



HAL
open science

Fabrication et étude de nanomatériaux 1D conducteurs par électrofilage pour leurs propriétés optoélectroniques

Bastien Bessaire

► **To cite this version:**

Bastien Bessaire. Fabrication et étude de nanomatériaux 1D conducteurs par électrofilage pour leurs propriétés optoélectroniques. Matériaux. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1175 . tel-01448470

HAL Id: tel-01448470

<https://theses.hal.science/tel-01448470>

Submitted on 28 Jan 2017

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

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



N°d'ordre NNT : 2016LYSE1175

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale 206
(Ecole Doctorale de Chimie de Lyon)

Spécialité de doctorat : Chimie

Soutenue publiquement le 27/09/2016, par :
Bastien BESSAIRE

Fabrication et étude de nanomatériaux 1D conducteurs par électrofilage pour leurs propriétés optoélectroniques

Devant le jury composé de :

Mme Christel LABERTY-ROBERT, Professeur des Universités

Université Pierre et Marie Curie, LCMCP, *rapporteur*

Mr Guy SCHLATTER, Professeur des Universités,

Université de Strasbourg, ICPEES, *rapporteur*

Mr Daniel BELLET, Professeur des Universités,

Grenoble INP, LMGP, *examineur*

Mme Sara CAVALIERE, Maitre de conférences,

Université de Montpellier II, ICGM, *examineur*

Mr Arnaud BRIOUDE, Professeur des Universités,

Université Lyon 1, LMI, *co-directeur de thèse*

Mr Jean-Pierre SIMONATO, Ingénieur de recherche,

CEA/LITEN, *co-directeur de thèse*

Mme Caroline CELLE, Ingénieur de recherche,

CEA/LITEN, *co-encadrante de thèse*

Mr Mathieu MAILLARD, Maitre de conférences,

Université Lyon 1, LMI, *co-encadrant de thèse*

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directeur Général des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles
Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie
Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E. PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

REMERCIEMENTS

Trois ans et quelques mois après le début de ce travail de thèse, il est l'heure de remercier toutes les personnes ayant pris part, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. Par votre aide scientifique, vos connaissances, votre amitié ou vos encouragements vous m'avez aidé à réussir cette étape et à entrer dans la cour des docteurs.

Tout d'abord, mes premiers remerciements vont à mon équipe encadrante au grand complet : **Pr Arnaud Brioude, Dr Jean-Pierre Simonato et Dr Caroline Celle**. J'aimerais vous remercier de m'avoir accueilli dans vos laboratoires respectifs et de m'avoir apporté tout ce dont j'ai eu besoin au cours de ces 3 ans de thèse. Merci pour les heures passées à corriger les différents rapports, présentations, abstracts ... Merci pour votre disponibilité, votre sympathie et votre exigence. J'aimerais remercier d'une manière plus particulière le **Dr Mathieu Maillard**, grand artisan de la réussite de ce travail de thèse. Merci infiniment pour ta confiance, ainsi que pour tout le travail que tu as accompli tout au long des 3 ans. Je suis fier d'avoir été le premier étudiant que tu as accompagné sur le chemin du doctorat et je peux dire sans hésiter que les prochains qui y seront amenés à tes côtés auront la chance d'être épaulés par quelqu'un d'aussi disponible, respectueux et drôle que toi. Tes connaissances scientifiques, mais aussi culturelles (notamment sur la gastronomie polonaise...) resteront pour moi un souvenir impérissable.

Mes remerciements s'adressent désormais aux membres de mon jury : **Pr Christel Laberty, Pr Guy Schlatter, Pr Daniel Bellet, Dr Sara Cavaliere**. J'aimerais vous remercier d'avoir accepté de juger ce travail de thèse, d'avoir pris le temps de me lire et de m'écouter, et d'avoir apporté des commentaires qui ont permis de mettre en valeur les résultats obtenus. Les différentes remarques m'ont donné une autre vision de mon travail et pour tout cela je les remercie.

Je souhaiterais remercier tous les membres des laboratoires du LSIN du CEA Grenoble ainsi que tous les membres du LMI, en particulier **Vincent Salles** qui aura apporté toute sa science de l'électrofilage pour rendre ce travail de thèse encore plus approfondi. Merci d'avoir accepté de faire partie de mon jury, et merci pour toutes les discussions extrêmement intéressantes, scientifiques ou personnelles.

Je tiens désormais à remercier mes chers collègues doctorants, post-doc ou stagiaires qui auront rendu ces 3 ans inoubliables. Merci à **Gwen, Niall, François, Victor, Nico**, la « team MFN », pour tous les moments passés ensemble et les fous rires en tous genres... Petite mention spéciale à **Niall** (ou Noole pour les intimes ;) avec qui j'ai commencé ce travail de thèse. Sois fort pour cette dernière ligne droite, je serais là pour le champagne ! Merci aussi à **Julien, Xiaojiao, Nelly, Wenjun, Adrien, Sarah, Taguhi** et tous les oubliés... Merci à la team foot CNRS pour tous les bons moments passés.

Cette expérience Lyonnaise n'aurait jamais été la même si je n'avais jamais croisé votre route : **Jeremy, David, Rebecca, Marina, Thomas, Mika, Guillaume**, vous êtes tout simplement les meilleurs. Je n'ai pas assez de lignes pour résumer notre aventure... Simplement merci pour tout ce qu'on a vécu jusque-là, et vivement les prochaines aventures ensemble..

Je terminerais ces remerciements par les personnes qui comptent le plus à mes yeux : ma famille. Tout d'abord, **mes parents** à qui j'adresse un infini MERCI. Vous avez réussi à nous donner le sens des valeurs, du respect et du travail. Aujourd'hui c'est moi qui vous remercie, de m'avoir permis de faire de si belles études, de m'avoir aidé tout au long de ces 25 dernières années dans les beaux et les plus délicats moments et surtout de m'avoir donné les clés pour réussir. Je vous serais éternellement reconnaissant et si aujourd'hui vous êtes fiers de moi, j'aimerais dire que depuis toujours je suis fier de vous. A **mon frère** et à **ma sœur**, mes compères depuis l'enfance, j'aimerais vous remercier pour votre amour, votre soutien et votre présence. Merci à mon frère d'avoir tracé la route en premier et m'avoir montré le chemin de la réussite et de l'excellence dans tous les domaines. Tu es un modèle. Merci à ma petite sœur pour tout son amour et sa reconnaissance, tu peux être fière de toi et de tout ce que tu as réussi jusqu'ici. Merci à **ma belle-sœur et mon beau-frère** pour vos soutiens et nos moments partagés.

Pour terminer j'aimerais remercier celle qui partage ma vie, **Chloé**. Merci pour ta patience, merci d'avoir toujours su trouver les mots pour me redonner du courage dans les moments difficiles, merci pour tout ce que tu m'apportes tous les jours, la joie, le partage, les rires, l'amour. C'est aussi grâce à toi que je valide ce diplôme aujourd'hui.

Résumé de la thèse :

L'utilisation de matériaux transparents et conducteurs a subi une croissance exponentielle lors de la dernière décennie, puisque faisant partie intégrante de nombreux dispositifs optoélectroniques tels que les écrans tactiles & les cellules solaires. Parmi ces matériaux, l'oxyde d'indium-étain occupe la quasi-totalité du marché puisqu'il associe une conductivité élevée et une transparence supérieure à 90% sous forme de film mince. Cependant, le développement de technologies flexibles pousse à rechercher des alternatives à son utilisation car son coût élevé et sa faible flexibilité le rendent incompatible. Au milieu des alternatives carbonées (graphène et nanotubes), les nanomatériaux métalliques ou les polymères conducteurs se présentent comme des alternatives intéressantes : bas coût et facilité à mettre en forme pour les polymères conducteurs, hautes performances pour les nanofils métalliques.

Cette thèse présente la mise en œuvre de ces matériaux alternatifs par la méthode originale d'électrofilage et l'étude de leurs propriétés optoélectroniques. La maîtrise des conditions de mise en forme (champ, débit, paramètres environnementaux) et l'optimisation des solutions utilisées (rhéologie, concentration en polymère, co-solvants) nous a permis d'obtenir 2 types de nanostructures : des nanofibres 100% polymériques à base de PEDOT:PSS et des nanofibres composites PVP:Nanofils d'argent. L'étude des propriétés opto-électroniques des réseaux ainsi obtenus a aussi été étudiée.

Mots clés : électrodes transparentes – électrofilage – PEDOT:PSS – polymères – nanofibres – nanofils métalliques

Abstract :

The use of transparent and conductive materials has been growing exponentially in the last decade as they are part of many optoelectronic devices such as touch screens and solar cells. Among these materials, Indium-Tin Oxide (ITO) is the market reference since it combines a low resistivity and a high transparency up to 90% in the form of thin film. However, the growing in the development of flexible technologies created a real need in alternatives as ITO has poor mechanical properties. Carbon nanotubes and graphene are potential substitutes, but metallic nanowires and conductive polymers have been developed for their high performances and low cost respectively.

This thesis presents the implementation of these alternatives by the original method of electrospinning and the study of their optoelectronic properties. The optimization of the experimental setup (field, rate, environmental parameters) and solutions (rheology, polymer concentration, co-solvents) allowed us to obtain 2 different kinds of nanostructures: fully polymeric with PEDOT:PSS and composite with PVP and silver nanowires. The study of the optoelectronic properties of the resulting networks has also been investigated.

Keywords : transparent electrodes – electrospinning – polymer – PEDOT:PSS – nanofibers – metallic nanowires

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	v
RESUME ET ABSTRACT	vii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
A) ELECTRODES TRANSPARENTES ET FACTEURS DE MERITE	6
B) LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS.....	7
1) <i>L'oxyde d'indium-etain (ito)</i>	7
2) <i>Les autres tco</i>	9
C) LES DIFFERENTES ALTERNATIVES	9
1) <i>Carbone et nanomatériaux</i>	10
a) Les nanotubes	11
b) Le graphène.....	12
2) <i>Les métaux et leurs nanostructures</i>	13
a) Argent	13
b) Cuivre.....	15
c) Or.....	15
d) Propriétés et limites.....	16
3) <i>Les polymères conducteurs</i>	20
a) Le PEDOT : Synthèse et performance	21
b) Avantages et inconvénients	22
D) ELECTROSPINNING	25
1) <i>Principe</i>	25
2) <i>Paramètres de filage</i>	28
a) Paramètres de la solution.....	28
1. Concentration et masse moléculaire du polymère	28
2. Nature du solvant	30
3. Conductivité de la solution	31
b) Paramètres du montage.....	32
1. Tension-Champ appliqué.....	32

2.	Distance collecteur-aiguille	33
3.	Débit de solution	34
c)	Paramètres environnementaux	36
1.	Température.....	36
2.	Humidité	37
3)	<i>Electrospinning et nanofils</i>	40
4)	<i>Electrospinning et pedot:pss</i>	43
a)	Alcool Polyvinylique (PVA) :.....	43
b)	PolyVinylPyrrolidone (PVP)	45
E)	CONCLUSION	47
	BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1	49
 CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE		63
A)	NANOFIBRES DE PEDOT:PSS	64
1)	<i>Polymères et co-solvants</i>	64
2)	<i>Procédé de fabrication des nanofibres</i>	65
3)	<i>Montages d'électrofilage</i>	66
a)	Electrospinning conventionnel	67
b)	Electrospinning sous atmosphère contrôlée.....	68
B)	NANOFIBRES COMPOSITES METAL/POLYMERE	69
1)	<i>Procédé de fabrication</i>	69
2)	<i>Fabrication de Nanofils métalliques</i>	70
a)	Nanofils d'argent.....	70
b)	Nanofils d'or	71
3)	<i>Polymère et Solvants</i>	72
a)	Nanofils d'argent.....	73
b)	Nanofils d'or	73
4)	<i>Montages d'electrospinning</i>	74
a)	Electrospinning conventionnel	74
b)	Electrospinning co-axial.....	75
C)	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES	76
1)	<i>Morphologie des nanomatériaux obtenus</i>	77
a)	Microscopie électronique à transmission (MET)	77
b)	Microscope électronique à balayage (MEB).....	77
2)	<i>proprietes physico-chimiques</i>	78
a)	Spectroscopie UV-Visible.....	78

b) Mesure 4 pointes	80
c) Rhéologie.....	81
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2	83
CHAPITRE 3 : FABRICATION DE NANOFIBRES DE PEDOT:PSS PAR ELECTROFILAGE	85
A) CHOIX DU COPOLYMERE DE FILAGE	85
1) <i>PolyVinylPyrrolidone (PVP)</i>	85
2) <i>Alcool PolyVynilique (PVA)</i>	86
3) <i>Oxyde de PolyEthylène (PEO)</i>	90
4) <i>CONCLUSION</i>	93
B) ETUDE DES PARAMETRES DE FILAGE	94
1) <i>Effet de la température de filage</i>	95
a) Chauffage de la solution (1).....	96
b) Chauffage de la zone de filage (2)	96
c) Chauffage du collecteur (3)	97
2) <i>Effet de l'humidité relative de la zone de filage</i>	98
C) ETUDE DES PERFORMANCES DE NANOFIBRES DE PEDOT:PSS	102
1) <i>Modèle Théorique</i>	102
2) <i>Performances des fibres as-spun</i>	103
a) PVA/PEDOT:PSS	103
b) PEO/PEDOT:PSS	103
3) <i>Dopage des fibres</i>	105
a) Stabilisation en température.....	105
b) Etude des différents dopants.....	107
1. Morphologies après traitement.....	107
2. Performances après traitement.....	109
c) Fabrication d'électrodes sur substrats non-plans	114
1. Substrats à défauts	114
2. Tissus conducteurs	118
3. Membranes auto-supportées.....	119
D) CONCLUSION	121
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3 :	122
CHAPITRE 4 : FIBRES COMPOSITES NANOFILS D'ARGENT - POLYMERE	125
A) SYNTHESE DES DIFFERENTS NANOFILS	125
1) <i>Nanofils d'or</i>	126
a) Voie aqueuse	126

TABLE DES MATIERES

b) Voie organique	130
2) Nanofils d'argent	136
B) STRATEGIES D'INTEGRATION DES NANOFILS.....	138
1) Nanofils d'or : Electrofilage par co-extrusion.....	138
a) Influence de la nature du solvant	139
1. Chloroforme.....	140
2. Cyclohexane	141
b) Diminution du diamètre interne	142
c) Conclusion.....	144
2) Nanofils d'argent : Electrofilage conventionnel	144
a) Filage des polymères seuls	144
1. PVP :EtOH	144
2. PVP/MeOH.....	145
b) Filage avec les nanofils	148
1. Stabilité des solutions	148
2. PVP:EtOH :AgNFs.....	148
3. PVP :MeOH :AgNFs	150
C) APPLICATION DES NANOFIBRES COMPOSITES	152
a) Electrode transparente.....	152
b) Impression 3D.....	154
D) CONCLUSION CHAPITRE 4.....	159
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4	160
CONCLUSION GENERALE	163
TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	167

INTRODUCTION GENERALE

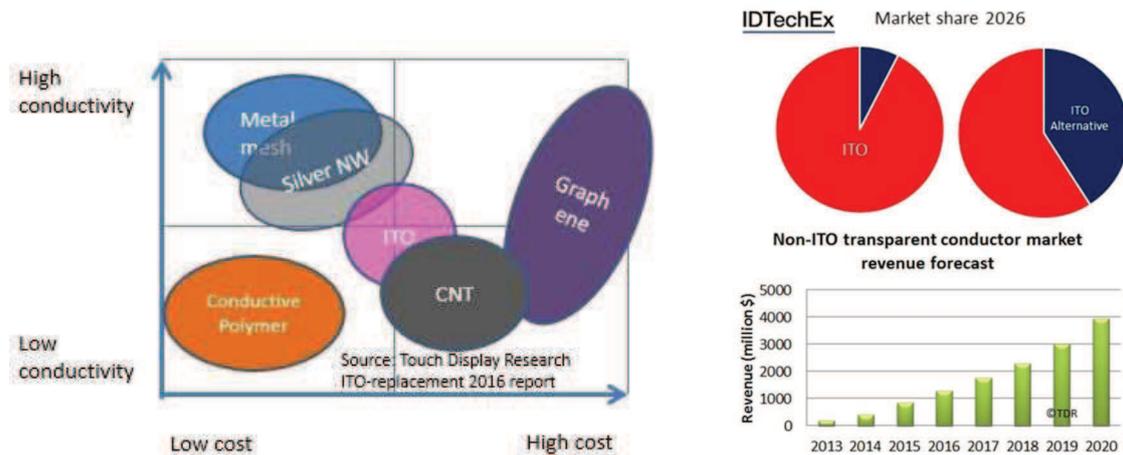
Depuis les années 2000, l'abondance du développement des nouvelles technologies dans les écrans d'affichage (téléphones portables, tablettes tactiles, télévisions à écran plat etc...), a créé un important besoin en matériaux transparents et conducteurs (TCM, pour Transparent Conductive Materials). Ce sont des matériaux qui possèdent une transparence optique maximale pour l'œil humain accompagnée d'une conductivité électronique importante, nécessaire notamment aux affichage à cristaux liquides.. A l'heure actuelle, la grande majorité des électrodes transparentes est réalisée à base d'oxydes transparents conducteurs (ou *TCO* en anglais), le marché étant globalement dominé par l'oxyde d'indium dopé à l'étain ou ITO (*Indium Tin Oxide* en anglais). Cet oxyde possède une transparence importante (supérieure à 90%) pour une résistance de surface proche de la dizaine d'Ohm. Cependant, la domination de cette famille de matériaux sur le domaine des matériaux transparents et conducteurs semble menacée par plusieurs contraintes de différents ordres.

Economiquement, les quantités d'indium disponibles sur la planète sont critiques au point de faire partie des 14 matières premières critiques identifiées par l'Union Européenne¹. Ceci entraîne donc une augmentation de son prix, et la multiplication des ventes d'écrans tactiles ne va pas dans le sens d'une diminution de sa consommation. Les procédés de mise en forme de l'ITO, nécessitant de travailler sous haut-vide et à haute température augmentent aussi le coût global de fabrication de l'électrode.

De plus, on observe sur le marché l'émergence de technologies flexibles, déjà disponibles commercialement à grande échelle (on pense notamment aux téléviseurs OLED de la marque Samsung ou LG). D'un point de vue mécanique, tous les TCO habituellement utilisés présentent une fragilité qui rend leur développement commercial quasi-impossible. En effet, tous ces matériaux présentent rapidement des cassures lorsqu'ils subissent des contraintes mécaniques ce qui induit une perte irréversible de la conductivité électrique.

L'utilisation d'alternatives aux matériaux initiaux semble donc inévitable afin de suivre l'évolution du marché. Ainsi, depuis plusieurs années déjà, des matériaux innovants ont vu le jour et permettent de concurrencer les TCO. On peut citer parmi celles-ci les nanomatériaux carbonés : nanotubes et graphène, mais aussi les nanofils métalliques à base d'argent et de cuivre et les polymères conducteurs. Ces 3 familles de matériaux se dissocient par leur nature

chimique mais aussi par leur coût de fabrication et leurs performances. Selon l'IDTechEx, la part de marché occupée par les différentes alternatives envisageables va passer de moins de 10% à plus de 40% en une dizaine d'années. D'un point de vue économique, les revenus du marché des matériaux conducteurs transparents non-ITO sont estimés à 4 milliards d'euros d'ici 2020, soit une augmentation de 300% pour les 4 prochaines années².



Introduction - Figure 1 : Candidats potentiels au remplacement de l'ITO et évolution de leur marché par l'IDTechEx

Dans le cadre de notre étude, nous avons décidé de nous focaliser sur les polymères conducteurs et les nanofils d'argent. La littérature de leur synthèse et mise en forme en voie classique (spin-coating ou spray) étant assez bien détaillée, nous avons orienté les travaux de cette thèse sur la fabrication de réseaux conducteurs par électrofilage. L'objectif de nos travaux est d'étudier la synthèse de nanofibres de polymère conducteur ou de nanofibres composites à base de nanofils d'argent et de caractériser leurs performances optoélectroniques. L'intérêt de cette technique de dépôt repose sur son très faible coût de production, permettant d'obtenir des réseaux de nanomatériaux 1D homogènes. De plus, l'électrofilage permet l'obtention de nanomatériaux 'mous' continus qui peuvent être une plus-value intéressante dans le domaine d'étude.

Le premier chapitre peut être divisé en deux sous parties. Les performances et limitations des différents matériaux seront tout d'abord présentées et comparées. Ainsi, nous démontrerons en particulier les performances des réseaux de nanomatériaux 1D à base de nanofils métalliques ainsi que l'utilisation de polymères conducteurs. La seconde partie s'attachera à reporter les différents paramètres influençant la fabrication de réseaux homogènes de nanofibres de polymères par électrofilage et leur application dans le domaine des TCM.

Le second chapitre sera consacré à la description détaillée des protocoles de préparation des solutions et des différents paramètres expérimentaux nous ayant permis d'obtenir des filaments. Les différentes techniques de caractérisation utilisées pour mener à bien notre étude seront aussi présentées en détail.

Le chapitre 3 sera consacré à l'étude de la fabrication de réseaux conducteurs de nanofibres polymériques à base de PEDOT:PSS par une technique low-cost et reproductible. Il y sera présenté les différents résultats d'optimisation pour aboutir à un procédé robuste de fabrication d'objets sub-microniques. Différents paramètres seront aussi discutés, comme l'amélioration des propriétés opto-électroniques des réseaux ou leur déposition sur des substrats à géométrie complexe.

Le chapitre 4 sera dédié à la synthèse et l'intégration de nanofils métalliques au sein de nanofibres polymériques composites. Il y sera notamment discuté des paramètres régissant la synthèse des nanomatériaux métalliques, leur stabilité colloïdale au sein de solutions de polymère concentrées et leur mise en forme par électrofilage.

Enfin, une conclusion générale permettra de rappeler et mettre en avant les résultats majeurs de ce travail de thèse et de discuter leur potentiel applicatif dans des dispositifs fonctionnels.

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Electrode (n.f) : *Élément conducteur d'un dispositif électronique qui y remplit une ou plusieurs fonctions : émission, captage ou commande par un champ électrique des électrons ou des ions.*

Transparent (adj) : *Se dit d'un matériau qui laisse relativement passer la lumière.*

L'objectif de ce premier chapitre bibliographique est de recenser les différents matériaux utilisés à l'heure actuelle dans le domaine des matériaux transparents et conducteurs pour des dispositifs optoélectroniques. Il est donc inévitable, en premier lieu, d'étudier et rapporter les performances actuelles de l'ITO, sa fabrication et surtout ses limitations, qui en font aujourd'hui un matériau à remplacer pour certaines applications.

Au vu de la taille du marché découlant de son utilisation, de nombreuses solutions de remplacement sont envisagées. Ces alternatives seront longuement rapportées dans un second temps, qui nous permettra d'aborder les différentes nanostructures carbonées, les électrodes métalliques et à base de nanofils métalliques ainsi que les polymères conducteurs. Ces alternatives devront donc répondre à plusieurs critères de choix tels qu'un prix de fabrication inférieur à celui de l'ITO, des performances mécaniques accrues mais avant tout des propriétés de conduction et de transparence comparables à l'oxyde mixte de référence.

