking laser operation," *Opt. Express*, vol. 23, no. 10, p. 12823, May 2015.
- [162] S. B. Lu *et al.*, "Broadband nonlinear optical response in multi-layer black phosphorus: an emerging infrared and mid-infrared optical material," *Opt. Express*, vol. 23, no. 9, p. 11183, May 2015.
- [163] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 11, pp. 699–712, Nov. 2012.
- [164] A. Das *et al.*, "Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 4, pp. 210–215, Apr. 2008.
- [165] Y. Ma *et al.*, "Black Phosphorus Field-Effect Transistors with Work Function Tunable Contacts," *ACS Nano*, vol. 11, no. 7, pp. 7126–7133, Jul. 2017.
- [166] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, Mar. 2007.
- [167] R. Fei and L. Yang, "Strain-Engineering the Anisotropic Electrical Conductance of Few-Layer Black Phosphorus," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 5, pp. 2884–2889, May 2014.
- [168] K. I. Bolotin *et al.*, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Commun.*, vol. 146, no. 9–10, pp. 351–355, Jun. 2008.
- [169] H. Liu *et al.*, "Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility.," *ACS Nano*, vol. 8, no. 4, pp. 4033–41, Apr. 2014.
- [170] A. Das *et al.*, "Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 4, pp. 210–5, Apr. 2008.
- [171] A. A. Balandin, "Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 569–581, Aug. 2011.
- [172] K. P. S. S. Hembram *et al.*, "A comparative first-principles study of the lithiation, sodiation, and magnesiation of black phosphorus for Li-, Na-, and Mg-ion batteries.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 31, pp. 21391–7, Aug. 2016.
- [173] A. Nie *et al.*, "Selective Ionic Transport Pathways in Phosphorene," *Nano Lett.*, vol. 16,

- no. 4, pp. 2240–2247, Apr. 2016.
- [174] L. Hu *et al.*, “A highly efficient double-hierarchical sulfur host for advanced lithium–sulfur batteries,” *Chem. Sci.*, pp. 666–675, 2018.
- [175] W. Li, Y. Yang, G. Zhang, and Y.-W. Zhang, “Ultrafast and Directional Diffusion of Lithium in Phosphorene for High-Performance Lithium-Ion Battery,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 3, pp. 1691–1697, Mar. 2015.
- [176] J. Sun, “Formation of stable phosphorus–carbon bond for enhanced performance in black phosphorus nanoparticle–graphite composite battery anodes,” *Nano Lett.*, vol. 14, pp. 4573–4580, 2014.
- [177] Z. Yu, J. Song, M. L. Gordin, R. Yi, D. Tang, and D. Wang, “Phosphorus-Graphene Nanosheet Hybrids as Lithium-Ion Anode with Exceptional High-Temperature Cycling Stability,” *Adv. Sci.*, vol. 2, no. 1–2, pp. 1–7, 2015.
- [178] M. C. Stan, J. von Zamory, S. Passerini, T. Nilges, and M. Winter, “Puzzling out the origin of the electrochemical activity of black P as a negative electrode material for lithium-ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 17, p. 5293, Apr. 2013.
- [179] G. L. Xu *et al.*, “Nanostructured black phosphorus/Ketjenblack-multiwalled carbon nanotubes composite as high performance anode material for sodium-ion batteries,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 6, pp. 3955–3965, 2016.
- [180] A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu, and Y.-S. Su, “Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 23, pp. 11751–11787, Dec. 2014.
- [181] J. Sun *et al.*, “Entrapment of Polysulfides by a Black-Phosphorus-Modified Separator for Lithium-Sulfur Batteries,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 44, pp. 9797–9803, Nov. 2016.
- [182] D. Aurbach *et al.*, “Prototype systems for rechargeable magnesium batteries,” *Nature*, vol. 407, no. 6805, pp. 724–727, Oct. 2000.
- [183] C. B. Bucur, T. Gregory, A. G. Oliver, and J. Muldoon, “Confession of a Magnesium Battery,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 18, pp. 3578–3591, Sep. 2015.
- [184] J. Muldoon *et al.*, “Electrolyte roadblocks to a magnesium rechargeable battery,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 3, p. 5941, Mar. 2012.
- [185] E. Levi, Y. Gofer, and D. Aurbach, “On the Way to Rechargeable Mg Batteries: The Challenge of New Cathode Materials<sup>†</sup>,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 860–868, Feb. 2010.
- [186] H. D. Yoo, I. Shterenberg, Y. Gofer, G. Gershinshy, N. Pour, and D. Aurbach, “Mg rechargeable batteries: an on-going challenge,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 8, p. 2265, Jul. 2013.
- [187] Y. Shao *et al.*, “Highly Reversible Mg Insertion in Nanostructured Bi for Mg Ion Batteries,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 1, pp. 255–260, Jan. 2014.
- [188] S. Banerjee and S. K. Pati, “Anodic performance of black phosphorus in magnesium-ion batteries: The significance of Mg-P bond-synergy,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 54, pp. 8381–8384, 2016.
- [189] C.-M. Park and H.-J. Sohn, “Black Phosphorus and its Composite for Lithium Rechargeable Batteries,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 18, pp. 2465–2468, Sep. 2007.
- [190] J. Sun *et al.*, “Formation of Stable Phosphorus–Carbon Bond for Enhanced Performance in Black Phosphorus Nanoparticle–Graphite Composite Battery Anodes,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 8, pp. 4573–4580, Aug. 2014.
- [191] Y. Zhang *et al.*, “An Air-Stable Densely Packed Phosphorene-Graphene Composite Toward Advanced Lithium Storage Properties,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 12, p. 1600453, Jun. 2016.

- [192] Z.-Z. Luo *et al.*, "Multifunctional 0D-2D Ni<sub>2</sub>P Nanocrystals-Black Phosphorus Heterostructure," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 2, p. 1601285, Jan. 2017.
- [193] R. M. Humana *et al.*, "Preparation and Characterization of Graphite Anode for Lithium Ion Batteries," *ECS Trans.*, vol. 63, no. 1, pp. 91–97, Nov. 2014.
- [194] J. Hassoun *et al.*, "An Advanced Lithium-Ion Battery Based on a Graphene Anode and a Lithium Iron Phosphate Cathode," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 8, pp. 4901–4906, Aug. 2014.
- [195] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Xu, F. Li, and H.-M. Cheng, "Doped Graphene Sheets As Anode Materials with Superhigh Rate and Large Capacity for Lithium Ion Batteries," *ACS Nano*, vol. 5, no. 7, pp. 5463–5471, Jul. 2011.
- [196] P. Xiong *et al.*, "Chemically Integrated Two-Dimensional Hybrid Zinc Manganate/Graphene Nanosheets with Enhanced Lithium Storage Capability," *ACS Nano*, vol. 8, no. 8, pp. 8610–8616, Aug. 2014.
- [197] H. Hwang, H. Kim, and J. Cho, "MoS<sub>2</sub> Nanoplates Consisting of Disordered Graphene-like Layers for High Rate Lithium Battery Anode Materials," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 11, pp. 4826–4830, Nov. 2011.
- [198] Y. Chen, B. Song, X. Tang, L. Lu, and J. Xue, "Ultrasmall Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle/MoS<sub>2</sub> Nanosheet Composites with Superior Performances for Lithium Ion Batteries," *Small*, vol. 10, no. 8, pp. 1536–1543, Apr. 2014.
- [199] D. Chen *et al.*, "In situ nitrogenated graphene–few-layer WS<sub>2</sub> composites for fast and reversible Li<sup>+</sup> storage," *Nanoscale*, vol. 5, no. 17, p. 7890, Aug. 2013.
- [200] M. Naguib *et al.*, "Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 37, pp. 4248–4253, Oct. 2011.
- [201] L. Hu, X. Zhu, Y. Du, Y. Li, X. Zhou, and J. Bao, "A Chemically Coupled Antimony/Multilayer Graphene Hybrid as a High-Performance Anode for Sodium-Ion Batteries," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 23, pp. 8138–8145, Dec. 2015.