Enfin, nous rapporterons l'état de l'art de l'electrospinning, technique de mise en œuvre de choix dans la fabrication de nanofibres polymériques. Nous nous attacherons à étudier les différents paramètres critiques recensés dans la littérature permettant d'obtenir des réseaux denses de nanofibres homogènes. Nous développerons aussi les récents résultats qu'a apporté l'electrospinning au domaine des électrodes transparentes, tant au niveau de leurs performances optoélectroniques que mécaniques.

A) ELECTRODES TRANSPARENTES ET FACTEURS DE MERITE

Afin de permettre une comparaison entre les différentes solutions proposées, deux paramètres clés sont étudiés : la transmission (%T) et la résistance surfacique (R_{\square}) ou résistance carrée. Le rapport de la transmittance sur la résistance surfacique définit l'électrode transparente idéale. En effet, une haute valeur de la transmittance induira un dépôt transparent qui, corrélé à une faible valeur de résistance surfacique permettra une conduction électrique importante.

La résistance carrée est directement liée à la résistivité électrique du matériau. Elle est appelée résistance carrée ou résistance surfacique, puisque que c'est une valeur définie pour des couches minces, sur lesquelles, les porteurs de charges ne vont se déplacer que de manière horizontale (donc sur la surface), et non pas en profondeur dans le matériau. Il s'agit de la résistance d'un carré de la couche mince, traversée par un courant homogène entre deux arrêtes opposées de ce carré comme le montre la figure 1.

Cette résistance carrée, exprimée en $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ ou Ω/\square , est calculée pour une épaisseur d d'un matériau de résistivité ρ , sur un carré de côté L par la relation suivante :

$$R_{\square} = L \frac{\rho}{d \times L} = \frac{\rho}{d}$$

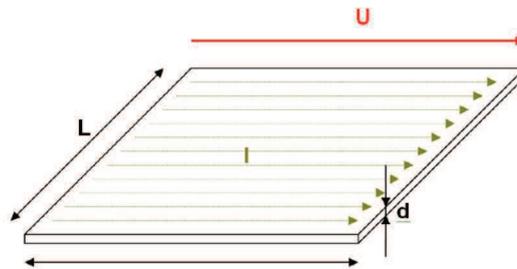


Figure 1 : Principe de la résistance carrée d'une couche mince

Dans le cas de couches minces homogènes, la conduction électrique du matériau est assurée par l'ensemble de la couche, ce qui fait que la conduction finale est intrinsèquement liée à la résistivité du matériau utilisé.

De nombreux indicateurs ont alors été créés afin de pouvoir comparer le mérite des différentes électrodes transparentes réalisées : conduire l'électricité tout en étant le plus transparent possible. Le plus représentatif étant défini par¹ : FM (figure de mérite) = $\frac{T^{10}}{R_{\square}}$.

Cette relation permet de nuancer l'impact d'une faible valeur de transmission sur la valeur finale de FM.

B) LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS

Les premières recherches sur les TCO remontent désormais à plus d'un siècle. En effet, dès 1907, Badeker² remarquait des propriétés optoélectroniques intéressantes aux composés à base de Cu_2O , de PbO et de CdO . Cependant, de manière générale, les oxydes métalliques présents dans la nature allient difficilement transparence et bonne conduction. En effet, les oxydes sont généralement des composés isolants ou semi-conducteurs à grand gap (ou large bande interdite). Afin de pouvoir le qualifier de transparent, un matériau ne doit pas absorber la lumière visible ce qui correspond à un minimum d'énergie de $3,1 \text{ eV}$ ($\lambda=400\text{nm}$)³. Or, très peu de porteurs de charge parviennent à passer un gap aussi important ce qui rend la conduction de ces matériaux relativement pauvre. La synthèse d'oxydes mixtes non stœchiométriques, ou l'inclusion de dopants dans les structures des oxydes permettent d'acquies ce genre de propriétés. En effet, le dopage des matériaux par des atomes riches en électrons (dopage N) ou pauvres en électrons (dopage P), permet de faire apparaitre de nouveaux niveaux d'énergie entre la bande de conduction et de valence. La conduction finale du matériau en est donc grandement améliorée.

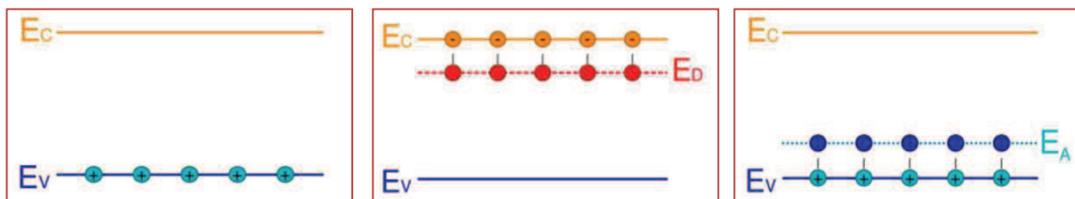


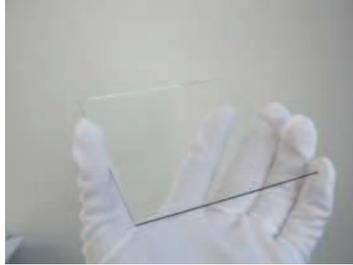
Figure 2: Structures de bandes d'un TCO non dopé (à gauche), dopé N (au centre), dopé P (à droite)

Depuis leur découverte, ces composés font donc l'objet d'intenses recherches et leur étude reste toujours un sujet d'actualité. De nombreux matériaux de type TCO ont donc vu le jour et l'on peut citer en particulier : SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, Cd_2SnO_4 , $\text{ZnO}:\text{B}$, $\text{ZnO}:\text{Ga}$... Parmi tous ces composés, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, l'ITO, s'impose comme le candidat de choix, depuis 1970⁴, dans la réalisation d'électrodes transparentes.

1) L'OXYDE D'INDIUM-ETAIN (ITO)

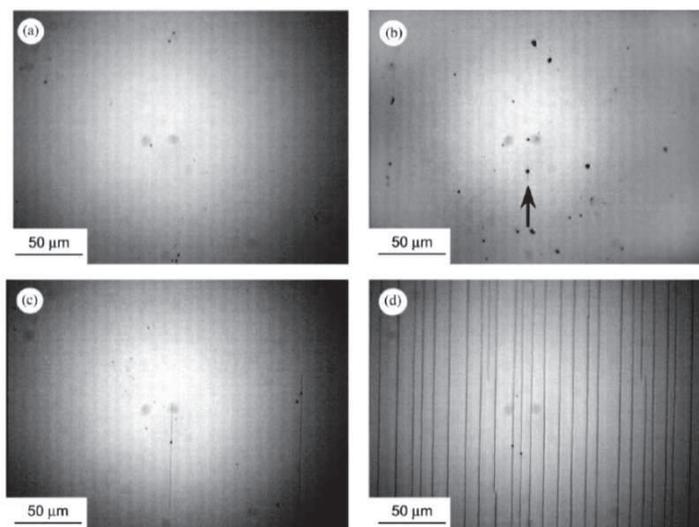
L'oxyde d'indium et d'étain se retrouve généralement sous forme de film dense à la surface de substrats transparents tel que le verre avec lequel il développe une forte adhérence.

Il a l'avantage d'être très transparent dans le domaine du visible (>85% à 550 nm pour une épaisseur de 250 nm) tout en atteignant des valeurs de résistivité surfacique extrêmement faibles de l'ordre de 10-20 Ω /sq selon les conditions de synthèse.



*Figure 3: Film d'ITO transparent sur du verre*⁵

L'ITO peut être déposé selon plusieurs procédés. Parmi les plus utilisés, on retrouve : le dépôt thermique⁶, l'ablation laser⁷, le procédé sol-gel⁸, l'évaporation par faisceau d'électrons⁹ et surtout le dépôt par pulvérisation cathodique¹⁰. Cette technique de dépôt permet la fabrication de films minces et homogènes avec d'excellentes performances. Cependant, de nombreux défauts viennent entraver l'utilisation de l'ITO dans certains dispositifs. En effet, de multiples études mettent en avant de très faibles propriétés mécaniques de ce matériau (autant en flexion qu'en traction), qui donnent lieu à des craquelures en surface du matériau (dépendant de l'épaisseur de la couche et du rayon de courbure de la flexion). Ces défauts de surface induisent une diminution drastique des performances optoélectroniques, notamment en termes de conductivité, même avec de faibles rayons de courbure¹¹⁻¹⁴.



*Figure 4: Fracture progressive d'un film d'ITO (100nm) pendant un test de traction horizontal (dans le sens de la flèche), a)ITO non tracté, b)1,28% de traction, c)1,42%, d)3,42%*¹²

De plus, la fabrication de l'ITO nécessite l'utilisation de températures élevées, peu compatibles avec des substrats flexibles polymériques tels que le Polyéthylène Téréphtalate (PET), dont la T_g est bien inférieure à la température de mise en oeuvre^{15,16}. Enfin, des études plus récentes, portant sur les alternatives plausibles à cet oxyde ont montré sa faible transparence dans le domaine de l'IR qui peut être dommageable dans certaines applications (les cellules solaires infrarouge par exemple)^{13,17}. Ainsi, malgré des propriétés électro-optiques très intéressantes, l'ITO présente plusieurs inconvénients majeurs tant stratégiques (faibles quantités d'indium et prix) que technologiques (flexibilité faible) qui ont ouvert la voie au développement de stratégies de remplacement.

2) LES AUTRES TCO

Divers oxydes de substitution ont vu le jour, afin de limiter ou d'éliminer la proportion d'indium dans les matériaux. On peut citer par exemple : Zn-In-Sn-O, Ga-ZnO, Al-ZnO ou l'oxyde de fluor dopé à l'étain (FTO)¹⁸⁻²⁰. D'après l'étude de Hiramatsu¹⁸, de tels oxydes transparents peuvent atteindre des valeurs de résistivité proches de celles de l'ITO pour des températures de dépôt beaucoup plus faibles. A titre d'exemple, la résistivité d'un film mince de ZnO dopé Al s'approche de $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ à 100°C contre $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ pour un film d'ITO à 300°C ²⁰. Un gain économique semble donc être sensiblement apporté par l'utilisation de ces oxydes (totalement dépourvus en indium) en comparaison à l'ITO (dont le %atomique en indium varie de 90 à 95%).

Malheureusement, si l'aspect économique semble résolu par ce type de matériaux, ils présentent tout de même des défauts majeurs assez comparables à ceux observés pour leur prédécesseur. Il est encore difficile de maîtriser une bonne cristallinité sur des surfaces très larges avec des températures de travail aussi faibles. Enfin, la stabilité à long terme de tels composés est nettement plus faible que celle de l'ITO. On observe une forte diminution des performances de conduction après exposition à diverses atmosphères, notamment en forte humidité¹⁵. L'aspect flexibilité reste là aussi non solutionné.

C) LES DIFFERENTES ALTERNATIVES

Dans le cadre de notre étude, les électrodes sont formées de nanomatériaux 1D à haut facteur de forme (nanofils et nanofibres dont le rapport longueur/diamètre est supérieur à 200 en général). Ces couches minces ne peuvent pas être considérées comme homogènes puisque

leur taux de couverture n'est jamais de 100%. Ainsi, un paramètre important va entrer en jeu pour assurer un mécanisme de conduction : la percolation.

La percolation, est le fait de faire circuler une information entre deux points en utilisant des jonctions entre les différents constituants de la matière. C'est un mécanisme qui possède un point critique, en dessous duquel l'information n'est pas du tout transmise entre les deux points (elle ne l'est que partiellement dans le matériau), et à partir duquel l'information est totalement transmise. Dans notre cas, si le dépôt de nanomatériaux 1D n'est pas suffisamment dense, la conduction ne sera assurée qu'en proximité immédiate des points de contact, donc l'information ne traversera pas la surface entière et aboutira à une valeur infinie de R_{\square} , malgré une conduction intrinsèque du nanomatériau (figure 2a). En densifiant le réseau, l'augmentation des contacts entre les nanomatériaux va permettre d'augmenter le chemin parcouru par le courant jusqu'à atteindre une densité suffisante permettant une conductivité optimale (figure 2b).

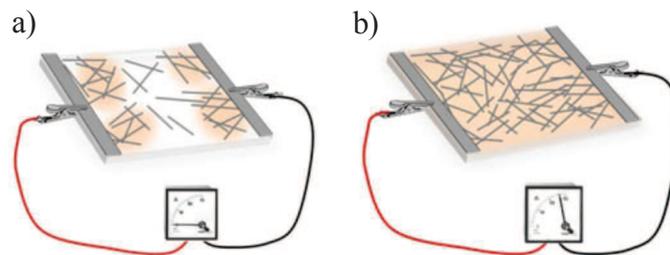


Figure 5 : Principe de la percolation électrique pour des nano-objets 1D²¹ : a) régime non percolant, b) régime percolant

La percolation est donc directement liée à la morphologie des objets formant le dépôt : plus le facteur de forme sera important et plus ils pourront porter l'information sur des longues distances. Ainsi, il faudra utiliser moins de matériau afin d'atteindre le seuil de percolation ce qui nous permettra d'obtenir un dépôt plus transparent. Des simulations de percolation et des travaux expérimentaux ont permis de mettre en évidence ce phénomène²²⁻
24

1) CARBONE ET NANOMATERIAUX

Depuis 1991 et la découverte des nanotubes de carbone par Ijima (controversée)²⁵, la communauté scientifique est en ébullition devant les formes allotropiques du carbone. Le prix Nobel de physique obtenu par Geim et Novoselov à propos de leurs travaux sur le graphène (2010) a ouvert la voie à un pan entier de la recherche sur ces nanomatériaux²⁶. Ces

recherches touchent aussi le domaine des matériaux conducteurs transparents grâce à des performances en conduction singulières dues à leurs structures remarquables.

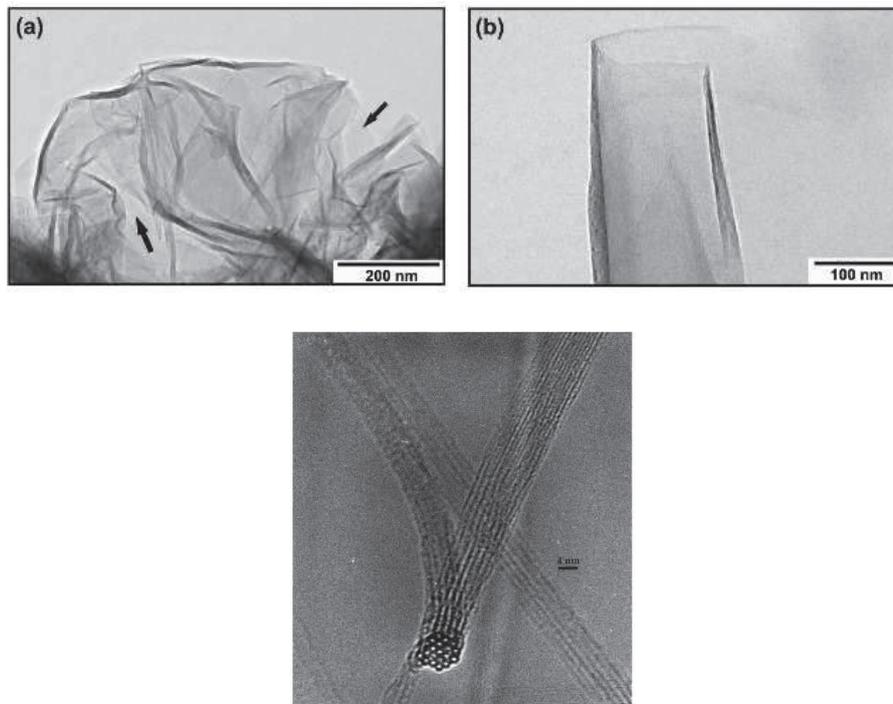


Figure 6 : Clichés de microscopie en transmission de feuillets de graphène (a et b)²⁷ et de nanotubes de carbone²⁸

a) Les nanotubes

Les nanotubes sont une forme allotropique du carbone, de diamètre nanométrique et constitués d'une feuille d'atomes de carbone enroulés en forme de tube. La géométrie des tubes peut varier (zigzag, chaise ou chiral), mais les deux grandes familles qui s'opposent sont les nanotubes mono-parois et les nanotubes multi-parois (constitués d'une imbrication de nanotubes de diamètre croissant). La dimension de ces derniers est incompatible avec notre domaine d'étude, la transparence n'étant pas du tout adaptée. Ainsi, les études se concentrent sur la fabrication de réseaux percolant à base de nanotubes monofeuillets. Ces matériaux ont la particularité d'être particulièrement résistants mécaniquement mais aussi d'assurer une conductivité intrinsèque et une bonne stabilité thermique²⁹. A l'heure actuelle, de multiples études ont déjà intégré des nanotubes de carbone en tant qu'électrode transparente dans des dispositifs fonctionnels, le tableau suivant répertorie, de manière non exhaustive, les différentes performances optoélectroniques de tels réseaux dans la littérature. Les différences de valeurs de R_{\square} et de %T sont principalement dues aux différentes techniques de fabrication des nanotubes.

R_{\square} (Ohm.sq ⁻¹)	%T	Source
84	90	Nasibulin <i>et al.</i> ³⁰
100	90	Mirri <i>et al.</i> ³¹
57	65	Kim <i>et al.</i> ³²
200	85	Zhou <i>et al.</i> ³³
24	83,4	Feng <i>et al.</i> ³⁴

Tableau 1 : Propriétés optoélectroniques de différents réseaux de nanotubes de carbone

La représentation suivante illustre les performances des divers matériaux utilisés dans la littérature, et notamment les nanotubes de carbone.

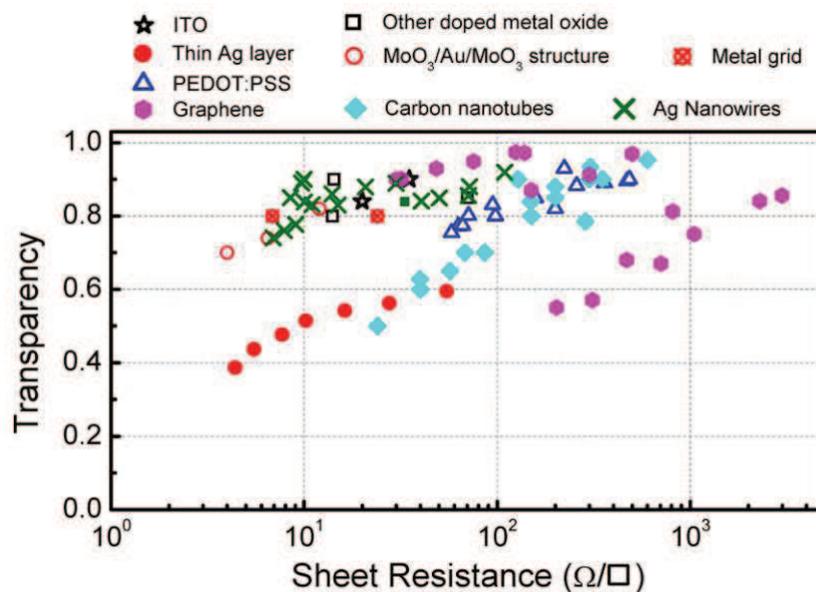


Figure 7 : Performances optoélectroniques ($R=f(T)$) des différentes alternatives à l'ITO³⁵

Ces valeurs mettent en évidence le fait que les nanotubes sont en très léger retrait par rapport aux valeurs de l'ITO. De plus, le principal inconvénient de cette alternative réside dans la difficulté, quel que soit le mode de synthèse, à obtenir des produits assez purs. Des étapes de tri sont nécessaires pour fabriquer des réseaux avec une conductivité optimale³⁶. Cela n'a pas empêché le développement commercial de ce marché, qui compte plusieurs entreprises qui vendent des feuilles transparentes à base de nanotubes de carbone (on peut citer XinNano Materials, Inc, qui revendique des feuilles à 106R \square /sq et 95%T).

b) Le graphène

Le graphène est un arrangement hexagonal d'atomes de carbone en feuillet bidimensionnel. Il représente une alternative crédible, puisqu'il répond à de nombreux critères

essentiels dans le domaine des électrodes transparentes : une excellente mobilité électronique (supérieure à $15000\text{cm}^2.\text{V.s}^{-1}$) couplée à une transparence élevée (97,7% pour une couche monoatomique de graphène)^{37,38}. La résistance limite fondamentale d'une monocouche de graphène est de $6\text{k}\Omega/\square$ ³⁹, l'empilement de plusieurs couches est donc obligatoire si l'on veut obtenir des performances comparables à celle de l'ITO en terme de résistance surfacique R_{\square} . De nombreuses optimisations des procédés de synthèse et de dopage ont été étudiées⁴⁰⁻⁴⁴ et les performances se situent globalement un peu en dessous de celles obtenues avec des nanostructures métalliques, même si le graphène rapporte des performances mécaniques plus intéressantes et une assez grande stabilité chimique. La combinaison du graphène et d'autres alternatives permet aussi d'atteindre des valeurs intéressantes⁴⁵.

La littérature est extrêmement fournie dans ce domaine, et nous pouvons citer diverses études montrant la fabrication de dispositifs fonctionnels (diodes organiques^{46,47}, photo-détecteurs^{48,49}, photovoltaïque⁵⁰⁻⁵²) à base de graphène ou d'oxyde de graphène.

2) LES METAUX ET LEURS NANOSTRUCTURES

Les métaux, de part leur structure électronique dans laquelle les bandes de valence et de conduction se recouvrent, présentent l'avantage majeur d'une excellente conductivité. La contrepartie de cette propriété est que les métaux présentent une très forte opacité à la lumière. De ce fait, une couche mince métallique, aussi conductrice soit-elle, ne peut pas être utilisée telle qu'elle en électrode transparente puisque la conduction est proportionnelle à l'épaisseur du film⁵³ et que ce dernier est très rapidement opaque. Ainsi, de nombreux travaux ont été entrepris afin de fabriquer et maîtriser la synthèse de nano-objets métalliques et d'en étudier les performances opto-électroniques. Parmi toutes les nanostructures, les nanofils semblent être un objet de choix, car leur grand facteur de forme (en général supérieur à 80), permet de fabriquer des réseaux peu denses et suffisamment percolants. Parmi la densité de métaux existants, nous allons principalement nous intéresser à l'argent, au cuivre et à l'or qui sont les 3 métaux qui concentrent l'attention des chercheurs aujourd'hui.

a) Argent

L'argent est le métal de transition qui présente la plus grande conductivité électrique, c'est donc logiquement que les premières études ont porté sur ce métal. Les synthèses de nanofils d'argent en solution, sont désormais bien maîtrisées et permettent d'obtenir des nanofils très concentrés⁵⁴. Le procédé de synthèse des nanofils repose sur la réduction de nitrate d'argent en présence d'éthylène glycol. La croissance unidirectionnelle des nanofils est

assurée par un agent de surface, le PVP. Le mécanisme de croissance, tel qu'il a été proposé par Sun, est représenté sur la figure suivante⁵⁵.