- [202] X. Zhou, X. Liu, Y. Xu, Y. Liu, Z. Dai, and J. Bao, "An SbO<sub>x</sub>/Reduced Graphene Oxide Composite as a High-Rate Anode Material for Sodium-Ion Batteries," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 41, pp. 23527–23534, Oct. 2014.
- [203] D. Su, S. Dou, and G. Wang, "Ultrathin MoS<sub>2</sub> Nanosheets as Anode Materials for Sodium-Ion Batteries with Superior Performance," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 6, p. 1401205, Mar. 2015.
- [204] J. Wang, C. Luo, T. Gao, A. Langrock, A. C. Mignerey, and C. Wang, "An Advanced MoS<sub>2</sub>/Carbon Anode for High-Performance Sodium-Ion Batteries," *Small*, vol. 11, no. 4, pp. 473–481, Jan. 2015.
- [205] L. David, R. Bhandavat, and G. Singh, "MoS<sub>2</sub>/Graphene Composite Paper for Sodium-Ion Battery Electrodes," *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1759–1770, Feb. 2014.
- [206] Y. N. Ko, S. H. Choi, S. B. Park, and Y. C. Kang, "Hierarchical MoSe<sub>2</sub> yolk–shell microspheres with superior Na-ion storage properties," *Nanoscale*, vol. 6, no. 18, p. 10511, Jul. 2014.
- [207] S. H. Choi and Y. C. Kang, "Sodium ion storage properties of WS<sub>2</sub>-decorated three-dimensional reduced graphene oxide microspheres," *Nanoscale*, vol. 7, no. 9, pp. 3965–3970, Feb. 2015.
- [208] F. Zhang *et al.*, "SnSe<sub>2</sub> 2D Anodes for Advanced Sodium Ion Batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 22, p. 1601188, Nov. 2016.
- [209] J. Sun *et al.*, "Entrapment of Polysulfides by a Black-Phosphorus-Modified Separator for Lithium-Sulfur Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 44, pp. 9797–9803, Nov. 2016.

- [210] L. Li *et al.*, “Phosphorene as a Polysulfide Immobilizer and Catalyst in High-Performance Lithium-Sulfur Batteries,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 2, p. 1602734, Jan. 2017.
- [211] L. Yin, J. Wang, F. Lin, J. Yang, and Y. Nuli, “Polyacrylonitrile/graphene composite as a precursor to a sulfur-based cathode material for high-rate rechargeable Li-S batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 5, p. 6966, Apr. 2012.
- [212] R. Fang *et al.*, “Toward More Reliable Lithium-Sulfur Batteries: An All-Graphene Cathode Structure,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 9, pp. 8676–8682, Sep. 2016.
- [213] P. T. Dirlam *et al.*, “Elemental Sulfur and Molybdenum Disulfide Composites for Li-S Batteries with Long Cycle Life and High-Rate Capability,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 21, pp. 13437–13448, Jun. 2016.
- [214] Z. A. Ghazi *et al.*, “MoS<sub>2</sub>/Celgard Separator as Efficient Polysulfide Barrier for Long-Life Lithium-Sulfur Batteries,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 21, p. 1606817, Jun. 2017.
- [215] H. Lin *et al.*, “Electrocatalysis of polysulfide conversion by sulfur-deficient MoS<sub>2</sub> nanoflakes for lithium-sulfur batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 6, pp. 1476–1486, Jun. 2017.
- [216] Y. Jiao *et al.*, “A Novel Polar Copolymer Design as a Multi-Functional Binder for Strong Affinity of Polysulfides in Lithium-Sulfur Batteries,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 195, Dec. 2017.
- [217] J. Park *et al.*, “Tungsten Disulfide Catalysts Supported on a Carbon Cloth Interlayer for High Performance Li-S Battery,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 11, p. 1602567, Jun. 2017.
- [218] X. Zhang, L. Hou, A. Ciesielski, and P. Samorì, “2D Materials Beyond Graphene for High-Performance Energy Storage Applications,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 23, p. 1600671, Dec. 2016.
- [219] T. Palaniselvam and J.-B. Baek, “Graphene based 2D-materials for supercapacitors,” *2D Mater.*, vol. 2, no. 3, p. 32002, Jul. 2015.
- [220] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, and I. Honma, “Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 8, pp. 2277–2282, Aug. 2008.
- [221] M. Acerce, D. Voiry, and M. Chhowalla, “Metallic 1T phase MoS<sub>2</sub> nanosheets as supercapacitor electrode materials,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 4, pp. 313–318, May 2015.
- [222] C. Hao *et al.*, “Controlled Incorporation of Ni(OH)<sub>2</sub> Nanoplates Into Flowerlike MoS<sub>2</sub> Nanosheets for Flexible All-Solid-State Supercapacitors,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 42, pp. 6700–6707, Nov. 2014.
- [223] C. Hao *et al.*, “Flexible All-Solid-State Supercapacitors based on Liquid-Exfoliated Black-Phosphorus Nanoflakes,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 16, pp. 3194–3201, Apr. 2016.
- [224] W. Lei, G. Liu, J. Zhang, and M. Liu, “Black phosphorus nanostructures: recent advances in hybridization, doping and functionalization,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 12, pp. 3492–3509, Jun. 2017.
- [225] R. Jain, R. Narayan, S. P. Sasikala, K. E. Lee, H. J. Jung, and S. O. Kim, “Phosphorene for energy and catalytic application—filling the gap between graphene and 2D metal chalcogenides,” *2D Mater.*, vol. 4, no. 4, p. 42006, 2017.
- [226] X. Li, J. Yu, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, and J. Xie, “Graphene in Photocatalysis: A Review,” *Small*, vol. 12, no. 48, pp. 6640–6696, Dec. 2016.
- [227] B. Sa, Y.-L. Li, J. Qi, R. Ahuja, and Z. Sun, “Strain Engineering for Phosphorene: The

- Potential Application as a Photocatalyst," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 46, pp. 26560–26568, Nov. 2014.
- [228] B. C. H. Steele and A. Heinzl, "Materials for fuel-cell technologies," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 345–352, Nov. 2001.
- [229] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, and W. van Schalkwijk, "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices," *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 5, pp. 366–377, May 2005.
- [230] N. S. Lewis and D. G. Nocera, "Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 103, no. 43, pp. 15729–35, Oct. 2006.
- [231] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, "Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 8, pp. 2060–2086, Apr. 2015.
- [232] X. Zhu *et al.*, "Black Phosphorus Revisited: A Missing Metal-Free Elemental Photocatalyst for Visible Light Hydrogen Evolution," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 17, p. 1605776, May 2017.
- [233] M. Zhu, X. Cai, M. Fujitsuka, J. Zhang, and T. Majima, "Au/La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Nanostructures Sensitized with Black Phosphorus for Plasmon-Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production in Visible and Near-Infrared Light," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, no. 8, pp. 2064–2068, Feb. 2017.
- [234] Z. Shen, S. Sun, W. Wang, J. Liu, Z. Liu, and J. C. Yu, "A black–red phosphorus heterostructure for efficient visible-light-driven photocatalysis," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 7, pp. 3285–3288, Feb. 2015.
- [235] H. Uk Lee *et al.*, "Stable semiconductor black phosphorus (BP)@titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) hybrid photocatalysts," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 8691, Aug. 2015.
- [236] L. Wang, Q. Xu, J. Xu, and J. Weng, "Synthesis of hybrid nanocomposites of ZIF-8 with two-dimensional black phosphorus for photocatalysis," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 73, pp. 69033–69039, Jul. 2016.
- [237] Z. Sofer *et al.*, "Layered Black Phosphorus: Strongly Anisotropic Magnetic, Electronic, and Electron-Transfer Properties," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 55, no. 10, pp. 3382–3386, Mar. 2016.
- [238] Y. Lin, Y. Pan, and J. Zhang, "In-situ grown of Ni<sub>2</sub>P nanoparticles on 2D black phosphorus as a novel hybrid catalyst for hydrogen evolution," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 12, pp. 7951–7956, Mar. 2017.