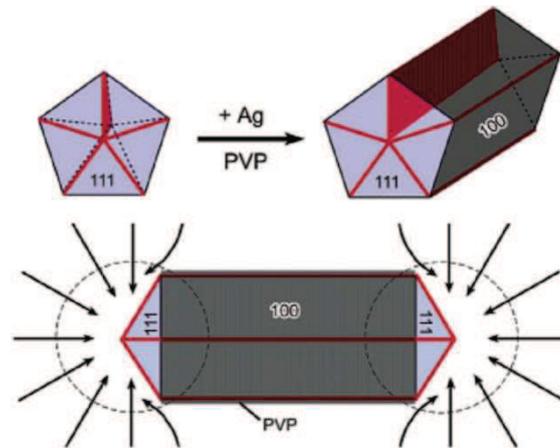


Figure 8 : Mécanisme de croissance des nanofils d'argent proposé par Sun⁵⁵

Les paramètres expérimentaux sont la clé de la réussite lors de la synthèse de nanostructures. Dans le cadre de la fabrication de nanofils d'argent, la température, la concentration ou le poids moléculaire en agent encapsulant voire même l'agitation pourrait avoir un effet notable sur la réussite ou non de la synthèse^{56,57}. Dans des conditions classiques, il est possible d'obtenir des fils d'un diamètre moyen de 60nm pour une longueur d'environ 10 microns⁵⁸.

La fabrication de tels nano-objets est toujours accompagnée de sous-produits de plus petite dimension (rods/particules). Diverses étapes de séparation sont nécessaires et rendent donc le procédé un peu plus long. Parmi celles-ci, on peut citer la centrifugation multi-étapes^{59,60} ou la filtration⁶¹. La méthode la plus originale et la plus simple reste cependant la décantation. Des chercheurs du laboratoire dans lequel j'effectue ma thèse ont réussi à obtenir des nanofils concentrés en une seule étape⁵⁸. Cela reste aujourd'hui la méthode la plus aisée de séparation.

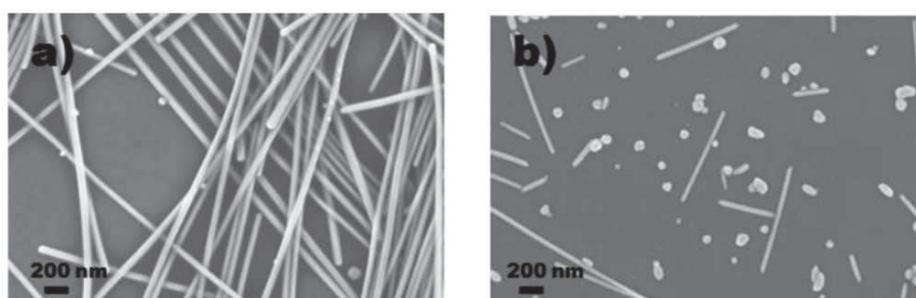


Figure 9 : Clichés MEB après décantation de nanofils d'argent : (a) produit décanté, (b) surnageant⁵⁸

b) Cuivre

Même si à l'heure actuelle, l'argent est prédominant dans la recherche sur les nanofils, le cuivre est aussi à l'étude. En effet, avec des propriétés de conduction assez proches, il est beaucoup moins cher et plus abondant. Son principal inconvénient résiderait surtout dans sa stabilité. La méthode de synthèse classique nécessite l'utilisation d'autoclaves et de pressions élevées⁶², mais d'autres synthèses alternatives existent où le nitrate de cuivre est réduit par l'hydrazine en milieu aqueux par exemple⁶³. La différence majeure avec l'argent est l'obtention de solutions aqueuses. Les nanofils croissent à partir de germes sphériques et ont des dimensions proches de celles des fils d'argent (90nm de diamètre pour 10µm de long)⁶⁴.

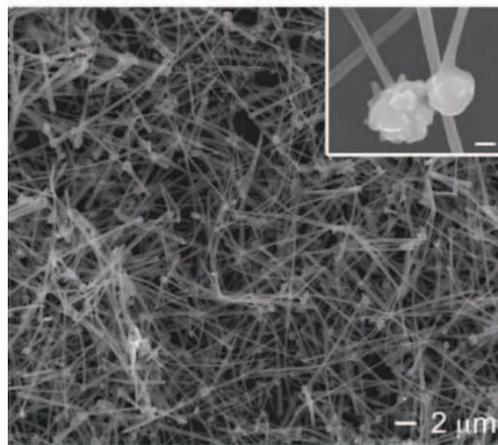


Figure 10 : Cliché MEB de nanofils de cuivre. Insert : Germes sphériques de nanofils de Cu⁶⁴

La synthèse de tels nano-objets étant relativement maîtrisée, l'intégration de nanofils dans des dispositifs fonctionnels est désormais l'objet de recherches intensives. Les nanofils étant en solution (alcoolique en général pour les nanofils d'argent, aqueuse pour Cu), de nombreuses techniques de dépôt peuvent être envisagées. Elles doivent permettre la fabrication de réseaux denses, homogènes et de grande surface afin de rendre les fils compétitifs avec l'ITO.

c) Or

Les nanofils d'or, bien que marginalement utilisés par rapport à l'argent ou au cuivre peuvent être une solution viable afin de contourner les problèmes des deux métaux précédents. Les réactions parasites en surface des nanofils d'or sont quasiment inexistantes ce qui préserve la nature conductrice des fils sur un long terme. Son principal inconvénient en vue d'une industrialisation résiderait dans son prix : 78 fois plus cher que l'argent, 8200 fois plus cher que le cuivre suivant les cours en mai 2016.

La fabrication d'or nanométrique est connue depuis de nombreuses années, mais la synthèse reproductible de nanofils est encore assez peu bibliographiée. Deux types de synthèses par voie chimique sont principalement étudiés : la voie organique et la voie aqueuse.

Dans le premier cas, les nanofils d'or sont synthétisés par une réduction de sels métalliques en présence du couple oleylamine/acide oléique. Ces réactions permettent l'obtention de nanofils en quantité intéressante, avec une bonne cristallinité et un diamètre inférieur à 10nm⁶⁵⁻⁶⁷. Ils sont souvent accompagnés de sous-structures nanométriques assez difficiles à séparer. La seconde voie, développée par le groupe de Murphy notamment, est une synthèse colloïdale en présence d'acide (ascorbique en général) et de tensioactifs qui vont contrôler la croissance 1D des nano-objets⁶⁸⁻⁷⁰. La modification des paramètres de synthèse (concentration en sels d'or et en tensio actif, utilisation de catalyseur métallique...) amènent à des objets avec des facteurs d'aspect modifiables⁷¹

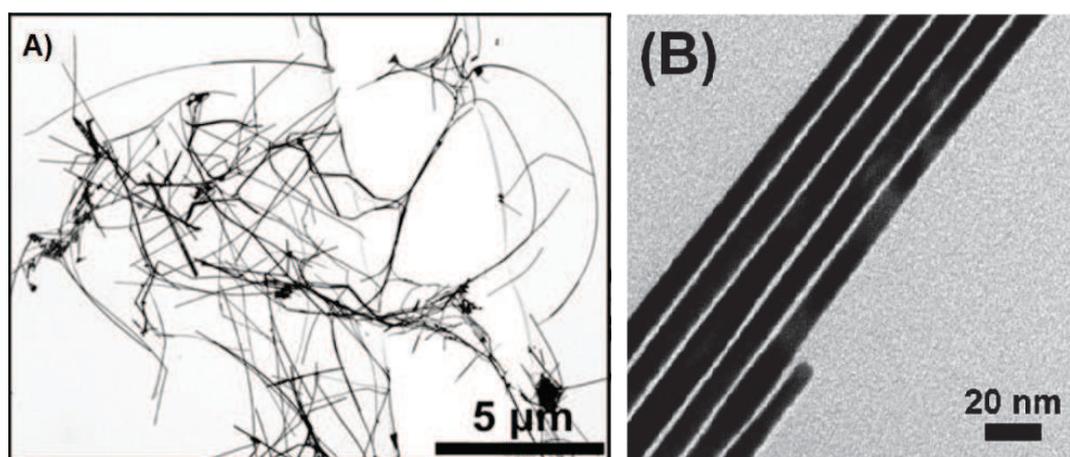


Figure 11 : Clichés TEM de nanofils d'or obtenus a) par voie aqueuse⁷², b) par voie organique⁶⁵

d) Propriétés et limites

Parmi toutes les méthodes de dépôt existant dans la littérature, il est judicieux d'employer des techniques à bas coût et pour lesquelles les performances des électrodes restent optimales. On peut citer le spray⁷³, le spin-coating⁷⁴ qui sont les techniques les plus utilisées dans la littérature. D'autres techniques plus marginales peuvent être utilisées, telles que le dip-coating ou le dépôt au pinceau, mais ne permettent pas un développement industriel^{75,76}.

Les nanofils d'argent possèdent des performances optoelectroniques très proches de celles de l'ITO. En effet, la majorité des études dans la littérature rapporte des valeurs de résistance carrée entre 10 et 100Ω/sq pour des valeurs de transmissions aux alentours de 85-

90%^{13,58,73,77-79}. Les performances de tels réseaux peuvent être modifiées de nombreuses façons pour obtenir les réseaux les plus conducteurs et transparents possibles. L'obtention de fils de plus grand facteur d'aspect, par exemple, permet d'augmenter la probabilité de contact des fils entre eux ce qui entraîne une nette augmentation du nombre de chemins de percolation. Les figures suivantes présentant l'évolution de la valeur de R_{\square} en fonction du facteur d'aspect des fils (L/D) met bien en évidence ce phénomène. On note aussi une dépendance du $\%T_{550}$ en fonction de la morphologie des fils. En effet, à valeur de R_{\square} constante, on note une très nette augmentation de la transparence, due à la diminution de la densité de fils nécessaire pour atteindre la percolation du réseau^{24,80}.

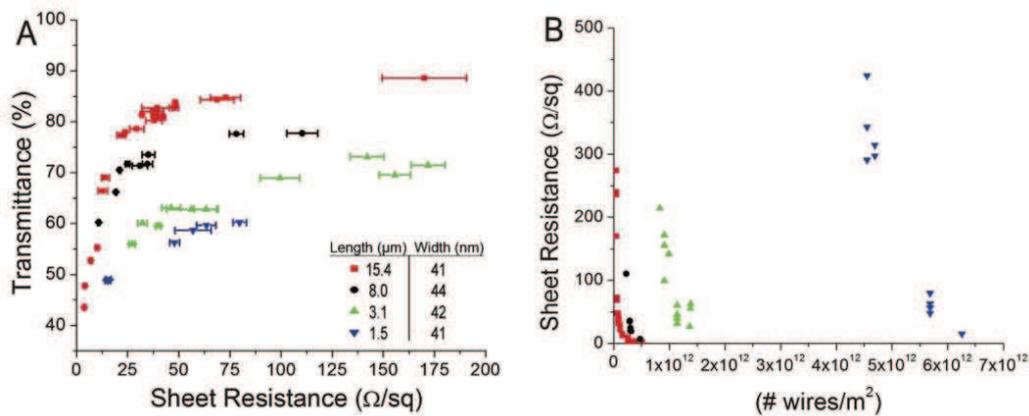


Figure 12 : Evolution des performances optoélectroniques de dépôts de nanofils d'argent en fonction du facteur d'aspect des fils et de la densité du réseau²⁴

Les propriétés optiques et électriques de fils de nanofils sont donc très largement dépendantes du diamètre et de la surface de couverture. Pour des réseaux optimisés, les valeurs sont très comparables à la littérature de l'ITO ou du graphène comme l'illustre la figure suivante.

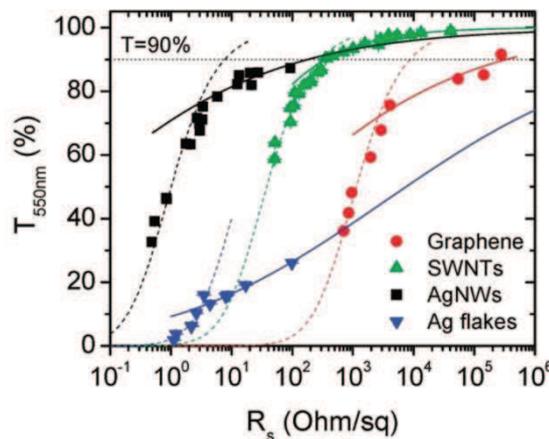


Figure 13: Evolution de R_{\square} en fonction de la transmittance à 550 nm de films minces de nanomatériaux⁸¹

On voit clairement que pour des nano-objets 1D qui nécessitent une percolation, un modèle théorique (lignes pointillées pour le régime massif et ligne continue pour le régime percolant) peut être utilisé pour s'ajuster aux valeurs expérimentales⁸¹.

Les résultats obtenus avec des nanofils de cuivre sont relativement proches de ceux obtenus avec les fils d'argent puisque leur conductivité électrique est assez proche (63MS.m^{-1} pour Ag, 59MS.m^{-1} pour Cu)^{82,83}. La facilité d'obtention de nanofils avec des longueurs beaucoup plus importantes pour le cuivre contrebalance sa plus faible conductivité électrique. Différents traitements sont appliqués aux fils afin d'augmenter la conductivité et de diminuer les résistances de jonction. Les meilleurs couples R_{\square}/T de telles électrodes sont de 17Ω pour 94%T à 550nm.

Cependant, les nanofils de cuivre sont beaucoup plus oxydables et sensibles vis-à-vis de l'oxygène du fait d'un potentiel Redox sensiblement plus faible. Leurs performances en sont donc très rapidement dégradées et la conductivité peut chuter de plusieurs ordres de grandeur. Afin de résoudre ce problème, des couches protectrices sont souvent fabriquées autour des nanofils. Elles sont composées de fines couche de métal ou d'oxyde transparent. Elles permettent dans le cas de nanofils de cuivre de multiplier par 1000 la résistance à l'oxydation, et gardent des valeurs acceptables ($84\%T-60\Omega/\text{sq}$ pour des fils de Cu:Ni, $80\%T-47\Omega/\text{sq}$ pour des fils décorés de AZO)^{84,85}. Par le biais de tels procédés, des électrodes cuivre-nickel peuvent garder leurs performances sur plusieurs jours, là où des fils d'argent ou de cuivre ont une dégradation exponentielle de R_{\square} à partir de 3 à 5 jours. La résistance carrée pouvant être multipliée par 10 pour l'argent, passant de 50Ω à plus de 500Ω et par 40 pour le cuivre du fait du vieillissement.

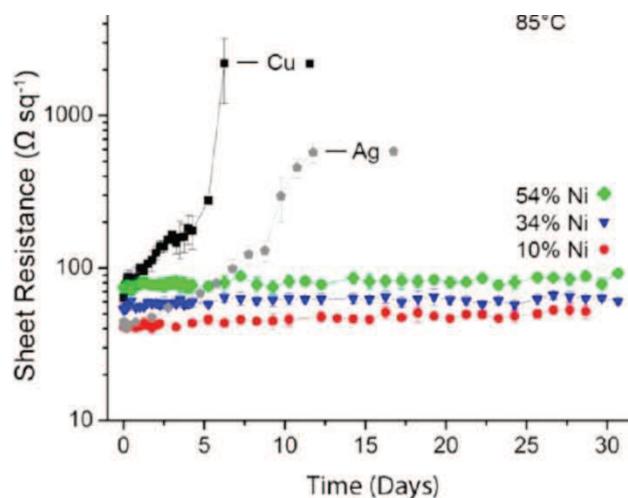


Figure 14 : Evolution de R_{\square} en fonction du temps (en jours) pour des fils de cuivre, d'argent et de curponickel⁸⁴

En dépit de leur piètre stabilité environnementale, ces électrodes à nanofils possèdent la capacité d'être extrêmement flexibles, probablement par le caractère repositionnable des fils enchevêtrés mais physiquement non liés les uns aux autres. Le caractère ductile des métaux utilisés est une autre propriété de choix dans leur utilisation en tant qu'électrode flexible. C'est là tout l'intérêt de leur utilisation : là où l'ITO craque très rapidement sous des contraintes mécaniques, les électrodes à nanofils peuvent résister à des contraintes très importantes avec une variation infime de leurs propriétés. Différentes équipes ont pu montrer que même après des milliers de flexions, les performances restent remarquables⁸⁶⁻⁸⁹. A titre d'exemple, il a été observé une augmentation de seulement 2% de R_{\square} pour des films minces de nanofils sur substrat flexible après 1000 cycles, lorsque l'ITO voit sa résistance multipliée par 400 après seulement 200 cycles⁷⁴.

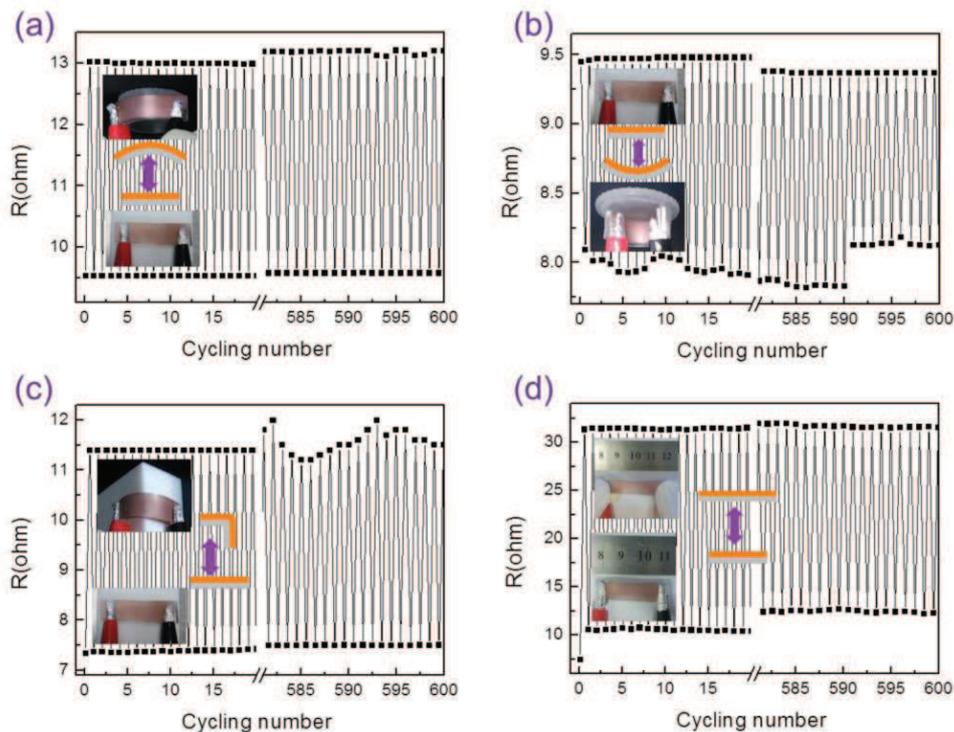


Figure 15 : Evolution de la conductivité d'élastomères à base de nanofils de cuivre : (a) flexion vers le haut, (b) flexion vers le bas, (c) flexion verticale, (d) étirement⁸⁹

Enfin, malgré peu d'études dans ce domaine, les nanofils d'or peuvent aussi être utilisés en tant qu'électrode transparente comme il a été montré dans certaines études^{90,91}. Le groupe de Kraus a cependant démontré que les performances de tels réseaux, synthétisés par voie organique, présentent des résistances de contact très importantes à cause du ligand oleylamine. Cependant, elles sont améliorables par l'utilisation de plasma qui permet de souder les jonctions entre elle ce qui a pour conséquence une diminution importante des

résistances de contact⁹². Les réseaux de nanofils peuvent aussi être mis en forme à l'aide d'une méthode « template ». Ce genre d'arrangement permet d'atteindre 227Ω à 92%T et de maintenir des performances identiques après des centaines de flexions⁹³.

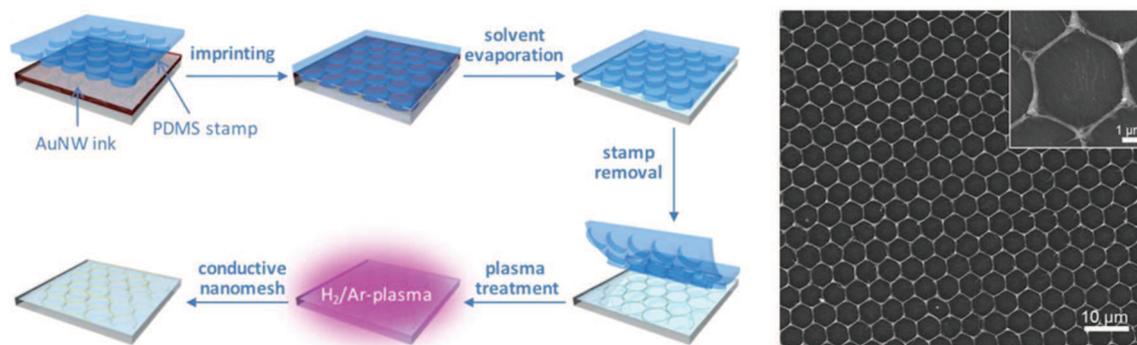


Figure 16 : Procédé de fabrication d'électrodes transparentes à base de nanofils d'or par méthode « template »⁹³

Avec ce genre de performances remarquables, ces électrodes ont déjà trouvé des applications dans tous les domaines possibles utilisant des électrodes transparentes flexibles et/ou sur supports organiques. Des démonstrateurs et prototypes dans le domaine des capteurs, des LEDs organiques, des écrans tactiles capacitifs ou des cellules solaires à nanofils ont vu le jour dans les dernières années^{58,94-98}. Le principal défaut réside donc dans la stabilité chimique des fils, qui nécessitent généralement une gaine de protection dont le procédé de fabrication accroît le coût final. On peut aussi se poser la question de la toxicité et l'éco-toxicité de telles électrodes. Cette problématique est assez récente, mais les premiers résultats ne semblent pas très positifs, laissant penser que plus d'attention devrait être portée à d'éventuels relargages de matériaux nano-métallique⁹⁹.

3) LES POLYMERES CONDUCTEURS

Dans l'optique de procédés bas coût, facilement transposables industriellement et à base de matériaux peu coûteux, l'utilisation de polymères conducteurs en voie liquide semble être prometteur. Les familles des polyanilines, polypyrroles et polythiophènes présentent des analogies dans leurs structures chimiques. Leur structure électronique leur permet d'acquérir des propriétés de conduction assez proche de celles des métaux. On note dans ces 3 molécules, la présence de liaisons fortement délocalisées sur des cycles à 5 ou 6 atomes de carbone et la présence d'hétéroatomes riches en électrons (azote ou soufre). Le développement de ces molécules a valu le prix Nobel de chimie en 2000 à ses inventeurs, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa, preuve de l'intérêt fondamental de ce type de matériau.

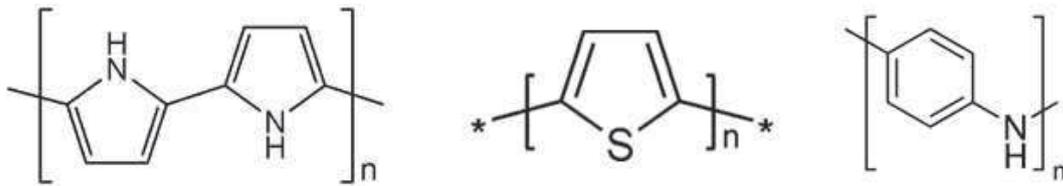


Figure 17 : Structures chimiques des différents polymères conducteurs : (a) polypyrrole, (b) polythiophène, (c) polyaniline

Découvert dans les années 1990, le Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (abrégé PEDOT :PSS dans la suite du manuscrit) est un des polymères conducteur le plus décrit et le plus utilisé dans le milieu des films minces pour l'optoélectronique¹⁰⁰⁻¹⁰².

a) Le PEDOT : Synthèse et performance

Le PEDOT, polymère dérivé de la familles des polythiophènes, a été beaucoup utilisé dans la fabrication de dispositifs électroniques organiques^{103,104}. Le PEDOT est synthétisé par polymérisation de son monomère EDOT. Cette étape peut se faire via différentes méthodes. La polymérisation oxydante (en utilisant des agents oxydants à base de fer, ou Na₂S₂O₈ chez Bayer) permet d'obtenir un polymère difficilement soluble dans les solvants classiques, mais dont les propriétés électroniques sont intéressantes^{105,106}. La solubilité aqueuse est alors apportée par l'ajout d'un polyelectrolyte, le PSS qui lui confère une solubilité aqueuse. Le PEDOT:PSS est alors une solution de couleur bleu foncé, commercialisée par différentes sociétés sous les noms de BaytronP® ou Clevios®. Il peut aussi être directement fabriqué sur des substrats via une polymérisation électrochimique qui forme une fine couche bleutée en surface de l'anode¹⁰⁷. Enfin, une méthode plus originale consiste à utiliser des métaux de transition comme agents de couplage pour des réactions organométalliques¹⁰⁸. Dans tous les cas, le PEDOT obtenu possède une teinte légèrement bleutée et des caractéristiques optoélectroniques intéressantes.

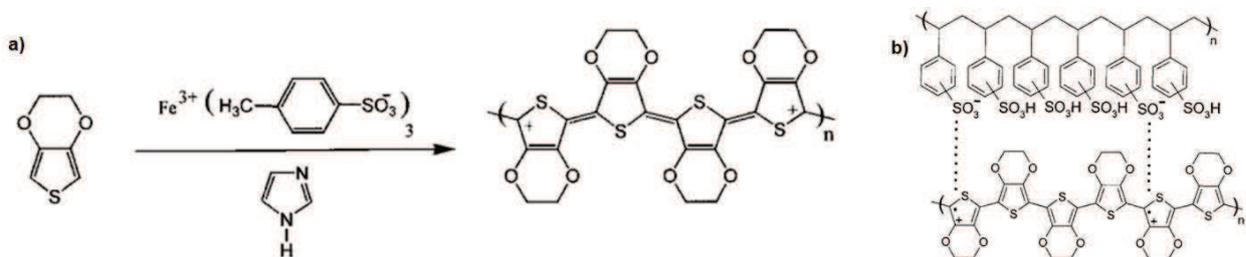


Figure 18 : (a) Réaction de polymérisation du monomère EDOT selon De Leuw¹⁰⁹, (b) structure du PEDOT:PSS

La conductivité intrinsèque du PEDOT:PSS seul n'étant pas optimale, (de 1 à 10S/cm contre plus de 4000 pour l'ITO), plusieurs méthodes ont été développées dans la littérature

afin de remédier à ce problème. Des solvants organiques, au point d'ébullition élevé, tels que le DMSO, l'éthylène glycol peuvent être rajoutés aux suspensions de PEDOT:PSS. L'ajout d'acides permet aussi une amélioration notable de la conductivité du PEDOT:PSS. Leur ajout n'affecte en rien les propriétés de transparence des couches minces¹¹⁰⁻¹¹³. Des valeurs de 67Ω pour 87%T ont été reportés par le groupe de Ouyang après traitement H₂SO₄ par exemple¹¹⁰.

La figure suivante illustre la variation de la conductivité de films minces de polymères conducteurs par immersion dans différents solvants. On note que les courbes suivent toujours la forme des courbes théoriques $T=f(R\Box)$. On note aussi une augmentation des propriétés optiques après rinçage. Dans le cadre de cette étude, le PEDOT est synthétisé directement sur le substrat par l'oxydation de son monomère. Dans ce cas, certaines espèces oxydantes, telles que les précurseurs de fer (FeCl₃) peuvent rester en surface et c'est leur élimination qui entraîne une augmentation de la transparence¹¹⁴.

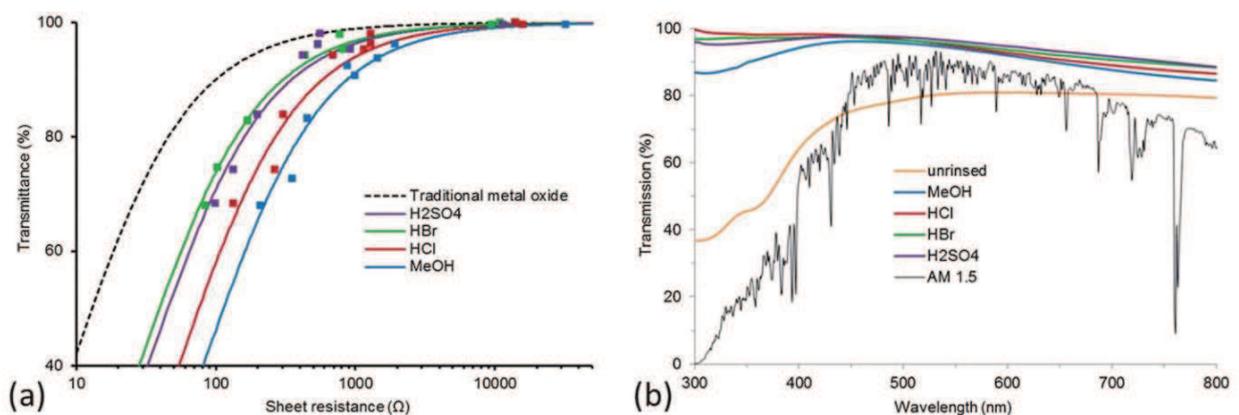


Figure 19 : (a) Courbes $T=f(R)$ pour des films minces de PEDOT:PSS rincés par différentes solutions, (b) spectres UV des films minces dopés¹¹⁴

b) Avantages et inconvénients

Le grand avantage de ce genre de polymère réside dans son bas coût de production et de procédé, tout en permettant une utilisation dans des dispositifs extrêmement flexibles. Lipomi *et al* ont pu démontrer la fabrication de films de PEDOT:PSS sur des substrats élastomériques possédant une facilité d'étirement importante : après 1000 étirements successifs de 20% de la taille initiale¹¹⁵, on ne voit aucune détérioration de la résistance de surface et de la transmittance (750Ω pour 96%T). De façon comparable, le groupe de Kim a étudié le remplacement de l'ITO par un film mince de PEDOT :PSS sur PET et soumis ce dispositif à des tests de flexion. Les résultats démontrent une stabilité de la cellule organique beaucoup

plus importante et qui reste stable après 300 flexions comme on peut le voir sur la figure suivante.

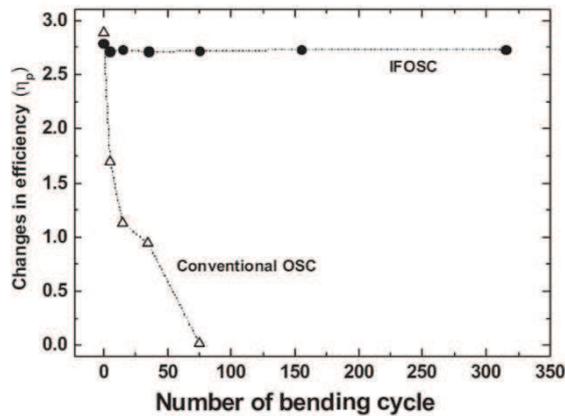


Figure 20 : Evolution de l'efficacité de la cellule solaire organique (IFOSC) et la cellule en ITO (OSC) au cours de tests de flexion (rayon de courbure 8mm)¹¹⁶

L'intégration de PEDOT:PSS dans des OLEDs flexibles a ainsi été reporté de nombreuses fois¹¹⁷⁻¹¹⁹ ainsi que dans des électrodes pour des cellules solaires organiques selon différents procédés¹²⁰⁻¹²². A l'heure actuelle, ces électrodes possèdent des performances proches de l'ITO dans certains cas, et semblent posséder un avenir intéressant. Cependant certaines études montrent des problèmes de stabilité dans le temps de tels matériaux suite aux différents stress environnementaux auquel peut être confronté le dispositif final. Il est montré qu'ils ont tendance à se dégrader à cause de l'humidité, de la température ou de l'exposition aux UV¹²³⁻¹²⁵. Cette dégradation est directement corrélée à une perte des propriétés électriques du film et donc de nombreuses améliorations restent à apporter dans cette direction, notamment par la possible encapsulation des dispositifs finaux.

Ainsi, toutes les alternatives proposées dans cette première partie montrent que le remplacement progressif de l'ITO est en très bonne voie, des solutions commerciales existant déjà sur le marché. Au milieu de toutes les solutions possibles, le PEDOT:PSS semble être un matériau de choix puisque ses propriétés optoélectroniques et son faible cout ont déjà démontré d'excellents résultats dans des intégrations fonctionnelles. L'utilisation de nanomatériaux 1D (comme les nanofils), a démontré optiquement des résultats très intéressants. En effet, la fabrication de réseaux percolants permet un maillage large qui laisse passer une grande partie de la lumière. Or, à l'heure actuelle, seules des techniques de dépôt 'pleine-plaque' sont à l'étude pour les polymères conducteurs. L'utilisation de nanomatériaux

1D (optiquement intéressants) à base de PEDOT:PSS (économiquement intéressant) pourrait donc être une solution de plus au remplacement de l'ITO.

D) ELECTROSPINNING

L'électrospinning est une technique de dépôt, dont la première trace remonte à 1934, où Formhals traite de l'utilisation de la force électrostatique pour procéder à la mise en forme de filaments artificiels¹²⁶. Depuis cette date, de nombreux travaux de recherche ont été réalisés afin d'utiliser l'électrospinning pour mettre en forme une grande variété de polymères. Comme en atteste le graphique suivant, l'électrospinning est actuellement une technique très employée et en pleine expansion au cours des 10 dernières années.

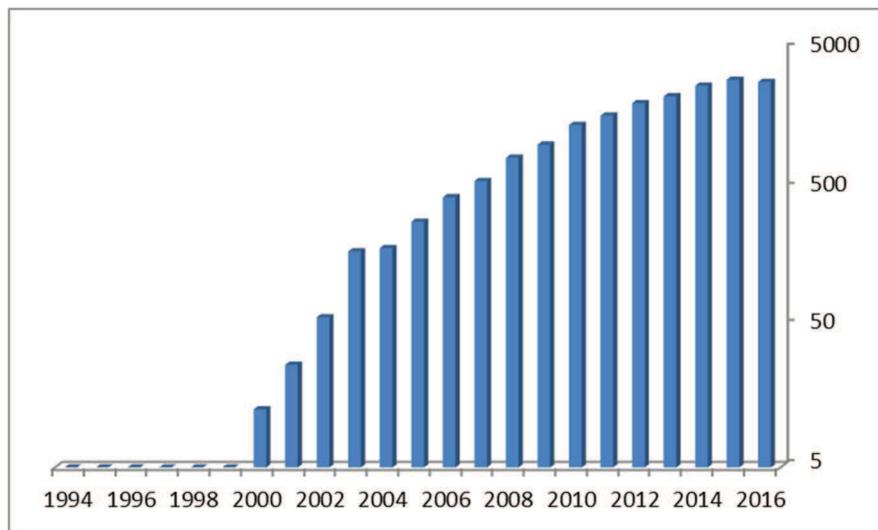


Figure 21: Nombre de publications obtenues par année sur le terme 'electrospinning' sur la base de données Sci-Finder

1) PRINCIPE

L'électrospinning est, par définition, un procédé permettant la fabrication de nanofibres par le biais d'un jet de solution de polymère ou de polymère fondu chargé électriquement. Même si il existe d'autres méthodes de formation de nanofibres (melt-spinning, dry-spinning, wet-spinning), l'électrospinning reste la méthode permettant l'obtention d'objets dont le diamètre est le plus faible.

D'un point de vue expérimental, ce procédé nécessite trois principales composantes : une seringue connectée à une aiguille remplie de polymère à électrofiler, un générateur permettant de délivrer des hautes tensions (de l'ordre du kV), et un collecteur relié à la masse.

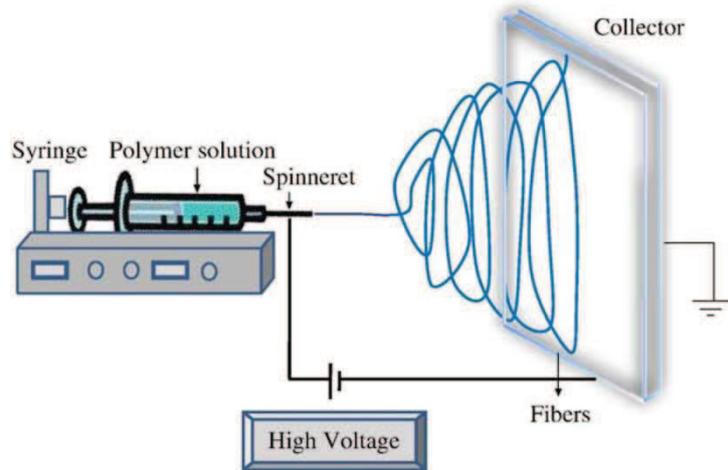


Figure 22: Configuration classique d'un système d'electrospinning

La solution de polymère chargée dans la seringue va être poussée à un débit fixe jusqu'à l'extrémité de l'aiguille métallique sur laquelle est branchée la haute tension. Le raccordement du collecteur à la masse crée une forte différence de potentiel entre le collecteur et l'aiguille. Il y a alors 'compétition' entre la tension de surface de la goutte qui tend à conserver sa sphéricité et la tension appliquée qui tend au contraire à étirer la solution de polymère. Quand une tension suffisante est appliquée, la goutte va alors se redresser et prendre la forme d'un cône, appelé 'cône de Taylor', au bout duquel un jet de polymère continu va sortir et se diriger vers le collecteur. Ce cône porte le nom de celui qui a décrit pour la première fois ce phénomène, en 1964, lors de la désintégration de gouttelettes d'eau sous l'effet d'un champ électrique¹²⁷.

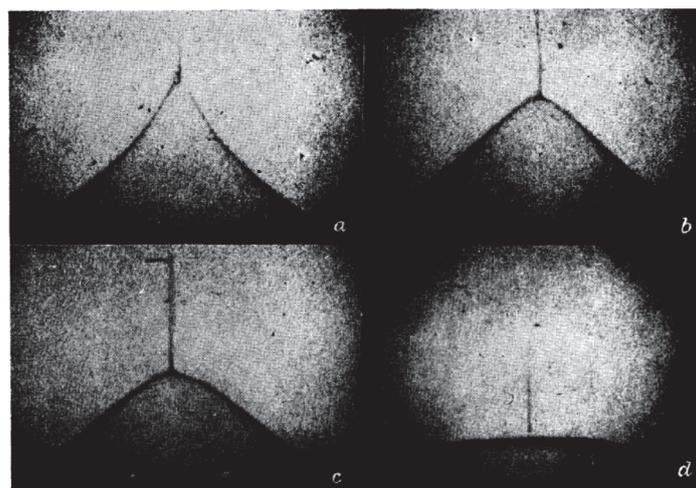


Figure 23 : Premières observations du cône de Taylor lors de l'application d'un champ électrique à un liquide¹²⁷

La distance entre l'aiguille et la cible va être un paramètre critique permettant au solvant contenu dans le jet de polymère de s'évaporer et d'atteindre le collecteur sous forme de fibre de polymère totalement sèche. L'électrospinning étant un procédé assez simple à mettre en œuvre expérimentalement, des nanofibres de nombreux polymères ont pu être obtenues. Ce sont les travaux de Reneker¹²⁸ qui ont mis en évidence la possibilité d'obtenir de très fines fibres provenant de nombreux polymères et solutions. Depuis ces travaux, une infinité de mélanges solvants/polymères ont été étudiés pour des applications dans des domaines aussi variés que l'électronique¹²⁹, le captage de gaz¹³⁰, mais aussi la régénération des tissus¹³¹ ou la biocatalyse¹³².

Le tableau suivant présente quelques couples solvants/polymères utilisés dans la littérature ainsi que les applications dans lesquelles ces nanofibres ont été utilisées ou ont été envisagées. Il est important de noter, comme précisé auparavant, que la littérature est abondamment fournie concernant les polymères filables. Désormais, c'est principalement l'application voulue qui guide l'utilisation d'un polymère plutôt que l'inverse.

Tableau 2: Différents couples Polymère/Solvant pour l'électrospinning et leur application

Polymère	Solvant	Application	Référence
Polycarbonate PC	Dichlorométhane	Capteurs	133
	DMF:THF	Textiles	134
Polyacrylonitrile PAN	DMF	Nanofibres de carbone	135
Alcool polyvinylique PVA	H ₂ O	Filtration	136
Oxyde de Polyethylene	H ₂ O, EtOH,	Photonique	137
PEO	Chloroforme, Acétone	Microélectronique	138
Polystyrene PS	THF, DMF,	Catalyse,	132
	Chloroforme	Biotransformation	
Poly aniline/PEO	Chloroforme	Fibres conductrices	139
PEDOT:PSS/PVA	H ₂ O/DMSO	Capteur de déformation	140

2) PARAMETRES DE FILAGE

a) Paramètres de la solution

1. Concentration et masse moléculaire du polymère

Le filage reposant sur l'étirement d'une solution de polymère, il apparait évident que sa concentration dans la solution ainsi que sa masse moléculaire impactent sensiblement le procédé. La concentration est un paramètre assez critique puisqu'il existe une valeur, pour chaque polymère avec un solvant particulier, à partir de laquelle les chaînes vont commencer à s'enchevêtrer. En dessous de cette valeur, aucun filage ne pourra être envisagé car la solution ne possède pas l'élasticité qu'apportent les chaînes polymériques comme l'illustre la figure suivante¹⁴¹.

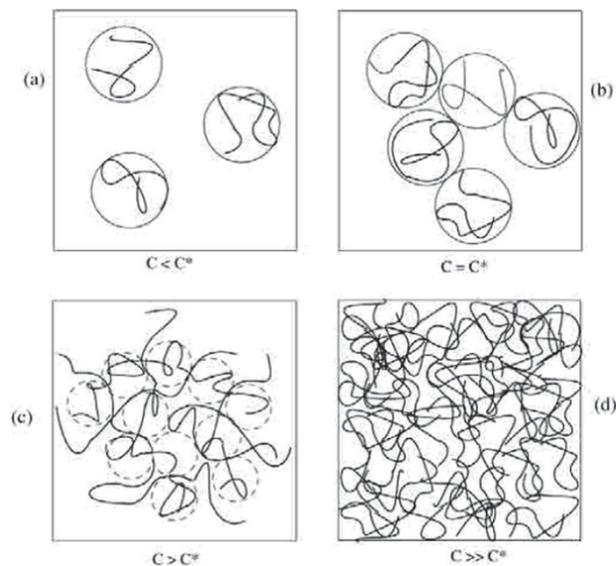


Figure 24 : Recouvrement des chaînes de polymère en fonction de la concentration (a) régime dilué, b) début de recouvrement, c) semi-dilué, d) concentré¹⁴¹).

Il existe donc pour chaque couple polymère/solvant une concentration (on travaille généralement en concentration massique), pour laquelle le filage est optimal. En dessous, la morphologie obtenue est une morphologie 'perlée', qui en augmentant va donner des perles allongées puis des fibres 'parfaites'. On forme par la suite des filaments assez gros en diamètre juste au-dessus de cette valeur, et lorsqu'on augmente beaucoup trop cette valeur, on obtient une solution trop visqueuse que l'on ne peut évacuer de la seringue. Ainsi, la concentration en polymère, va induire une grande variation en termes de viscosité de la solution à filer.

Zong et *coll.*, ont par exemple montré que la concentration de PDLA dans le DMF était un paramètre critique de la formation, ou non, de fibres. En effet, comme le montrent les images suivantes, la morphologie des membranes de fibres évolue d'une membrane composée uniquement de gouttes sphériques (basse concentration et viscosité) pour aboutir à une structure fibreuse idéale. Ceci est expliqué par le séchage plus rapide de la solution plus concentrée en polymère où la majorité des fibres touchent le collecteur en étant déjà sèches. Dans une solution trop peu concentrée, les fibres sont encore humides au moment d'atteindre le collecteur, elles peuvent alors se rétracter et reformer des gouttes sous l'effet des forces capillaires, l'énergie de surface d'une goutte étant inférieure à celle d'une fibre¹⁴².

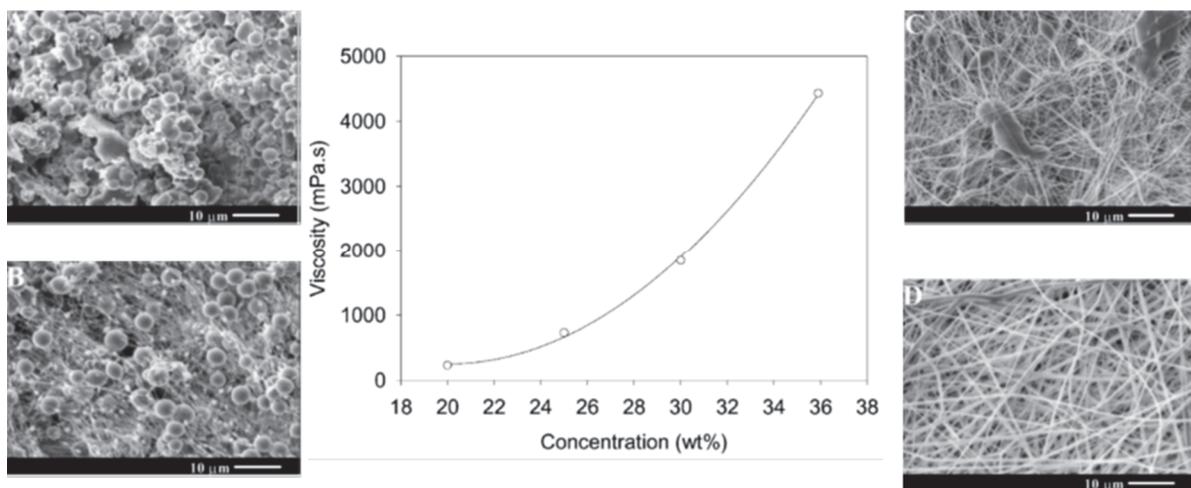


Figure 25: Evolution de la morphologie de fibres de PDLA dans le DMF en fonction de la concentration massique en PDLA¹⁴²

Il a été démontré des résultats similaires avec de nombreux autres polymères tels que le PVA¹⁴³ ou le PEO¹⁴⁴. Dans tous les cas, les différences de morphologie entre les solutions concentrées et diluées sont expliquées par un séchage plus lent des solutions non concentrées.