- [239] R. Hultgren, N. S. Gingrich, and B. E. Warren, "The atomic distribution in red and black phosphorus and the crystal structure of black phosphorus," *J. Chem. Phys.*, vol. 3, pp. 351–355, 1935.
- [240] W. A. Crichton, M. Mezouar, G. Monaco, and S. Falconi, "Phosphorus: New in situ powder data from large-volume apparatus," *Powder Diffr.*, vol. 18, no. 2, pp. 155–158, Jun. 2003.
- [241] A. Brown and S. Rundqvist, "Refinement of the crystal structure of black phosphorus," *Acta Crystallogr.*, vol. 19, no. 4, pp. 684–685, Oct. 1965.
- [242] S. Sugai, T. Ueda, and K. Murase, "Pressure Dependence of the Lattice Vibration in the Orthorhombic and Rhombohedral Structures of Black Phosphorus," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 50, no. 10, pp. 3356–3361, Oct. 1981.
- [243] C. A. Vanderborgh and D. Schiferl, "Raman studies of black phosphorus from 0.25 to 7.7 GPa at 15 K," *Phys. Rev. B*, vol. 40, pp. 9595–9599, 1989.

- [244] S. Sugai and I. Shirovani, "Raman and infrared reflection spectroscopy in black phosphorus," *Solid State Commun.*, vol. 53, no. 9, pp. 753–755, Mar. 1985.
- [245] S. N. Gupta *et al.*, "Raman anomalies as signatures of pressure induced electronic topological and structural transitions in black phosphorus: Experiments and theory," *Phys. Rev. B*, vol. 96, no. 9, p. 94104, Sep. 2017.
- [246] S. Seo *et al.*, "Triangular Black Phosphorus Atomic Layers by Liquid Exfoliation," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 23736, Jul. 2016.
- [247] M. Zhao *et al.*, "Understanding the growth of black phosphorus crystals," *CrystEngComm*, vol. 18, no. 40, pp. 7737–7744, 2016.
- [248] Y. Hernandez, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *Nat. Nanotech.*, vol. 3, pp. 563–568, 2008.
- [249] J. R. Brent, N. Savjani, E. A. Lewis, S. J. Haigh, D. J. Lewis, and P. O'Brien, "Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 87, pp. 13338–13341, 2014.
- [250] E. Varrla *et al.*, "Turbulence-assisted shear exfoliation of graphene using household detergent and a kitchen blender," *Nanoscale*, vol. 6, no. 20, pp. 11810–11819, Aug. 2014.
- [251] D. Hanlon *et al.*, "Production of Molybdenum Trioxide Nanosheets by Liquid Exfoliation and Their Application in High-Performance Supercapacitors," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 4, pp. 1751–1763, Feb. 2014.
- [252] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara, and D. Golberg, "Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 28, pp. 2889–2893, Jul. 2009.
- [253] A. A. Green and M. C. Hersam, "Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 4031–4036, Dec. 2009.
- [254] W. Lu *et al.*, "Plasma-assisted fabrication of monolayer phosphorene and its Raman characterization," Apr. 2014.
- [255] S. Lin, Y. Chui, Y. Li, and S. P. Lau, "Liquid-phase exfoliation of black phosphorus and its applications," *FlatChem*, vol. 2, pp. 15–37, 2017.
- [256] J. Yang *et al.*, "Unambiguous identification of monolayer phosphorene by phase-shifting interferometry," *arXiv*, p. 1412.6701, 2014.
- [257] D. Hanlon *et al.*, "Production of Solvent-Stabilised , Few-Layer Black Phosphorus by Liquid Exfoliation : Applications Beyond Electronics," pp. 1–25.
- [258] H. Kaur *et al.*, "Large Area Fabrication of Semiconducting Phosphorene by Langmuir-Blodgett Assembly," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 34095, Dec. 2016.
- [259] A. O'Neill, U. Khan, and J. N. Coleman, "Preparation of High Concentration Dispersions of Exfoliated MoS<sub>2</sub> with Increased Flake Size," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 12, pp. 2414–2421, Jun. 2012.
- [260] J. T. Robinson *et al.*, "Ultrasmall Reduced Graphene Oxide with High Near-Infrared Absorbance for Photothermal Therapy," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 17, pp. 6825–6831, May 2011.