Un autre paramètre important au niveau du polymère est sa masse moléculaire M_w . Il s'agit de la masse moléculaire moyenne de tous les macromolécules présentes dans le matériau. Chaque polymère existe commercialement sous différents poids moléculaires et cette donnée impacte sur la morphologie des produits obtenus. En effet, cette grandeur, qui va de pair avec la viscosité (grand poids moléculaire = chaînes longues = beaucoup d'enchevêtrement), va permettre de définir une fenêtre de filage plus ou moins grande. De manière assez similaire à ce qui a été vu précédemment, les polymères de faible M_w vont avoir tendance à être moins étirables et vont donner des morphologies moins bonnes. La série d'images suivante montre que pour des concentrations similaires en polyamide, et des

conditions de filage (tension/débit/distance) similaires, Mit-uppatham et coll.¹⁴⁵ obtiennent uniquement des fibres ce que ne permettent pas les deux plus faibles.

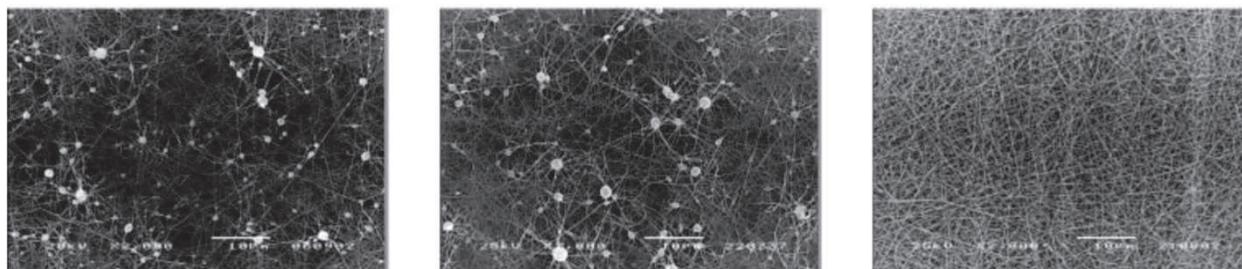


Figure 26 : Evolution de la morphologie des fibres en fonction du poids moléculaire du Polyamide (à gauche 17kDa, au centre 20kDa, à droite 32kDa)¹⁴⁵

De plus, il a été montré que les fibres obtenues avaient un diamètre plus élevé lorsqu'on utilisait un plus haut poids moléculaire. Une relation exponentielle a pu être mise en évidence entre le diamètre des fibres obtenues et la viscosité pour différentes masses moléculaires de polyamide.

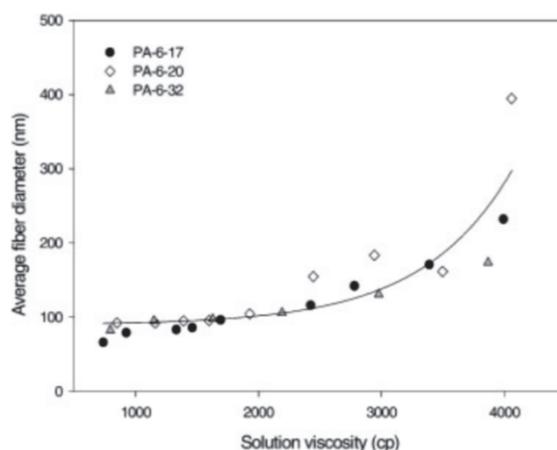


Figure 27 : Evolution exponentielle du diamètre des fibres en fonction de la viscosité de la solution¹⁴⁵

2. Nature du solvant

De la même manière que la masse moléculaire, le solvant utilisé lors de l'électrospinning va avoir une importance cruciale. En effet, dans le cas du Polystyrène par exemple, malgré la formation de solutions stables et homogènes, il est impossible d'obtenir des morphologies correctes avec le chloroforme ou le THF, seul le DMF permet l'obtention de fibres homogènes et de diamètre sub-micronique¹⁴⁶. Ceci peut partiellement être expliqué par des fortes différences de tension de surface entre les solvants. En effet, les solvants possédant des valeurs élevées de tension de surface, tendront vers la formation de fibres à

l'aspect perlé, dues à l'instabilité du jet formé. A l'opposé, les faibles tensions de surfaces permettront de travailler avec des tensions plus faibles, puisqu'il faudra vaincre une tension de surface plus basse du solvant¹⁴⁷. Les propriétés électriques ou chimiques des solvants sont aussi des paramètres influençant la morphologie finale des fibres.

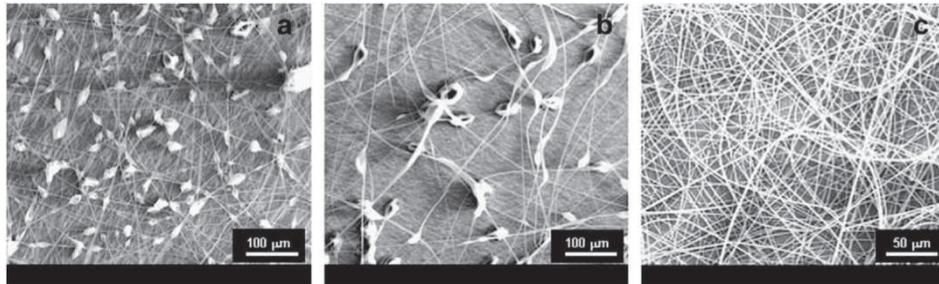


Figure 28: Morphologies obtenues après filage de PS à 20wt% dans le a) THF b) Chloroforme c) DMF¹⁴⁶

3. Conductivité de la solution

L'électrofilage étant un phénomène reposant sur l'application d'un fort champ électrique, il apparaît logique que la conductivité des solutions joue un rôle sur le procédé. Une solution conductrice permet un transport des charges en solution plus important, ce qui va induire une force d'étirage plus grande sur le jet et donc permettre un filage plus stable. De nombreuses études ont été effectuées en augmentant progressivement la quantité de charges (en ajoutant des sels) à la solution à filer^{142,143,145,147}

Le tableau suivant montre l'évolution des diamètres des fibres de Polyamide au cours de l'ajout de différents sels. On observe une augmentation linéaire de la conductivité des solutions qui va de pair avec l'augmentation des diamètres des fibres. Cette augmentation est expliquée dans ce cas par l'augmentation de la viscosité, qui comme vu précédemment, va induire la création de fibres plus grosses.

Type of salt added	Amount of salt added	Viscosity	Surface tension	Conductivity	Fiber diameter
	% w/v				
NaCl	1	558	43.5	6.2	98.6 ± 7.4
	2	576	43.9	8.0	101.5 ± 6.0
	3	599	44.0	9.6	114.3 ± 7.1
	4	556	44.9	11.1	124.8 ± 7.3
	5	694	44.9	12.2	134.2 ± 13.3
LiCl	1	614	43.8	6.3	105.4 ± 9.0
	2	683	43.9	8.5	138.2 ± 11.6
	3	708	43.8	10.3	147.8 ± 16.5
	4	783	44.3	11.9	168.7 ± 15.0
	5	871	45.0	13.1	168.3 ± 15.1
MgCl ₂	1	639	43.8	5.0	99.4 ± 9.1
	2	644	43.9	5.8	102.7 ± 7.8
	3	604	44.1	6.5	118.8 ± 9.9
	4	618	44.1	7.2	127.7 ± 11.6
	5	634	44.2	8.3	131.7 ± 12.3

Figure 29 : Variation des différents paramètres en fonction de l'ajout de NaCl, LiCl et MgCl₂ à une solution de PA à 32wt%¹⁴⁵

De la même façon, la taille des différents ions possède un impact important sur la morphologie finale des objets. Des ions de faible taille, vont posséder une densité charge plus élevée, et donc vont apporter une mobilité supérieure à la solution finale sous un champ électrique amenant la formation de fibres plus fines¹⁴².

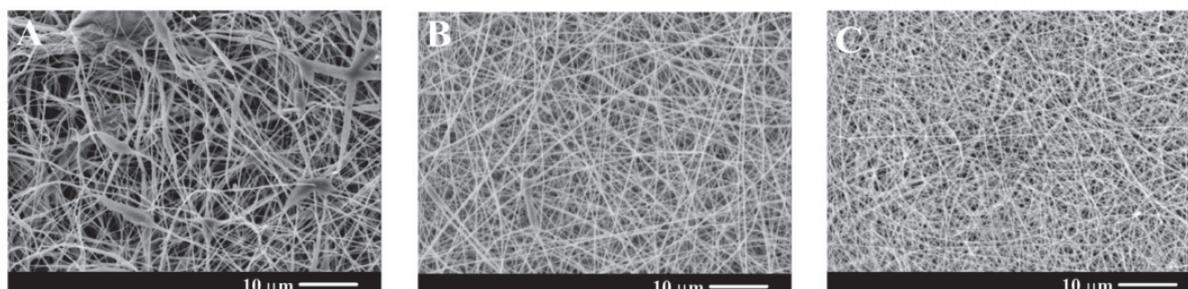


Figure 30: Morphologie de fibres de PDLA après ajout de a) KH_2PO_4 , b) NaH_2PO_4 , c) $NaCl$ ¹⁴²

Au niveau de la solution d'électrospinning, les différents paramètres sur lesquels on peut s'appuyer pour faire varier la morphologie des nano-objets sont tous corrélés les uns aux autres et le point central repose sur une bonne maîtrise de la viscosité des solutions afin d'avoir une fenêtre de filage la plus large possible. Cependant, il est aussi possible de modifier la morphologie des objets en modifiant les paramètres expérimentaux : débit de la solution, distance de l'aiguille au collecteur, tension appliquée.

b) Paramètres du montage

1. Tension-Champ appliqué

Le champ électrique est bien entendu un paramètre essentiel de cette technique de dépôt. Ce n'est qu'à une certaine valeur de champ électrique (lorsque la force d'étirement liée à la tension appliquée est supérieure à la tension de surface de la goutte) que le filage va commencer. Ainsi, il est évident que la variation de sa valeur va induire d'importantes différences morphologiques.

La majorité des études, tend à montrer que l'augmentation du champ électrique, va permettre d'étirer au maximum le jet de polymère en augmentation les interactions coulombiennes au sein du liquide et donc aboutir à la création de fibres beaucoup plus fines¹⁴⁸⁻¹⁵⁰. Cependant, l'augmentation de la tension pour atteindre des diamètres plus fins, induit une plus grande instabilité du jet, ce qui peut conduire dans certains cas à la formation de fibres perlées.

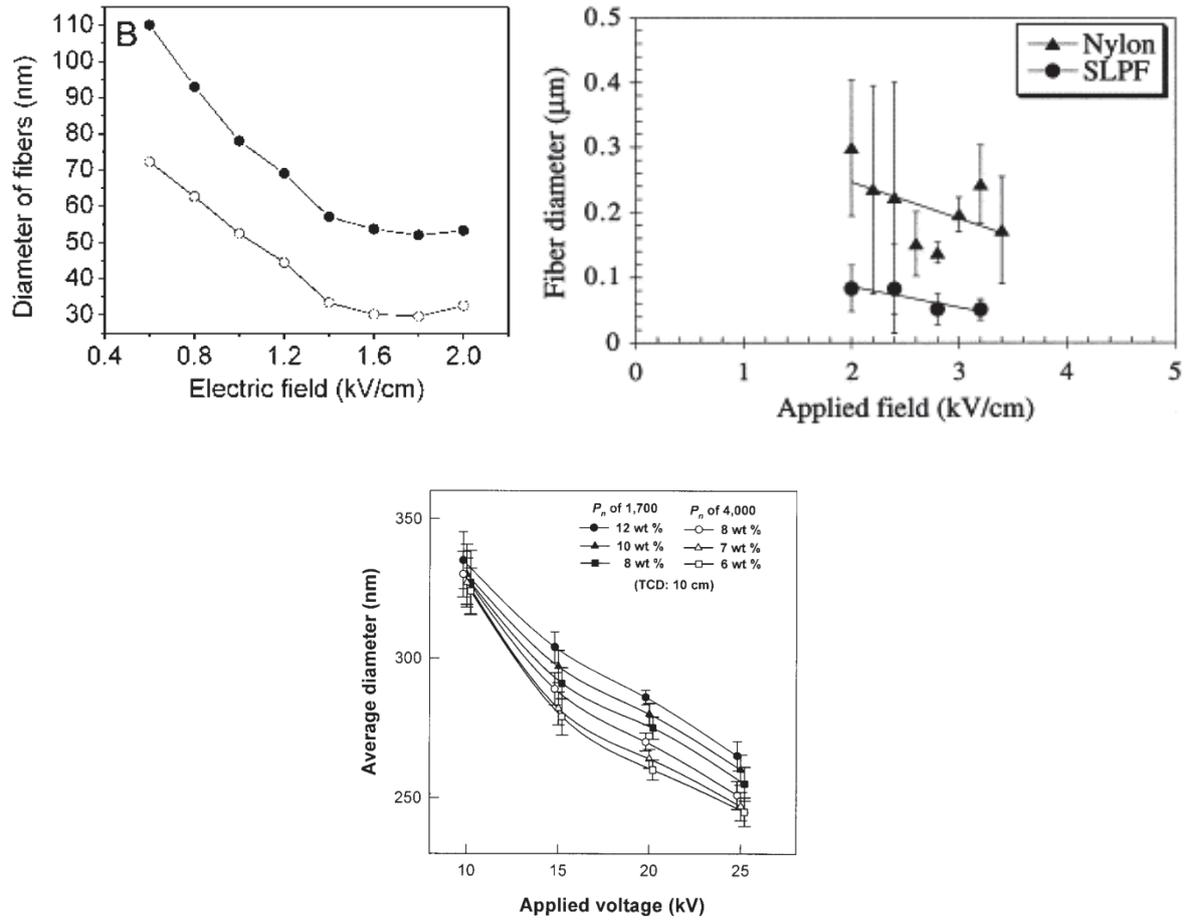


Figure 31 : Evolution des diamètres des fibres en fonction du tension, à gauche PVP/EtOH¹⁴⁸, à droite Nylon et SLPF/Acide formique¹⁴⁹, en bas PVA/Eau

D'autres résultats montrent aussi que lorsque le tension utilisé est trop important, le point de filage a tendance à bouger au centre d'une grosse goutte avec l'absence réelle d'un cône de Taylor, dans ces conditions, il est très fréquent de trouver beaucoup de microgouttes sur l'échantillon^{142,144}.

2. Distance collecteur-aiguille

La distance entre le collecteur et l'aiguille permet de maîtriser le diamètre des filaments. La variation de cette distance a pour rôle de laisser plus de temps au solvant à s'évaporer, afin d'atteindre le collecteur en forme sèche. Des distances de travail très faibles vont généralement aboutir à des fibres de très gros diamètre car le solvant n'a pas totalement eu le temps de s'évaporer et les mouvements de fouets induits par le champ sont d'intensité plus modérée. A l'inverse de trop longues distances de travail peuvent amener une morphologie perlée aux fibres, l'objet étant trop instable sur une trop longue distance^{151,152}. La distance collecteur-aiguille est aussi corrélée au champ électrique en kV/cm.

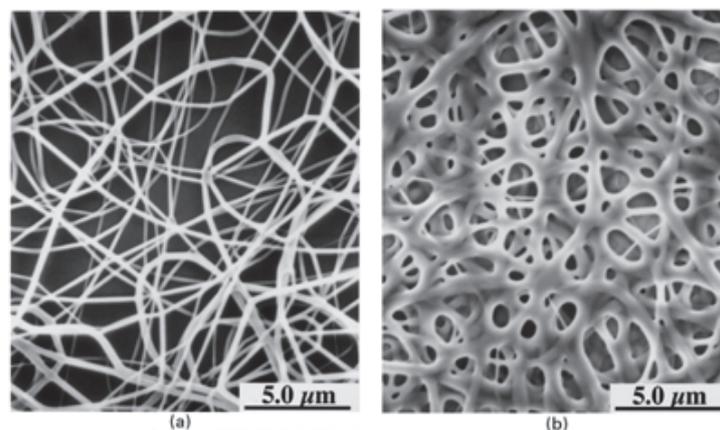


Figure 32 : Evolution de la morphologie de fibres de nylon à faible distance de travail a) 2cm b) 0,5cm

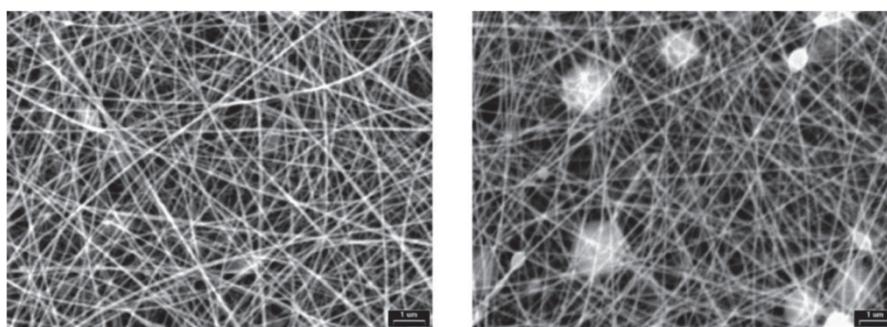


Figure 33 : Evolution de la morphologie de fibres de gélatine à grande distance de travail à gauche 7,5cm et à droite 20cm¹⁵¹

3. Débit de solution

Dans la plupart des montages d'électrofilage, le débit de la solution est maîtrisé par un pousse- seringue qui délivre à un débit fixe la solution à filer. La maîtrise du débit va permettre de se retrouver dans la configuration idéale du cône de Taylor (vu précédemment), qui permet l'obtention des fibres les plus homogènes. L'augmentation du débit va entraîner plus de polymère vers la sortie de l'aiguille, ce qui va avoir deux conséquences :

- A un tension fixe, une déformation du cône de Taylor vers une goutte pendante qui va grossir au fur et à mesure de l'expérience avant de tomber, et donc entraîner un arrêt momentané du filage,
- Une augmentation du diamètre des fibres comme l'ont mis en évidence Li et coll¹⁴⁸.

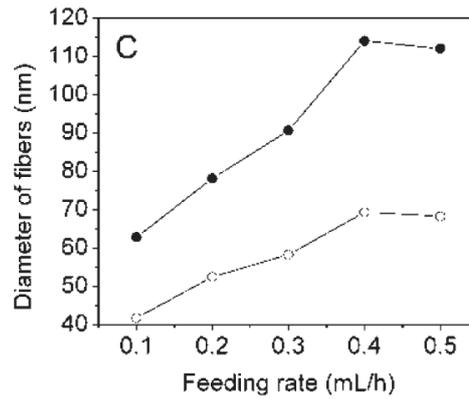


Figure 34: Evolution du diamètre des fibres de PVP en fonction du débit de la solution¹⁴⁸

De plus, en utilisant un débit trop élevé, il a été montré que les fibres filées contiennent alors beaucoup plus de solvant (car volume expulsé plus important), limitant l'évaporation entre l'aiguille et le collecteur et générant ainsi des perles, comme l'illustrent les images suivantes des travaux de Zuo et son groupe¹⁵³ à propos du filage de PHBV (co polymère hydroxybutyrate-valérate) dans le chloroforme. Des résultats similaires ont été aussi obtenus par Yuan pour le filage de polysulfones¹⁵⁴

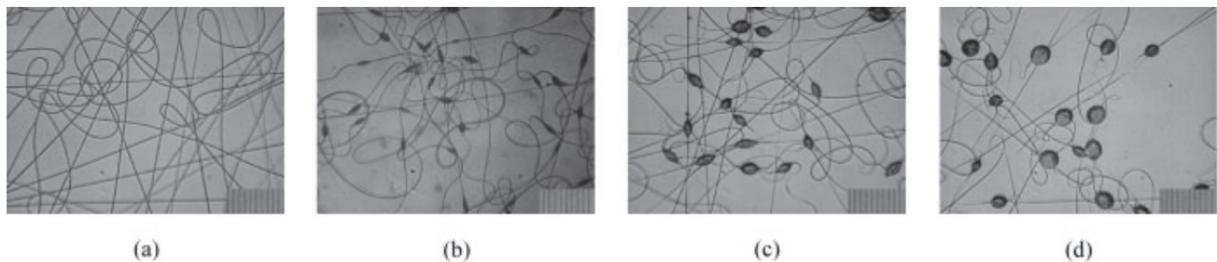


Figure 35: Evolution de la morphologie de fibres de PHBV en fonction du débit de la solution : a) 2mL/h, b) 3,5mL/h, c) 5,6mL/h, d) 9mL/h¹⁵³.

Il apparaît donc important de réussir à trouver le meilleur compromis entre tension et débit afin d'obtenir les fibres les plus homogènes en diamètre possible ainsi que des fibres sans gouttes. L'électrofilage, qui semble être un procédé simple à mettre en œuvre, nécessite une multitude d'essais afin de trouver/vérifier et confirmer que les paramètres utilisés sont les meilleurs possibles.

Malgré toutes les optimisations possibles des paramètres du montage et de la solution, les conditions expérimentales extérieures, température et humidité principalement, peuvent également apporter dans de nombreux cas des dérèglements des paramètres habituels, comme le montre la suite de ce chapitre

c) Paramètres environnementaux

1. Température

Il est évident que la température a un rôle à jouer dans le procédé de mise en forme des fibres puisque de nombreux paramètres attendant au filage sont température-dépendants (en particuliers la viscosité et l'évaporation *via* la pression de vapeur saturante) Plusieurs études mettent en évidence l'importance de ce paramètre.

De Vrieze et son groupe, ont ainsi montré qu'il existe, dans le cas du filage du PVP dans l'éthanol, deux mécanismes concurrentiels lorsque l'on modifie la température¹⁵⁵. En effet, les graphes suivants représentent l'évolution du diamètre des fibres à différentes températures. On note que le diamètre moyen des fibres à 293K est supérieur à celui à 283K mais aussi à 303K quelle que soit la distance de travail

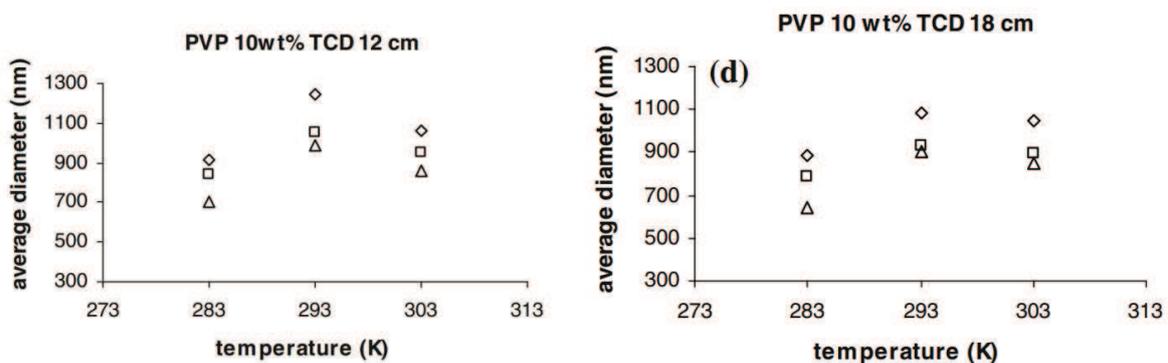


Figure 36: Evolution du diamètre des fibres de PVP en fonction de la température (les différentes formes représentent différentes humidités), pour deux distances de travail¹⁵⁵

Il est démontré dans cette étude que la température, faisant varier de manière exponentielle la pression de vapeur du solvant selon la relation de Clausius-Clapeyron (ici EtOH), va rendre la solidification du polymère plus courte. Le second effet apporté par la température dans cette étude est un effet sur la viscosité. A plus basse température, l'agitation moléculaire étant plus faible, les chaînes ont moins de liberté de mouvement, ce qui donne une viscosité élevée de la solution de polymère. D'après leurs résultats, à la plus basse température, c'est la variation exponentielle de la pression de vapeur qui va prendre le dessus sur la viscosité, entraînant des fibres plus fines. A la plus haute température, c'est l'opposé qui a lieu, le second effet est dominant, ce qui donne des fibres plus fines qu'à une température intermédiaire pour laquelle les deux effets sont maximums et donc les fibres les plus grosses.

Les effets de variation du diamètre ont aussi été reportés dans la littérature par Wang pour le filage du PAN¹⁵⁶. Le diamètre moyen des nanofibres passe de 170,2 à 83,6 nm en augmentant la température de filage de 32°C à 88°C, puisque comme expliqué par De Vrieze, à haute température, c'est la très forte baisse de viscosité de la solution qui amène à un affinement des fibres.

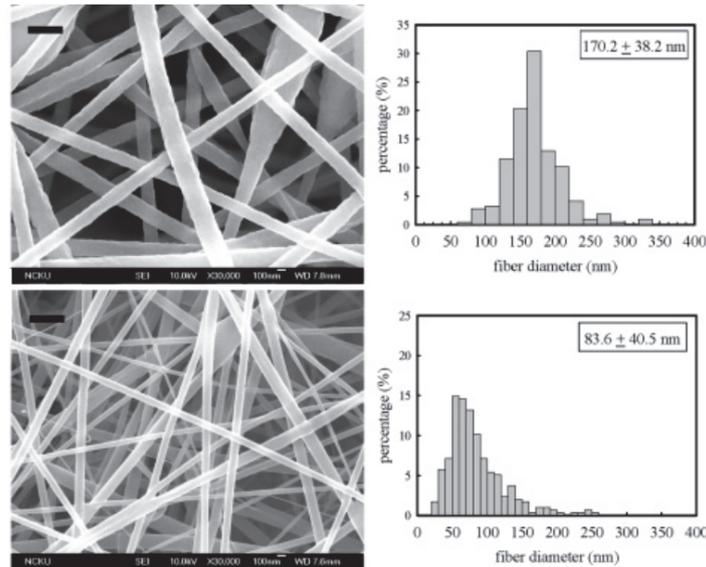


Figure 37 : Nanofils de PAN filés à 32°C (en haut) et à 88°C (en bas)¹⁵⁶

2. Humidité

L'humidité peut jouer un rôle prépondérant dans la structuration des nanofibres. Principalement, l'humidité peut amener l'apparition de deux phénomènes :

- La formation de pores sur la surface des nanofibres comme l'a démontré l'étude de Casper¹⁵⁷. Dans cette étude, Casper montre que la variation d'humidité dans la chambre d'électrospinning induit une formation de pores en surface de fibres de PS, qui à très forte humidité aboutit à leur coalescence. Ceci est expliqué par la condensation de molécules d'eau de l'atmosphère sur la surface des fibres, qui lors du séchage de celles-ci vont laisser leur empreinte en surface. Il est intéressant de noter que comme l'illustrent les images suivantes, la taille des pores augmente en même temps que l'augmentation de l'humidité ce qui semble aussi aller dans le sens d'une condensation de microgouttes d'eau en surface. Plusieurs études attestent de la haute porosité des matériaux à forte humidité^{150,158}.

humidity range (%)	range of pore diameters (nm)	most frequent pore diameter (nm)
31–38	60–190	85
40–45	90–230	115
50–59	50–270	115
66–72	50–280	135

Figure 38: Diamètre des pores de nanofibres de Polystyrène filées en variant l'humidité de la chambre d'electrospinning

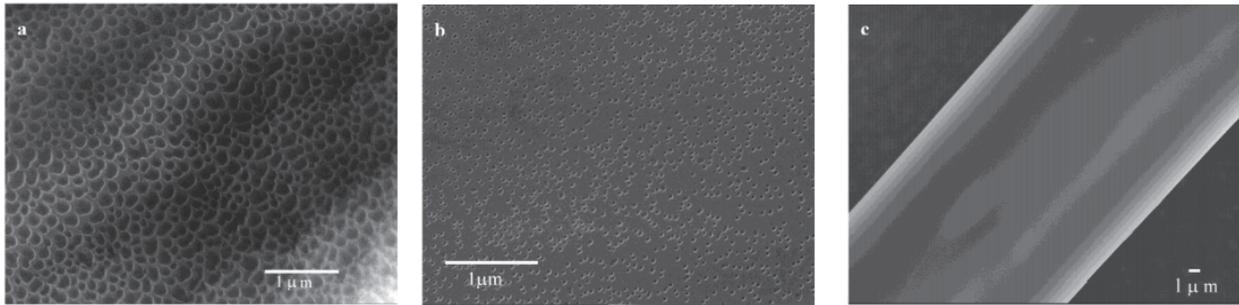
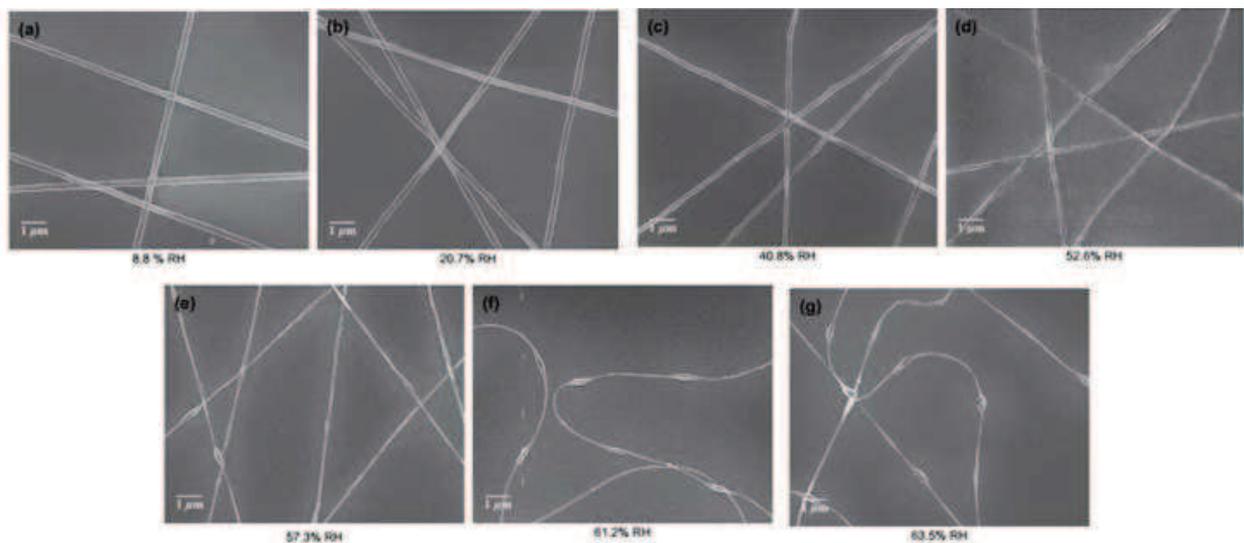


Figure 39: Surface de nanofibres de PS filées à a) 50%RH, b) 30%RH et c) 20%RH

- La formation de fibres perlées, avec donc un diamètre très peu homogène. Le groupe de recherche de Reneker a montré qu'à un fort taux d'humidité, dans le cas du PEO en solution aqueuse, de nombreuses perles apparaissent le long des fibres¹⁵⁹. La forte humidité ne force pas l'eau présente dans la solution à s'évaporer, ce qui fait qu'encore une fois, les fibres n'ont pas le temps de sécher avant d'atteindre le collecteur. Il en découle alors une structure fibreuse avec une alternance de perles. Ce phénomène est principalement observé lorsque l'eau est le solvant utilisé. Il est possible de s'affranchir de cette morphologie en diminuant l'humidité relative RH.



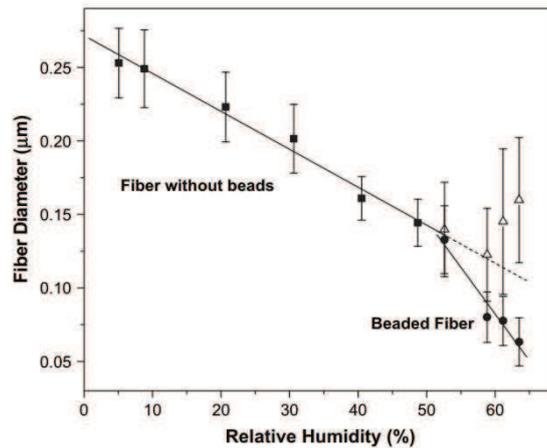


Figure 40: Apparition de perles sur des fibres de PEO à humidité variable et évolution du diamètre des fibres ainsi fabriquées

Pour conclure cette partie sur les paramètres de filage et les différentes méthodes permettant d’aboutir à un réseau homogène de fibres, le tableau suivant récapitule les différents effets qu’apportent des changements dans le procédé d’électrofilage.

Tableau 3: Effets de l’évolution des paramètres d’électrospinning sur la morphologie des fibres résultante (d’après Pham et coll.¹⁶⁰)

Paramètre du procédé	Effet sur la morphologie des fibres
Viscosité/Concentration	<i>Concentrations/Viscosités faibles</i> : défauts sous forme de gouttes ou perles
	<i>Concentrations/Viscosités fortes</i> : diminution des défauts, augmentation du diamètre moyen des fibres
Conductivité de la solution	Augmentation de la conductivité entraîne la formation de fibres uniformes et sans gouttes. Fibres plus fines pour les hautes conductivités
Tension de surface	Tension de surface plus élevée → possibilité de former des fibres à l’aspect perlé
M_w	Un grand poids moléculaire permet de réduire le nombre de perles/gouttelettes
Débit de solution	<i>Débit faible</i> : diamètre des fibres + faible
	<i>Débit fort</i> : fibres non sèches sur le collecteur

Tension/Champ électrique	Tension trop importante : perlage des fibres Augmentation de la tension = diminution du diamètre des fibres
Distance	Distance minimum obligatoire pour obtenir des fibres sèches
Aiguille/Collecteur	Distances trop proches ou trop lointaines, phénomène de perlage
Environnement	Augmentation de T fait chuter la viscosité donc forme des fibres plus fines Augmentation de RH fait apparaitre des micropores ou des perles en fonction du solvant

3) ELECTROSPINNING ET NANOFILS

A l'heure actuelle, la fabrication d'électrodes transparentes par électrofilage est réalisée principalement en deux étapes : Fabrication de fibres de polymères composites avec des sels métalliques puis réduction à haute température des sels pour obtenir un réseau de nanofibres métalliques et une élimination des traces organiques¹⁶¹⁻¹⁶³. Dans ces cas, les performances de tels réseaux sont impressionnantes puisqu'on peut atteindre 50Ω/sq à 90%T pour des nanofibres de cuivre grâce à des résistances de contact extrêmement faible dues à la fabrication d'un fil continu par le procédé de filage.

Récemment, de nombreuses études reportent des performances encore plus élevées utilisant un autre procédé. Premièrement, une fine couche de métal est déposée sur un substrat transparent par métallisation. On dépose ensuite un réseau de nanofibres par electrospinning. La couche de fibres permet alors de protéger certaines zones métalliques. On immerge alors le substrat dans un bain afin d'enlever l'excès de métal en surface, puis un traitement thermique permet d'enlever la partie organique. Ce procédé est illustré dans l'image suivante. Grâce à cette technique, des fils de nombreux métaux différents peuvent être obtenus (or, cuivre, aluminium, ...). Un tel procédé permet d'obtenir des réseaux avec des facteurs de mérite exceptionnels : 6Ω/sq-83% pour le Cu, 45Ω/sq-80% pour Al et 15Ω/sq-90,8%T pour Au¹⁶⁴⁻¹⁶⁶. Cependant, ce genre de procédé, nécessite plusieurs étapes qui ne peuvent pas produire des fils en grande quantité ce qui est un frein évident à une utilisation industrielle.

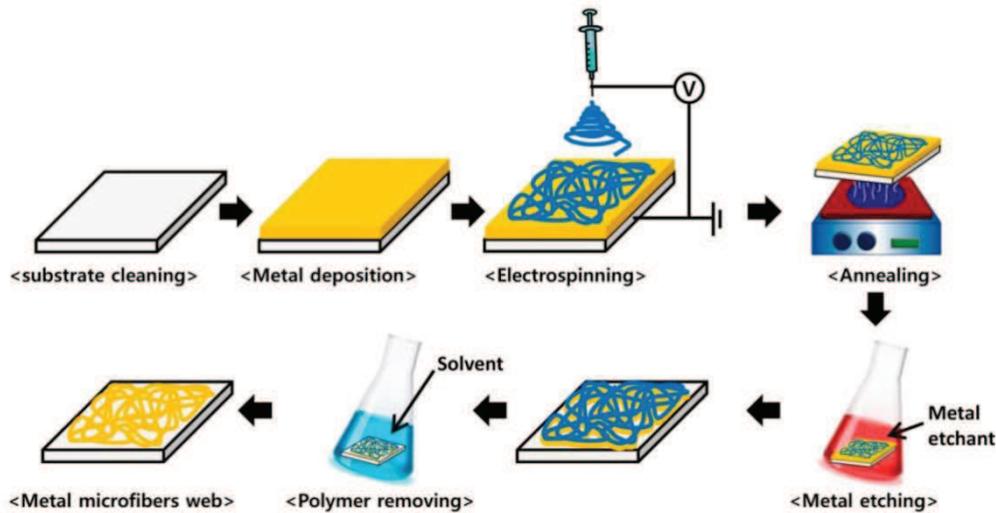


Figure 41 : Procédé de fabrication de nanofibres de métal par électrofilage¹⁶⁶

Enfin, le groupe de Cui reporte la fabrication d'un réseau de nano tuiles de métal. Des nanofibres autosupportées sont synthétisées suivi d'un dépôt d'une couche métallique en surface. Les fibres polymère métal sont ensuite transférées sur des substrats puis immergées dans un solvant pour éliminer les résidus organiques restants¹⁶⁷.

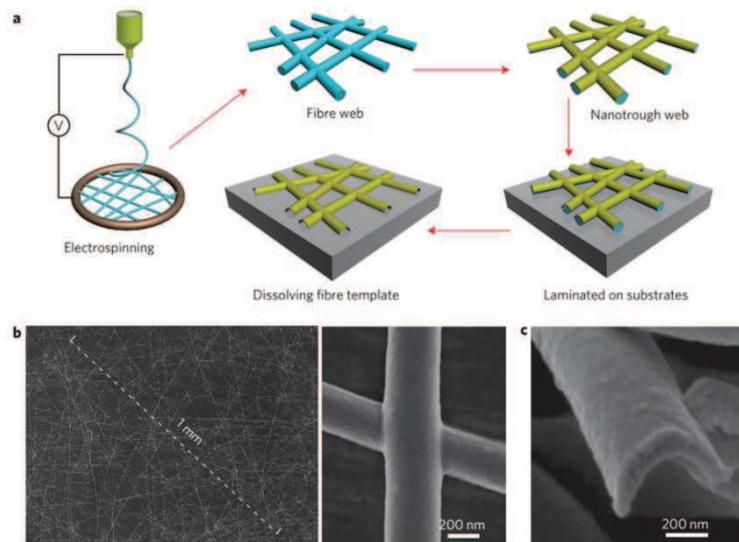


Figure 42 : Fabrication d'électrodes transparentes par électrofilage selon Cui : (a) différentes étapes du procédé, (b) et (c) Images MEB de la morphologie des nano-objets obtenus

Les réseaux ainsi obtenus ont des performances remarquables. Non seulement ils font preuve d'une flexibilité et d'une résistance bien supérieure à l'ITO mais présentent des valeurs de mérite R_{\square}/T plus élevées.

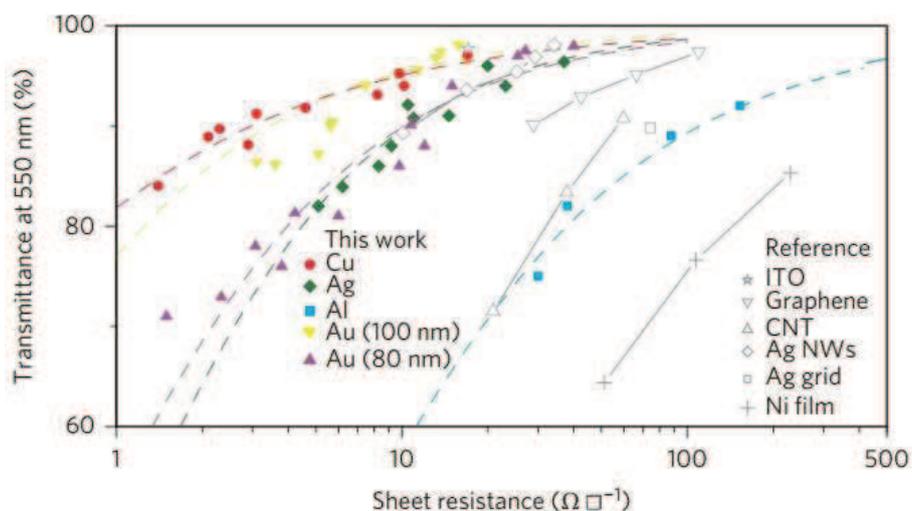


Figure 43 : Courbes $T=f(R)$ pour les réseaux à base de nanotubes par électrofilage¹⁶⁷

L'utilisation de l'électrofilage comme masque a donc été plutôt bien reporté ces dernières années et on note que ce procédé semble très avantageux pour la fabrication d'électrodes à base de métaux dont la synthèse de nanofils est difficile. Paradoxalement, peu d'études portent sur l'intégration de nanomatériaux déjà formés à des solutions d'électrofilage. Ceci peut être expliqué par la difficulté de maintenir une stabilité colloïdale des solutions de filage lorsque l'on ajoute beaucoup de nanofils ou particules. A notre connaissance, cinq études reportent l'intégration de nanofils d'argent dans des fibres de polymère par électrofilage¹⁶⁸⁻¹⁷². Dans ces études, les nanofils d'argent sont utilisés pour des capteurs de pression ou de la spectroscopie Raman. La seule étude portant sur les propriétés de conduction de nanofils d'argent dans une gaine de polymère est réalisée par Song *et al*, cependant les réseaux obtenus étant trop peu dopés ne peuvent atteindre la percolation comme l'illustrent les deux figures suivantes.

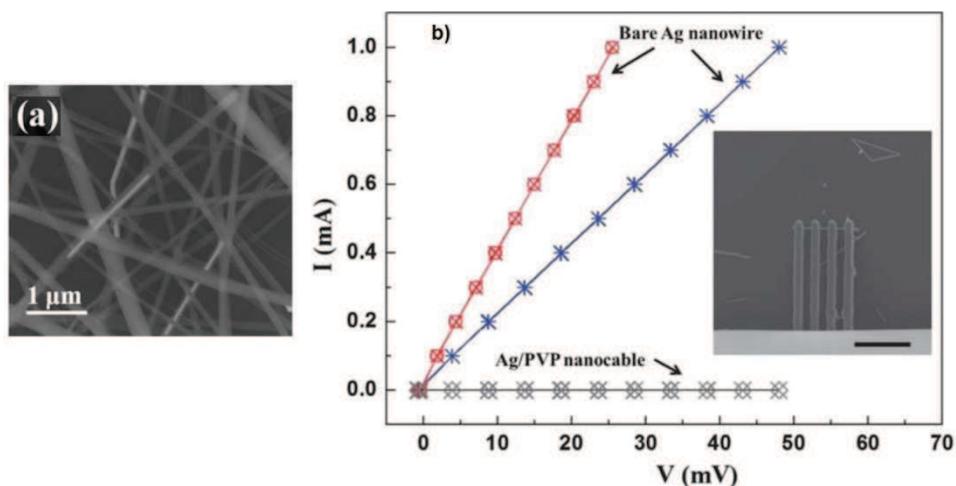


Figure 44 : (a) Clichés MEB de nanocables de PVP:Ag (2,8wt% en Ag), (b) Courbes $I(V)$ de nanofibres PVP:Ag¹⁷¹

L'intégration de nanofils en quantité plus importante afin d'atteindre la percolation permettrait d'obtenir un réseau conducteur mais protégé par une gaine de polymère, ce qui limiterait les réactions parasites en surface. De plus, les problèmes de toxicité des nanofils pourraient être résolus car le relargage de nanofils insérés dans les fibres semble relativement difficile. Il reste alors encore plusieurs verrous à lever afin d'en fabriquer des électrodes transparentes mais la technique et les matériaux ont montré qu'ils en avaient la capacité.

4) ELECTROSPINNING ET PEDOT:PSS

Comme décrit dans la première partie, le PEDOT:PSS semble être un candidat prometteur au remplacement de l'ITO. Cependant, au niveau de la mise en forme de fibres, il ne permet pas d'être électrofilé seul... ou presque. Une seule publication rapporte le filage seul de nanofibres de PEDOT :PSS¹⁷³. Il nécessite l'ajout de nitrate de magnésium qui va servir d'agent de réticulation pour les chaînes polymères. Ceci est mis en évidence par l'augmentation de la viscosité de la solution en augmentant la quantité d'ions Mg^{2+} . Il permet d'obtenir des fibres assez homogènes avec un diamètre moyen de 70 à 100nm.