- [261] L. Cheng *et al.*, "PEGylated WS<sub>2</sub> Nanosheets as a Multifunctional Theranostic Agent for in vivo Dual-Modal CT/Photoacoustic Imaging Guided Photothermal Therapy," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 12, pp. 1886–1893, Mar. 2014.
- [262] D. Gopalakrishnan, D. Damien, and M. M. Shaijumon, "MoS<sub>2</sub> Quantum Dot-

- Interspersed Exfoliated MoS<sub>2</sub> Nanosheets," *ACS Nano*, vol. 8, no. 5, pp. 5297–5303, May 2014.
- [263] F. Urbach, "The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids," *Phys. Rev.*, vol. 92, no. 5, pp. 1324–1324, Dec. 1953.
- [264] V. Wang, Y. Kawazoe, and W. T. Geng, "Native point defects in few-layer phosphorene," *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 4, p. 45433, Jan. 2015.
- [265] L. Li *et al.*, "Black phosphorus field-effect transistors," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 5, pp. 372–377, May 2014.
- [266] T. Ramireddy *et al.*, "Phosphorus–carbon nanocomposite anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 10, pp. 5572–5584, 2015.
- [267] Y. Zhu *et al.*, "Red phosphorus-single-walled carbon nanotube composite as a superior anode for sodium ion batteries," *ACS Nano*, vol. 9, no. 3, pp. 3254–3264, 2015.
- [268] J. Sun *et al.*, "Formation of Stable Phosphorus–Carbon Bond for Enhanced Performance in Black Phosphorus Nanoparticle–Graphite Composite Battery Anodes," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 8, pp. 4573–4580, Aug. 2014.
- [269] Z. Yu, J. Song, M. L. Gordin, R. Yi, D. Tang, and D. Wang, "Phosphorus-Graphene Nanosheet Hybrids as Lithium-Ion Anode with Exceptional High-Temperature Cycling Stability," *Adv. Sci.*, vol. 2, no. 1–2, p. 1400020, Feb. 2015.
- [270] C. Marino, A. Debenedetti, B. Fraisse, F. Favier, and L. Monconduit, "Activated-phosphorus as new electrode material for Li-ion batteries," *Electrochem. Commun.*, vol. 13, pp. 346–349, 2011.
- [271] J. Qian, D. Qiao, X. Ai, Y. Cao, and H. Yang, "Reversible 3-Li storage reactions of amorphous phosphorus as high capacity and cycling-stable anodes for Li-ion batteries," *Chem. Commun.*, vol. 48, pp. 8931–8933, 2012.
- [272] R. Small-scale, "GEA spray drying Expect more."
- [273] T. Ogi, A. B. D. Nandiyanto, and K. Okuyama, "Nanostructuring strategies in functional fine-particle synthesis towards resource and energy saving applications," *Adv. Powder Technol.*, vol. 25, no. 1, pp. 3–17, Jan. 2014.
- [274] M. Mayo, K. J. Griffith, C. J. Pickard, and A. J. Morris, "Ab Initio Study of Phosphorus Anodes for Lithium- and Sodium-Ion Batteries," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 7, pp. 2011–2021, 2016.
- [275] N. Yabuuchi, "Phosphorus electrodes in sodium cells: small volume expansion by sodiation and the surface-stabilization mechanism in aprotic solvent," *ChemElectroChem*, vol. 1, pp. 580–589, 2014.
- [276] C. Michelet, "Recherche Exploratoire de Nouveaux Matériaux d'Electrode Negative pour Batterie Sodium-ion," p. 253, 2014.
- [277] D. Y. Godovsky, "Device Applications of Polymer-Nanocomposites," in *Biopolymers · PVA Hydrogels, Anionic Polymerisation Nanocomposites*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000, pp. 163–205.
- [278] F. L. and J.-P. Besse, "Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide: A New Emerging Class of Nanocomposites," 2001.
- [279] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, and J. H. Lee, "Recent advances in graphene based polymer composites," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 11, pp. 1350–1375, Nov. 2010.