Les solutions commerciales de PEDOT:PSS ne présentent pas les visco-élasticités nécessaires à son utilisation dans ce procédé. Ainsi, une étape d'addition à un polymère support filable est indispensable pour obtenir des fibres conductrices de ce polymère. Différentes études ont été menées afin de trouver les conditions de filage les plus adaptées et permettant l'obtention de nanofibres les plus homogènes possibles.

a) Alcool Polyvinylique (PVA) :

Dans la littérature, plusieurs études démontrent la faisabilité de mélange PVA/PEDOT:PSS dans l'obtention de nanofibres. Premièrement, des mélanges PVA/PEDOT commercial (Clevios PH500), (concentration massique en PVA = 5,6wt%) ont été réalisés par Liu et coll.¹⁴⁰ et ont permis l'obtention de nanofibres d'un diamètre d'environ 250 nm pour un voltage de 20kV, 10 cm de distance de travail et un débit de 0,06mL/h. Malheureusement, dans l'optique de fabrication de dispositifs électriques, les premières mesures de résistivité électrique de tels matériaux présentent des valeurs particulièrement faibles. Il a été démontré auparavant que de nombreux agents, notamment le changement de solvant, peuvent améliorer la conductivité du PEDOT :PSS¹⁷⁴. Dans cette étude, le DMSO a été choisi et il permet d'obtenir des valeurs de résistivité de l'ordre de $1,7 \times 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$, soit une multiplication par un facteur 1000 si l'on compare à la valeur d'avant ajout de DMSO. Les courbes I(V) suivantes mettent en évidence ce phénomène de dopage de la conductivité des fibres.

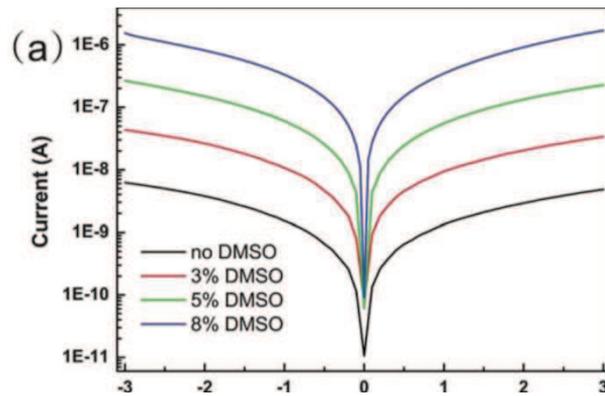


Figure 45 : Courbes I(V) en fonction de l'ajout de DMSO à la solution à filer

Ces premiers travaux ont eu le mérite de mettre en avant la faisabilité de fibres de PEDOT:PSS par électrofilage et ont permis d'autres études sur ce polymère conducteur. En effet, le groupe de Margaret Frey porte beaucoup d'intérêt sur ces fibres et ont étudié les propriétés des solvants additifs mais aussi du devenir à long terme de ces fibres sous irradiations (gamma et rayons X)^{175,176}.

Les études de solvant ont mis en évidence que l'ajout de solvants tels que l'Éthylène Glycol ou le DMSO permettent à la fois une augmentation des propriétés électroniques mais aussi de la morphologie des nanofibres obtenues.

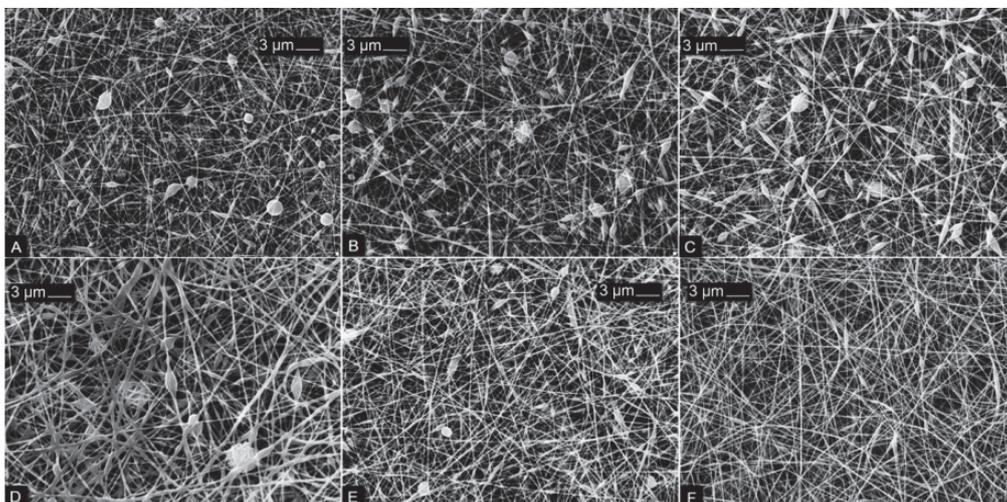


Figure 46: Evolution des morphologies des fibres de PVA/PEDOT:PSS en fonction de l'addition de solvants : b)DMF, c) THF, d)PolyÉthylèneGlycol e) DMSO, f) Ethylène Glycol.¹⁷⁵

Ainsi, après ajout de l'EG, le dépôt montre une valeur de résistance de 2,63kΩ ce qui est supérieur à ce observé précédemment. Les auteurs expliquent cette forte variation de conductivité après ajout de DMSO ou d'EG par une modification de l'arrangement des chaînes de polymère entre elles, passant d'un mode aléatoire à un mode étendu, ce qui signifie

une forte augmentation des interactions entre les chaînes de PEDOT:PSS entre elles. Ces modifications ont ainsi entraîné une augmentation de la filabilité en étirant les chaînes de polymère.

Une étude sous irradiation des fibres a permis de mettre en évidence une très significative perte de conductivité sous irradiation X due à la plus grande pénétration des rayons. Dans les deux cas, la modification structurale du polymère conduit à la rupture de chaînes ce qui amène à une valeur de conductivité quasi nulle.

b) PolyVinylPyrrolidone (PVP)

Le filage du PVP seul étant relativement connu dans la littérature, plusieurs groupes se sont penchés sur l'utilisation de ce polymère afin de le mélanger au PEDOT:PSS.

Choi et coll, ont pu obtenir des fibres de PVP /PEDOT :PSS fabriquées dans une gamme de concentration supérieure à celles de PVA (13wt% de PVP par rapport à la solution totale)¹⁷⁷. Les meilleures fibres sont obtenues pour un voltage supérieur 18 kV, en travaillant à une distance de 15 cm à un débit de 0,2mL/h. On obtient alors des fibres homogènes d'un diamètre compris entre 153 et 206 nm. Il est intéressant de noter que dans cette étude, la spectroscopie RAMAN est utilisée afin de valider l'intégration du PEDOT:PSS au sein des nanofibres. L'ajout de PEDOT permet dans le cas du PVP d'augmenter la valeur de conductivité du PVP seul (qui est nulle) à une valeur de $2,34 \times 10^{-12}$ S/cm. Ces nanofibres ont pu être utilisées dans la détection de différents gaz et y ont montré une bonne reproductibilité et réversibilité. Ce groupe a aussi étudié l'intégration de nanotubes de carbone au sein de fibres de PEDOT/PVP comme l'illustre l'image suivante, afin de détecter les composés organiques volatiles (COV) dans l'air. Les fibres ont démontré d'excellentes performances, notamment pour la détection du benzène, mais aussi du toluène ou de l'ortho-xylène¹⁷⁸.

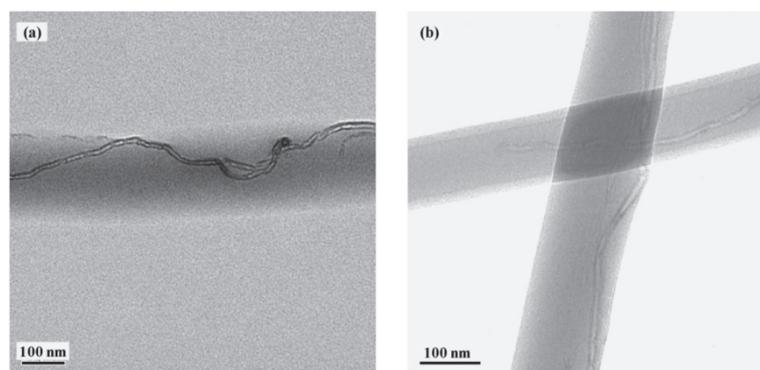


Figure 47 : Images TEM de nanotubes de carbone dans des nanofibres de PVP/PEDOT:PSS pour la détection de COV

De la même façon, le groupe de Xu, a démontré l'utilité de fibres de PEDOT:PSS pour la formation de capteur de déformation flexibles¹⁷⁹. En effet, le dépôt des fibres sur un substrat plastique permet alors l'utilisation des nanofibres dans des applications où le substrat peut subir des déformations. On observe une variation linéaire des courbes I(V) même lorsque l'on applique une déformation à l'objet comme le montrent les courbes suivantes, ce qui prouve la faisabilité d'un dispositif électrique flexible utilisant des nanofibres de polymère conducteur.

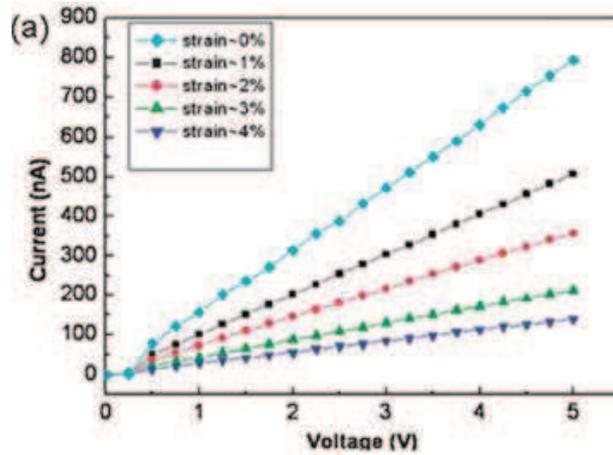


Figure 48 : Courbes I(V) des fibres de PVP/PEDOT:PSS à différentes déformations

D'autres études ont été menées afin de mettre en évidence l'utilisation de nanofibres de PEDOT :PSS dans des dispositifs électroniques¹⁸⁰⁻¹⁸³. Plus récemment, le groupe de Chiu s'est intéressé aux propriétés de thermo-réponse de nanofibres composites de PEDOT/PNN^{184,185}.

E) CONCLUSION

L'étude de la bibliographie nous a permis de mettre en évidence plusieurs informations cruciales dans l'objectif de notre étude : la formation d'un dispositif conducteur et transparent à base de nanofibres de PEDOT:PSS par electrospinning.

Tout d'abord, la première partie a permis de montrer les performances actuelles de l'ITO ainsi que ses limitations. Nous avons vu, que malgré d'excellentes performances optoélectroniques, ce matériau présente de nombreux défauts dans le cadre d'utilisations plus sophistiquées. En effet, sa fragilité et sa faible flexibilité n'en font pas un candidat de choix dans des applications nomades où l'électrode sera sensible à de nombreux stress mécaniques.

La seconde partie concernant les différentes alternatives à cet oxyde met en avant trois grandes familles de matériaux. Les alternatives carbonées, développées depuis la découverte du graphène en 2004, semblent prometteuses mais assez coûteuses. A l'heure actuelle, aucun procédé grande échelle ne permet de fabriquer du graphène de haute qualité à prix raisonnable. Les solutions métalliques (argent, cuivre notamment), sont déjà quasiment utilisées dans des dispositifs fonctionnels, preuve de leurs performances intéressantes. Cependant, les problèmes majeurs de ces alternatives sont : l'éventuel relargage des métaux lié à la stabilité long-terme des électrodes nano-métalliques, la diminution des performances optoélectroniques dues à des réactions d'oxydation des fils et leur coût. Enfin, les polymères conducteurs, et plus particulièrement le PEDOT:PSS a été étudié. Ces polymères, déjà utilisés dans les cellules photovoltaïques, semblent prometteurs car chimiquement modifiables, ce qui permet l'optimisation de leurs performances. Enfin, ces polymères peuvent être mis en forme via des procédés peu coûteux, ce qui est un avantage de choix dans la fabrication de produits à forte valeur ajoutée.

Il découle de toutes ces alternatives des résultats intéressants qui laissent imaginer un remplacement progressif de l'oxyde d'indium, dans certaines applications, par un mélange de toutes ces solutions.

La troisième partie a permis de démontrer que l'utilisation de l'électrofilage, afin de déposer des nano-objets unidimensionnels (nanofibres), peut s'imposer comme une technique de dépôt originale. Celle-ci nous affranchirait de l'utilisation de dispositifs très coûteux et permettrait d'obtenir des fibres homogènes et reproductibles, si les paramètres fondamentaux de cette technique sont maîtrisés. Comme nous l'avons démontré au cours de cette partie, le

filage permet la fabrication de réseaux interpénétrés robustes aux propriétés mécaniques intéressantes. Cette spécificité est un avantage intéressant si on le compare aux techniques classiques telles que le spray ou le spin-coating, offrant des dépôts homogènes mais plus fragiles et beaucoup moins flexibles. La formation d'un fil quasi infini permet aussi un gain économique, dans la mesure où une quantité inférieure de polymère est nécessaire pour des performances identiques. Enfin, l'obtention de nano-objets « mous » et donc assez malléables, laisse envisager la fabrication de réseaux sur des substrats à géométrie variable, sur lesquels le tapis de nanofibres peut aisément épouser la forme des différents défauts.

Il a été constaté que la littérature concernant le filage de polymères conducteurs est assez restreinte, probablement dû à l'essor des autres alternatives. Très peu d'études ont tenté de mesurer les propriétés optoélectroniques de tels dépôts. De la même façon, l'ajout de nano-objets (particules, bâtonnets ou fils) à des solutions d'électrospinning est encore assez marginal, si l'on la compare à la quantité de papiers publiés concernant le filage de polymères seuls. Cependant, on peut noter un essor de ce genre de littérature suite à la prise de conscience de la versatilité de cette technique de dépôt.

La suite du manuscrit s'attachera à présenter les différents travaux menés lors de cette thèse. Il y sera développé les deux principaux axes d'étude : la fabrication d'électrodes 100% polymère (à base de PEDOT:PSS) et la fabrication de nanofils métalliques (or et argent) et leur intégration dans des nanofibres composites métal/polymère.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1

1. Shinde, S. S. *et al.* Physical properties of transparent and conducting sprayed fluorine doped zinc oxide thin films. *Solid State Sci.* **10**, 1209–1214 (2008).
2. Bädeker, K. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. *Ann. Phys.* **327**, 749–766 (1907).
3. Guillén, C. & Herrero, J. TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics. *Thin Solid Films* **520**, 1–17 (2011).
4. White, D. L. & Feldman, M. Liquid-crystal light valves. *Electron. Lett.* **6**, 837–839 (1970).
5. ITO on glass. Available at: <http://img.tradeindia.com/fp/1/748/839.jpg>. (Accessed: 12th May 2016)
6. Thilakan, P., Kalainathan, S., Kumar, J. & Ramasamy, P. Deposition and characterization of indium oxide and indium tin oxide semiconducting thin films by reactive thermal deposition technique. *J. Electron. Mater.* **24**, 719–724 (1995).
7. Calì, C., Mosca, M. & Targia, G. Deposition of indium tin oxide films by laser ablation: Processing and characterization. *Solid-State Electron.* **42**, 877–879 (1998).
8. Djaoued, Y. *et al.* Sol-gel-prepared {ITO} films for electrochromic systems. *Thin Solid Films* **293**, 108–112 (1997).
9. George, J. & Menon, C. S. Electrical and optical properties of electron beam evaporated {ITO} thin films. *Surf. Coat. Technol.* **132**, 45–48 (2000).
10. Karasawa, T. & Miyata, Y. Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films deposited on unheated substrates by d.c. reactive sputtering. *Thin Solid Films* **223**, 135–139 (1993).
11. Cairns, D. R. *et al.* Strain-dependent electrical resistance of tin-doped indium oxide on polymer substrates. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1425–1427 (2000).
12. Leterrier, Y. *et al.* Mechanical integrity of transparent conductive oxide films for flexible polymer-based displays. *Thin Solid Films* **460**, 156–166 (2004).
13. Hu, L., Kim, H. S., Lee, J.-Y., Peumans, P. & Cui, Y. Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes. *ACS Nano* **4**, 2955–2963 (2010).
14. Ellmer, K. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nat Photon* **6**, 809–817 (2012).
15. Minami, T. & Miyata, T. Present status and future prospects for development of non- or reduced-indium transparent conducting oxide thin films. *Thin Solid Films* **517**, 1474–1477 (2008).

16. Minami, T. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes. *Thin Solid Films* **516**, 5822–5828 (2008).
17. Hu, L., Hecht, D. S. & Grüner, G. Infrared transparent carbon nanotube thin films. *Appl. Phys. Lett.* **94**, (2009).
18. Hiramatsu, M., Imaeda, K., Horio, N. & Nawata, M. Transparent conducting ZnO thin films prepared by XeCl excimer laser ablation. *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 669–673 (1998).
19. Song, P. K., Watanabe, M., Kon, M., Mitsui, A. & Shigesato, Y. Electrical and optical properties of gallium-doped zinc oxide films deposited by dc magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **411**, 82–86 (2002).
20. Minami, T. Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide transparent electrode applications. *Thin Solid Films* **516**, 1314–1321 (2008).
21. Mayousse, C. Transparent and flexible electrodes based on metallic nanowires. (Thèse de doctorat de l'Université Grenoble Alpes, 2014).
22. Pike, G. & Seager, C. Percolation and conductivity: A computer study. I. *Phys Rev B* **10**, 1421–1434 (1974).
23. Seager, C. & Pike, G. Percolation and conductivity: A computer study. II. *Phys Rev B* **10**, 1435–1446 (1974).
24. Bergin, S. M. *et al.* The effect of nanowire length and diameter on the properties of transparent, conducting nanowire films. *Nanoscale* **4**, 1996–2004 (2012).
25. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
26. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat Mater* **6**, 183–191 (2007).
27. Wang, G. *et al.* Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. *J. Phys. Chem. C* **112**, 8192–8195 (2008).
28. Journet, C. *et al.* Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature* **388**, 756–758 (1997).
29. Wang, D. *et al.* Stretchable conductive polyurethane elastomer in situ polymerized with multi-walled carbon nanotubes. *J Mater Chem C* **1**, 2744–2749 (2013).
30. Nasibulin, A. G. *et al.* Multifunctional Free-Standing Single-Walled Carbon Nanotube Films. *ACS Nano* **5**, 3214–3221 (2011).
31. Mirri, F. *et al.* High-Performance Carbon Nanotube Transparent Conductive Films by Scalable Dip Coating. *ACS Nano* **6**, 9737–9744 (2012).
32. Kim, S. *et al.* Spin- and Spray-Deposited Single-Walled Carbon-Nanotube Electrodes for Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 2310–2316 (2010).

33. Zhou, Y., Hu, L. & Grüner, G. A method of printing carbon nanotube thin films. *Appl. Phys. Lett.* **88**, (2006).
34. Feng, C. *et al.* Flexible, Stretchable, Transparent Conducting Films Made from Superaligned Carbon Nanotubes. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 885–891 (2010).
35. Cao, W., Li, J., Chen, H. & Xue, J. Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a review. *J. Photonics Energy* **4**, 40990 (2014).
36. Hecht, D. S., Hu, L. & Irvin, G. Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures. *Adv. Mater.* **23**, 1482–1513 (2011).
37. Zhu, J. & He, J. Assembly and benign step-by-step post-treatment of oppositely charged reduced graphene oxides for transparent conductive thin films with multiple applications. *Nanoscale* **4**, 3558–3566 (2012).
38. Wang, L. *et al.* Graphene-based transparent conductive electrodes for GaN-based light emitting diodes: Challenges and countermeasures. *Nano Energy* **12**, 419–436 (2015).
39. Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T. & Ferrari, A. C. Graphene photonics and optoelectronics. *Nat Photon* **4**, 611–622 (2010).
40. Bae, S. *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nano* **5**, 574–578 (2010).
41. Kim, K. S. *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* **457**, 706–710 (2009).
42. Chen, J.-H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M. & Fuhrer, M. S. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nat Nano* **3**, 206–209 (2008).
43. Park, S. & Ruoff, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nano* **4**, 217–224 (2009).
44. Parvez, K. *et al.* Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics. *ACS Nano* **7**, 3598–3606 (2013).
45. Liu, Z., Li, J. & Yan, F. Package-Free Flexible Organic Solar Cells with Graphene top Electrodes. *Adv. Mater.* **25**, 4296–4301 (2013).
46. Wu, J. *et al.* Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes. *ACS Nano* **4**, 43–48 (2010).
47. Han, T.-H. *et al.* Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode. *Nat Photon* **6**, 105–110 (2012).
48. Sun, Z. *et al.* Infrared Photodetectors Based on CVD-Grown Graphene and PbS Quantum Dots with Ultrahigh Responsivity. *Adv. Mater.* **24**, 5878–5883 (2012).

49. Mueller, T., Xia, F. & Avouris, P. Graphene photodetectors for high-speed optical communications. *Nat Photon* **4**, 297–301 (2010).
50. Xu, Y. *et al.* Polymer photovoltaic devices with transparent graphene electrodes produced by spin-casting. *Carbon* **48**, 3308–3311 (2010).
51. Geng, J. *et al.* A Simple Approach for Preparing Transparent Conductive Graphene Films Using the Controlled Chemical Reduction of Exfoliated Graphene Oxide in an Aqueous Suspension. *J. Phys. Chem. C* **114**, 14433–14440 (2010).
52. Kim, H. *et al.* Organic solar cells using CVD-grown graphene electrodes. *Nanotechnology* **25**, 14012 (2014).
53. O'Connor, B., Haughn, C., An, K.-H., Pipe, K. P. & Shtein, M. Transparent and conductive electrodes based on unpatterned, thin metal films. *Appl. Phys. Lett.* **93**, (2008).
54. Langley, D. *et al.* Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review. *Nanotechnology* **24**, 452001 (2013).
55. Yugang Sun, Brian Mayers, Thurston Herricks & Xia*, and Y. Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence. *Nano Lett.* **3**, 955–960 (2003).
56. Sun, Y. & Xia, Y. Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires Through a Soft, Self-Seeding, Polyol Process. *Adv. Mater.* **14**, 833–837 (2002).
57. Coskun, S., Aksoy, B. & Unalan, H. E. Polyol Synthesis of Silver Nanowires: An Extensive Parametric Study. *Cryst. Growth Des.* **11**, 4963–4969 (2011).
58. Mayousse, C. *et al.* Improvements in purification of silver nanowires by decantation and fabrication of flexible transparent electrodes. Application to capacitive touch sensors. *Nanotechnology* **24**, 215501 (2013).
59. Yugang Sun, †, Yadong Yin, ‡, Brian T. Mayers, †, Thurston Herricks, ‡ & and Younan Xia*, †. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone). *Chem. Mater.* **14**, 4736–4745 (2002).
60. Linfeng Gou, Mircea Chipara & Zaleski*, and J. M. Convenient, Rapid Synthesis of Ag Nanowires. *Chem. Mater.* **19**, 1755–1760 (2007).
61. Y. Gao *et al.* Evidence for the Monolayer Assembly of Poly(vinylpyrrolidone) on the Surfaces of Silver Nanowires. *J. Phys. Chem. B* **108**, 12877–12881 (2004).
62. Zhaoping Liu, † *et al.* Synthesis of Copper Nanowires via a Complex-Surfactant-Assisted Hydrothermal Reduction Process. *J. Phys. Chem. B* **107**, 12658–12661 (2003).