- [280] †,‡ My Ahmed Saïd Azizi Samir, ‡ Fannie Alloin, ‡ Jean-Yves Sanchez, § and Nadia El Kissi, and † Alain Dufresne\*, "Preparation of Cellulose Whiskers Reinforced Nanocomposites from an Organic Medium Suspension," 2004.



- [281] M. Alexandre and P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 28, no. 1–2, pp. 1–63, Jun. 2000.
- [282] J. Brzezinska-Miecznik, K. Haberko, M. M. Bucko, G. Grabowski, and M. Sitarz, "Hydroxyapatite of natural origin-zirconia composites, preparation and reactions within the system," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 10, no. 4, pp. 219–225, 2016.
- [283] ScienceDirect (Online service), *Composites. Part B, Engineering*. Elsevier Science Ltd, 1996.
- [284] Nelson Juan García, "On the Electric Conductivity of Homoionic Montmorillonites at Low Water Content," *J. Environ. Sci. Eng. B*, vol. 5, no. 9, pp. 419–424, 2016.
- [285] H. Horibe, T. Kamimura, and K. Yoshida, "Electrical Conductivity of Polymer Composites Filled with Carbon Black," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 4A, pp. 2025–2029, Apr. 2005.
- [286] Y. Bao *et al.*, "Preparation and properties of carbon black/polymer composites with segregated and double-percolated network structures," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 14, pp. 4892–4898, Jul. 2013.
- [287] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, "Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 357–401, Mar. 2010.
- [288] R. Andrews and M. . Weisenberger, "Carbon nanotube polymer composites," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 31–37, Jan. 2004.
- [289] W. Khan, R. Sharma, and P. Saini, "Carbon Nanotube-Based Polymer Composites: Synthesis, Properties and Applications," in *Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites*, InTech, 2016.
- [290] M. El Achaby and A. Qaiss, "Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes," *Mater. Des.*, vol. 44, pp. 81–89, Feb. 2013.
- [291] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "Graphene-based polymer nanocomposites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 1, pp. 5–25, Jan. 2011.
- [292] M. El Achaby, F.-E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, A. el Kacem Qaiss, M. Bousmina, and O. Fassi-Fehri, "Mechanical, thermal, and rheological properties of graphene-based polypropylene nanocomposites prepared by melt mixing," *Polym. Compos.*, vol. 33, no. 5, pp. 733–744, May 2012.
- [293] M. El Achaby, F. Z. Arrakhiz, S. Vaudreuil, E. M. Essassi, and A. Qaiss, "Piezoelectric  $\beta$ -polymorph formation and properties enhancement in graphene oxide – PVDF nanocomposite films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 19, pp. 7668–7677, Jul. 2012.
- [294] J. Na *et al.*, "Few-layer black phosphorus field-effect transistors with reduced current fluctuation.," *ACS Nano*, vol. 8, no. 11, pp. 11753–62, Nov. 2014.
- [295] F. Liu, P. Ming, and J. Li, "*Ab initio* calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 6, p. 64120, Aug. 2007.
- [296] J.-W. Jiang and H. S. Park, "Negative poisson's ratio in single-layer black phosphorus.," *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 4727, Aug. 2014.
- [297] A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A. S. Rodin, H. Su, and A. H. Castro Neto, "Phosphorene: From theory to applications," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 11, 2016.
- [298] M. El Achaby, M. El, A. Nanocomposites, U. M. V Agdal, and O. Fassi-fehri, "Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique : Fabrication et étude des propriétés structurales , thermiques , rhéologiques et mécaniques To cite this

version : HAL Id : tel-00818644 Faculté des Sciences Thèse de doctorat Présentée par : Mounir El Ach," 2013.

- [299] N. Jouault, "Nanocomposites silice-polymère : structure des charges, renforcement mécanique, conformation des chaînes, évolution sous déformation," <http://www.theses.fr>, Jan. 2009.
- [300] B. Mohammadi, A. A. Yousefi, and S. M. Bellah, "Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films," *Polym. Test.*, vol. 26, no. 1, pp. 42–50, Feb. 2007.
- [301] S. Lanceros-Méndez, J. F. Mano, A. M. Costa, and V. H. Schmidt, "FTIR AND DSC STUDIES OF MECHANICALLY DEFORMED  $\beta$ -PVDF FILMS," *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 40, no. 3–4, pp. 517–527, May 2001.
- [302] B. Jaleh, S. Sodagar, A. Momeni, and A. Jabbari, "Nanodiamond particles/PVDF nanocomposite flexible films: thermal, mechanical and physical properties," *Mater. Res. Express*, vol. 3, no. 8, p. 85028, Aug. 2016.
- [303] H. Essabir, M. O. Bensalah, D. Rodrigue, R. Bouhfid, and A. el kacem Qaiss, "A comparison between bio- and mineral calcium carbonate on the properties of polypropylene composites," *Constr. Build. Mater.*, vol. 134, pp. 549–555, Mar. 2017.
- [304] M. E. M. Mekhzoum, H. Essabir, D. Rodrigue, A. el K. Qaiss, and R. Bouhfid, "Graphene/montmorillonite hybrid nanocomposites based on polypropylene: Morphological, mechanical, and rheological properties," *Polym. Compos.*, vol. 39, no. 6, pp. 2046–2053, Jun. 2018.
- [305] M. Raji, H. Essabir, D. Rodrigue, R. Bouhfid, and A. el kacem Qaiss, "Influence of graphene oxide and graphene nanosheet on the properties of polyvinylidene fluoride nanocomposites," *Polym. Compos.*, vol. 39, no. 8, pp. 2932–2941, Aug. 2018.
- [306] H. Essabir, S. Nekhlaoui, M. O. Bensalah, D. Rodrigue, R. Bouhfid, and A. el kacem Qaiss, "Phosphogypsum Waste Used as Reinforcing Fillers in Polypropylene Based Composites: Structural, Mechanical and Thermal Properties," *J. Polym. Environ.*, vol. 25, no. 3, pp. 658–666, Sep. 2017.
- [307] H. Bensalah, K. Gueraoui, H. Essabir, D. Rodrigue, R. Bouhfid, and A. el kacem Qaiss, "Mechanical, thermal, and rheological properties of polypropylene hybrid composites based clay and graphite," *J. Compos. Mater.*, vol. 51, no. 25, pp. 3563–3576, Oct. 2017.
- [308] S. A. Laaziz *et al.*, "Bio-composites based on polylactic acid and argan nut shell: Production and properties," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 104, pp. 30–42, Nov. 2017.
- [309] D. Galpaya, M. Wang, M. Liu, N. Motta, E. Waclawik, and C. Yan, "Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites," *Graphene*, vol. 1, no. 2, pp. 30–49, Oct. 2012.
- [310] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, "Graphene based materials: Past, present and future," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 8, pp. 1178–1271, Oct. 2011.
- [311] H. Essabir, M. Raji, E. M. Essassi, D. Rodrigue, R. Bouhfid, and A. el kacem Qaiss, "Morphological, thermal, mechanical, electrical and magnetic properties of ABS/PA6/SBR blends with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-particles," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 22, pp. 17120–17130, Nov. 2017.
- [312] M. Moreno-Moreno, G. Lopez-Polin, A. Castellanos-Gomez, C. Gomez-Navarro, and J. Gomez-Herrero, "Environmental effects in mechanical properties of few-layer black phosphorus," *2D Mater.*, vol. 3, no. 3, p. 31007, Aug. 2016.

- [313] A. E. K. Qaiss, R. Bouhfid, and H. Essabir, "Natural Fibers Reinforced Polymeric Matrix: Thermal, Mechanical and Interfacial Properties," in *Biomass and Bioenergy*, Cham: Springer International Publishing, 2014, pp. 225–245.
- [314] A. Qaiss, R. Bouhfid, and H. Essabir, "Characterization and Use of Coir, Almond, Apricot, Argan, Shells, and Wood as Reinforcement in the Polymeric Matrix in Order to Valorize These Products," in *Agricultural Biomass Based Potential Materials*, Cham: Springer International Publishing, 2015, pp. 305–339.