63. Yu Chang, Mei Ling Lye & Zeng*, and H. C. Large-Scale Synthesis of High-Quality Ultralong Copper Nanowires. *Langmuir* **21**, 3746–3748 (2005).
64. Rathmell, A. R., Bergin, S. M., Hua, Y.-L., Li, Z.-Y. & Wiley, B. J. The Growth Mechanism of Copper Nanowires and Their Properties in Flexible, Transparent Conducting Films. *Adv. Mater.* **22**, 3558–3563 (2010).
65. Wang, C., Hu, Y., Lieber, C. M. & Sun, S. Ultrathin Au Nanowires and Their Transport Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8902–8903 (2008).
66. Halder, A. & Ravishankar, N. Ultrafine Single-Crystalline Gold Nanowire Arrays by Oriented Attachment. *Adv. Mater.* **19**, 1854–1858 (2007).
67. Feng, H. *et al.* Simple and rapid synthesis of ultrathin gold nanowires, their self-assembly and application in surface-enhanced Raman scattering. *Chem Commun* 1984–1986 (2009). doi:10.1039/B822507A
68. Liu, M. & Guyot-Sionnest*, and P. Mechanism of Silver(I)-Assisted Growth of Gold Nanorods and Bipyramids. *J. Phys. Chem. B* **109**, 22192–22200 (2005).
69. Johnson, C. J., Dujardin, E., Davis, S. A., Murphy, C. J. & Mann, S. Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant-directed synthesis. *J Mater Chem* **12**, 1765–1770 (2002).
70. Nikhil R. Jana, *, Latha Gearheart & Murphy*, and C. J. Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. B* **105**, 4065–4067 (2001).
71. Sau, T. K. & Murphy, C. J. Role of ions in the colloidal synthesis of gold nanowires. *Philos. Mag.* **87**, 2143–2158 (2007).
72. Varón, M., Arbiol, J. & Puntès, V. F. High Aspect Ratio Gold Nanorods Grown with Platinum Seeds. *J. Phys. Chem. C* **119**, 11818–11825 (2015).
73. Madaria, A. R., Kumar, A. & Zhou, C. Large scale, highly conductive and patterned transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens. *Nanotechnology* **22**, 245201 (2011).
74. Leem, D.-S. *et al.* Efficient Organic Solar Cells with Solution-Processed Silver Nanowire Electrodes. *Adv. Mater.* **23**, 4371–4375 (2011).
75. Sachse, C. *et al.* Transparent, dip-coated silver nanowire electrodes for small molecule organic solar cells. *Org. Electron.* **14**, 143–148 (2013).
76. Lim, J., W., Cho, D., Y., Jihoon, K., Na, S., I. & Kim, H., K. Simple Brush-Painting of Flexible and Transparent Ag Nanowire Network Electrodes as an Alternative Ito Anode for Cost-Efficient Flexible Organic Solar Cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* **107**, 348 (2012).

77. Scardaci, V., Coull, R., Lyons, P. E., Rickard, D. & Coleman, J. N. Spray Deposition of Highly Transparent, Low-Resistance Networks of Silver Nanowires over Large Areas. *Small* **7**, 2621–2628 (2011).
78. De, S. *et al.* Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios. *ACS Nano* **3**, 1767–1774 (2009).
79. Groep, J. van de, Spinelli, P. & Polman, A. Transparent Conducting Silver Nanowire Networks. *Nano Lett.* **12**, 3138–3144 (2012).
80. Mutiso, R. M., Sherrott, M. C., Rathmell, A. R., Wiley, B. J. & Winey, K. I. Integrating Simulations and Experiments To Predict Sheet Resistance and Optical Transmittance in Nanowire Films for Transparent Conductors. *ACS Nano* **7**, 7654–7663 (2013).
81. De, S., King, P. J., Lyons, P. E., Khan, U. & Coleman, J. N. Size Effects and the Problem with Percolation in Nanostructured Transparent Conductors. *ACS Nano* **4**, 7064–7072 (2010).
82. Mayousse, C., Celle, C., Carella, A. & Simonato, J.-P. Synthesis and purification of long copper nanowires. Application to high performance flexible transparent electrodes with and without PEDOT:PSS. *Nano Res.* **7**, 315–324 (2014).
83. Cui, F. *et al.* Synthesis of Ultrathin Copper Nanowires Using Tris(trimethylsilyl)silane for High-Performance and Low-Haze Transparent Conductors. *Nano Lett.* **15**, 7610–7615 (2015).
84. Rathmell, A. R., Nguyen, M., Chi, M. & Wiley, B. J. Synthesis of Oxidation-Resistant Cupronickel Nanowires for Transparent Conducting Nanowire Networks. *Nano Lett.* **12**, 3193–3199 (2012).
85. Hsu, P.-C. *et al.* Passivation Coating on Electrospun Copper Nanofibers for Stable Transparent Electrodes. *ACS Nano* **6**, 5150–5156 (2012).
86. Lee, H. J. *et al.* Effective Indium-Doped Zinc Oxide Buffer Layer on Silver Nanowires for Electrically Highly Stable, Flexible, Transparent, and Conductive Composite Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 10397–10403 (2013).
87. Kim, Y. & Kim, J.-W. Silver nanowire networks embedded in urethane acrylate for flexible capacitive touch sensor. *Appl. Surf. Sci.* **363**, 1–6 (2016).
88. Wang, R. & Ruan, H. Synthesis of copper nanowires and its application to flexible transparent electrode. *J. Alloys Compd.* **656**, 936–943 (2016).

89. Song, J., Li, J., Xu, J. & Zeng, H. Superstable Transparent Conductive Cu@Cu₄Ni Nanowire Elastomer Composites against Oxidation, Bending, Stretching, and Twisting for Flexible and Stretchable Optoelectronics. *Nano Lett.* **14**, 6298–6305 (2014).
90. Sánchez-Iglesias, A. *et al.* Highly Transparent and Conductive Films of Densely Aligned Ultrathin Au Nanowire Monolayers. *Nano Lett.* **12**, 6066–6070 (2012).
91. Chen, Y., Ouyang, Z., Gu, M. & Cheng, W. Mechanically Strong, Optically Transparent, Giant Metal Superlattice Nanomembranes From Ultrathin Gold Nanowires. *Adv. Mater.* **25**, 80–85 (2013).
92. Maurer, J. H. M., González-García, L., Reiser, B., Kanelidis, I. & Kraus, T. Sintering of Ultrathin Gold Nanowires for Transparent Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 7838–7842 (2015).
93. Maurer, J. H. M., González-García, L., Reiser, B., Kanelidis, I. & Kraus, T. Templated Self-Assembly of Ultrathin Gold Nanowires by Nanoimprinting for Transparent Flexible Electronics. *Nano Lett.* **16**, 2921–2925 (2016).
94. Wang, J. *et al.* A highly sensitive and flexible pressure sensor with electrodes and elastomeric interlayer containing silver nanowires. *Nanoscale* **7**, 2926–2932 (2015).
95. Liu, S., Ho, S. & So, F. Novel Patterning Method for Silver Nanowire Electrodes for Thermal-Evaporated Organic Light Emitting Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 9268–9274 (2016).
96. Yang, Y. *et al.* Facile fabrication of stretchable Ag nanowire/polyurethane electrodes using high intensity pulsed light. *Nano Res.* **9**, 401–414 (2016).
97. Song, C.-H., Han, C. J., Ju, B.-K. & Kim, J.-W. Photoenhanced Patterning of Metal Nanowire Networks for Fabrication of Ultraflexible Transparent Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 480–489 (2016).
98. Ding, S. *et al.* One-Step Fabrication of Stretchable Copper Nanowire Conductors by a Fast Photonic Sintering Technique and Its Application in Wearable Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 6190–6199 (2016).
99. Chae, Y. & An, Y.-J. Toxicity and transfer of polyvinylpyrrolidone-coated silver nanowires in an aquatic food chain consisting of algae, water fleas, and zebrafish. *Aquat. Toxicol.* **173**, 94–104 (2016).
100. Cho, C.-K. *et al.* Mechanical flexibility of transparent PEDOT:PSS electrodes prepared by gravure printing for flexible organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 3269–3275 (2011).

101. Zhou, Y. *et al.* Indium tin oxide-free and metal-free semitransparent organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **97**, (2010).
102. Hau, S. K., Yip, H.-L., Zou, J. & Jen, A. K.-Y. Indium tin oxide-free semi-transparent inverted polymer solar cells using conducting polymer as both bottom and top electrodes. *Org. Electron.* **10**, 1401–1407 (2009).
103. Kim, Y. H. *et al.* Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 1076–1081 (2011).
104. Zhang, W. *et al.* High-efficiency ITO-free polymer solar cells using highly conductive PEDOT:PSS/surfactant bilayer transparent anodes. *Energy Env. Sci* **6**, 1956–1964 (2013).
105. Jonas, F. & Heywang, G. Technical applications for conductive polymers. *Electrochimica Acta* **39**, 1345–1347 (1994).
106. Jonas, F., Krafft, W. & Muys, B. Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Conductive coatings, technical applications and properties. *Macromol. Symp.* **100**, 169–173 (1995).
107. Randriamahazaka, H., Noël, V. & Chevrot, C. Nucleation and growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions. *J. Electroanal. Chem.* **472**, 103–111 (1999).
108. Yamamoto, T. Conjugated Polymers Bearing Electronic and Optical Functionalities. Preparation by Organometallic Polycondensations, Properties, and Their Applications. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 621–638 (1999).
109. Leeuw, D. M. de, Kraakman, P. A., Bongaerts, P. F. G., Mutsaers, C. M. J. & Klaassen, D. B. M. Electroplating of conductive polymers for the metallization of insulators. *Synth. Met.* **66**, 263–273 (1994).
110. Xia, Y., Sun, K. & Ouyang, J. Solution-Processed Metallic Conducting Polymer Films as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices. *Adv. Mater.* **24**, 2436–2440 (2012).
111. Ouyang, J., Chu, C.-W., Chen, F.-C., Xu, Q. & Yang, Y. High-Conductivity Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) Film and Its Application in Polymer Optoelectronic Devices. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 203–208 (2005).
112. Admassie, S. *et al.* A polymer photodiode using vapour-phase polymerized {PEDOT} as an anode. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 133–141 (2006).
113. Nickel, F. *et al.* Cathodes comprising highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) for semi-transparent polymer solar cells. *Org. Electron.* **11**, 535–538 (2010).

114. Howden, R. M., McVay, E. D. & Gleason, K. K. oCVD poly(3,4-ethylenedioxythiophene) conductivity and lifetime enhancement via acid rinse dopant exchange. *J Mater Chem A* **1**, 1334–1340 (2013).
115. Lipomi, D. J., Tee, B. C.-K., Vosgueritchian, M. & Bao, Z. Stretchable Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* **23**, 1771–1775 (2011).
116. Na, S.-I., Kim, S.-S., Jo, J. & Kim, D.-Y. Efficient and Flexible ITO-Free Organic Solar Cells Using Highly Conductive Polymer Anodes. *Adv. Mater.* **20**, 4061–4067 (2008).
117. Levermore, P. A. *et al.* High efficiency organic light-emitting diodes with PEDOT-based conducting polymer anodes. *J Mater Chem* **18**, 4414–4420 (2008).
118. Wang, G.-F., Tao, X.-M. & Wang, R.-X. Flexible organic light-emitting diodes with a polymeric nanocomposite anode. *Nanotechnology* **19**, 145201 (2008).
119. Wang, Y. *et al.* An efficient flexible white organic light-emitting device with a screen-printed conducting polymer anode. *J. Phys. Appl. Phys.* **45**, 402002 (2012).
120. Lipomi, D. J. *et al.* Electronic Properties of Transparent Conductive Films of PEDOT:PSS on Stretchable Substrates. *Chem. Mater.* **24**, 373–382 (2012).
121. Huang, Y.-C. *et al.* High-performance ITO-free spray-processed polymer solar cells with incorporating ink-jet printed grid. *Org. Electron.* **14**, 2809–2817 (2013).
122. Lee, H. J. *et al.* Negative mold transfer patterned conductive polymer electrode for flexible organic light-emitting diodes. *Org. Electron.* **14**, 416–422 (2013).
123. Metsik, J. *et al.* Stability of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin films prepared by vapor phase polymerization. *Polym. Degrad. Stab.* **126**, 170–178 (2016).
124. Vitoratos, E. *et al.* Thermal degradation mechanisms of PEDOT:PSS. *Org. Electron.* **10**, 61–66 (2009).
125. Madogni, V. I. *et al.* Comparison of degradation mechanisms in organic photovoltaic devices upon exposure to a temperate and a subequatorial climate. *Chem. Phys. Lett.* **640**, 201–214 (2015).
126. Anton, F. *Process and apparatus for preparing artificial threads.* (Google Patents, 1934).
127. Taylor, G. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* **280**, 383–397 (1964).
128. Reneker, D. H. & Chun, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology* **7**, 216–223 (1996).

129. Fuh, Y.-K. & Lien, L.-C. Pattern transfer of aligned metal nano/microwires as flexible transparent electrodes using an electrospun nanofiber template. *Nanotechnology* **24**, 55301 (2013).
130. Aussawasathien, D., Dong, J.-H. & Dai, L. Electrospun polymer nanofiber sensors. *Synth. Met.* **154**, 37–40 (2005).
131. Yang, F., Murugan, R., Wang, S. & Ramakrishna, S. Electrospinning of nano/micro scale poly(L-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering. *BIOMATERIALS* **26**, 2603–2610 (2005).
132. Jia, H. *et al.* Enzyme-carrying polymeric nanofibers prepared via electrospinning for use as unique biocatalysts. *Biotechnol. Prog.* **18**, 1027–1032 (2002).
133. Bognitzki, M. *et al.* Polymer, Metal, and Hybrid Nano- and Mesotubes by Coating Degradable Polymer Template Fibers (TUFT Process). *Adv. Mater.* **12**, 637–640 (2000).
134. Schreuder-Gibson, H. *et al.* Protective textile materials based on electrospun nanofibers. *J. Adv. Mater.* **34**, 44–55 (2002).
135. Dzenis, Y. & Wen, Y. Continuous Carbon Nanofibers For Nanofiber Composites. in *Symposium U – Advanced Fibers, Plastics, Laminates and Composites* **702**, (2001).
136. Daneleviciute-Vaisniene, A., Katunskis, J. & Buika, G. Electrospun PVA Nanofibres for Gas Filtration Applications. *FIBRES Text. East. Eur.* **17**, 40–43 (2009).
137. Kim, G. *et al.* One-dimensional arrangement of gold nanoparticles by electrospinning. *Chem. Mater.* **17**, 4949–4957 (2005).
138. Theron, A., Zussman, E. & Yarin, A. L. Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibres. *Nanotechnology* **12**, 384 (2001).
139. Norris, I. D., Shaker, M. M., Ko, F. K. & MacDiarmid, A. G. Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends. *Synth. Met.* **114**, 109–114 (2000).
140. Liu, N. *et al.* Electrospun PEDOT:PSS-PVA nanofiber based ultrahigh-strain sensors with controllable electrical conductivity. *J Mater Chem* **21**, 18962–18966 (2011).
141. de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. (Cornell University Press, 1979).
142. Zong, X. *et al.* Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer* **43**, 4403–4412 (2002).
143. Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y. & Sheng, J. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. *Eur. Polym. J.* **41**, 423–432 (2005).

144. Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D. & Tan, N. C. B. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer* **42**, 261–272 (2001).
145. Mit-uppatham, C., Nithitanakul, M. & Supaphol, P. Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effect of Solution Conditions on Morphology and Average Fiber Diameter. *Macromol. Chem. Phys.* **205**, 2327–2338 (2004).
146. Uyar, T. & Besenbacher, F. Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity. *Polymer* **49**, 5336–5343 (2008).
147. Fong, H., Chun, I. & Reneker, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer* **40**, 4585–4592 (1999).
148. Li, D. & Xia, Y. Fabrication of Titania Nanofibers by Electrospinning. *Nano Lett.* **3**, 555–560 (2003).
149. Buchko, C. J., Chen, L. C., Shen, Y. & Martin, D. C. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer* **40**, 7397–7407 (1999).
150. Megelski, S., Stephens, J. S., Chase, D. B. & Rabolt, J. F. Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers. *Macromolecules* **35**, 8456–8466 (2002).
151. Ki, C. S. *et al.* Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin–formic acid solution. *Polymer* **46**, 5094–5102 (2005).
152. Lee, J. S. *et al.* Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning. *J. Appl. Polym. Sci.* **93**, 1638–1646 (2004).
153. Zuo, W. *et al.* Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning. *Polym. Eng. Sci.* **45**, 704–709 (2005).
154. Yuan, X., Zhang, Y., Dong, C. & Sheng, J. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polym. Int.* **53**, 1704–1710 (2004).
155. De Vrieze, S. *et al.* The effect of temperature and humidity on electrospinning. *J. Mater. Sci.* **44**, 1357–1362 (2009).
156. Wang, C. *et al.* Electrospinning of Polyacrylonitrile Solutions at Elevated Temperatures. *Macromolecules* **40**, 7973–7983 (2007).
157. Casper, C. L., Stephens, J. S., Tassi, N. G., Chase, D. B. & Rabolt, J. F. Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process. *Macromolecules* **37**, 573–578 (2004).

158. Pai, C.-L., Boyce, M. C. & Rutledge, G. C. Morphology of Porous and Wrinkled Fibers of Polystyrene Electrospun from Dimethylformamide. *Macromolecules* **42**, 2102–2114 (2009).
159. Tripatanasuwan, S., Zhong, Z. & Reneker, D. H. Effect of evaporation and solidification of the charged jet in electrospinning of poly(ethylene oxide) aqueous solution. *Polymer* **48**, 5742–5746 (2007).
160. Pham, Q. P., Sharma, U. & Mikos, A. G. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. *Tissue Eng.* **12**, 1197–1211 (2006).
161. Kim, S. *et al.* Transparent Conductive Films of Copper Nanofiber Network Fabricated by Electrospinning. *J. Nanomater.* **2015**, 8 (2015).
162. Lamastra, F. R., Nanni, F., Menchini, F., Nunziante, P. & Grilli, M. L. Transparent nanostructured electrodes: Electrospun NiO nanofibers/NiO films. *Thin Solid Films* **601**, 54–58 (2016).
163. Wu, H. *et al.* Electrospun Metal Nanofiber Webs as High-Performance Transparent Electrode. *Nano Lett.* **10**, 4242–4248 (2010).
164. He, T., Xie, A., Reneker, D. H. & Zhu, Y. A Tough and High-Performance Transparent Electrode from a Scalable and Transfer-Free Method. *ACS Nano* **8**, 4782–4789 (2014).
165. Azuma, K. *et al.* Facile fabrication of transparent and conductive nanowire networks by wet chemical etching with an electrospun nanofiber mask template. *Mater. Lett.* **115**, 187–189 (2014).
166. Hong, K. *et al.* Continuous 1D-Metallic Microfibers Web for Flexible Organic Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 27397–27404 (2015).
167. H, W. *et al.* A Transparent Electrode Based on a Metal Nanotrough Network. *Nat Nanotechnol* **8**, 421 (2013).
168. Yang, T. L. *et al.* Synthesis and fabrication of silver nanowires embedded in {PVP} fibers by near-field electrospinning process. *Opt. Mater.* **39**, 118–124 (2015).
169. Pan, C.-T. *et al.* Fibers and Conductive Films Using Silver Nanoparticles and Nanowires by Near-Field Electrospinning Process. *J. Nanomater.* **2015**, 5 (2015).
170. Li, B., Xu, C., Zheng, J. & Xu, C. Sensitivity of Pressure Sensors Enhanced by Doping Silver Nanowires. *Sensors* **14**, 9889 (2014).
171. Song, J. *et al.* Direct electrospinning of Ag/polyvinylpyrrolidone nanocables. *Nanoscale* **3**, 4966–4971 (2011).

172. Zhang, C.-L., Lv, K.-P., Huang, H.-T., Cong, H.-P. & Yu, S.-H. Co-assembly of Au nanorods with Ag nanowires within polymer nanofiber matrix for enhanced SERS property by electrospinning. *Nanoscale* **4**, 5348–5355 (2012).
173. Huang, Y.-C. *et al.* Electrospinning of magnesium-ion linked binder-less PEDOT:PSS nanofibers for sensing organic gases. *Sens. Actuators B Chem.* **216**, 603–607 (2015).
174. Kim, J. Y., Jung, J. H., Lee, D. E. & Joo, J. Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents. *Synth. Met.* **126**, 311–316 (2002).
175. Kara, M. O. P. & Frey, M. W. Effects of solvents on the morphology and conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) nanofibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, 40305 (2014).
176. Schrote, K. & Frey, M. W. Effect of irradiation on poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) nanofiber conductivity. *Polymer* **54**, 737–742 (2013).
177. Choi, J., Lee, J., Choi, J., Jung, D. & Shim, S. E. Electrospun PEDOT:PSS/PVP nanofibers as the chemiresistor in chemical vapour sensing. *Synth. Met.* **160**, 1415–1421 (2010).
178. Choi, J., Park, D. W. & Shim, S. E. Electrospun PEDOT:PSS/carbon nanotubes/PVP nanofibers as chemiresistors for aromatic volatile organic compounds. *Synth. Met.* **162**, 1513–1518 (2012).
179. Sun, B. *et al.* Fabrication of curled conducting polymer microfibrillar arrays via a novel electrospinning method for stretchable strain sensors. *Nanoscale* **5**, 7041–7045 (2013).
180. Laforgue, A. & Robitaille, L. Production of Conductive PEDOT Nanofibers by the Combination of Electrospinning and Vapor-Phase Polymerization. *Macromolecules* **43**, 4194–4200 (2010).
181. Zampetti, E. *et al.* A high sensitive {NO₂} gas sensor based on PEDOT–PSS/TiO₂ nanofibres. *Sens. Actuators B Chem.* **176**, 390–398 (2013).
182. Zampetti, E., Macagnano, A., Pantalei, S. & Bearzotti, A. PEDOT:PSS coated titania nanofibers for {NO₂} detection: Study of humidity effects. *Sens. Actuators B Chem.* **179**, 69–73 (2013).
183. Hwang, S., Noh, S. Y., Kim, H., Park, M. & Lee, H. Formation of electrically conducting, transparent films using silver nanoparticles connected by carbon nanotubes. *Thin Solid Films* **562**, 445–450 (2014).

184. Huang, S. *et al.* Thermoresponsive conductive polymer composite thin film and fiber mat: Crosslinked PEDOT:PSS and P(NIPAAm-co-NMA) composite. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **54**, 1078–1087 (2016).
185. Lin, M., Don, T., Chang, F., Huang, S. & Chiu, W. Preparation and properties of thermoresponsive and conductive composite fibers with core-sheath structure. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **54**, 1299–1307 (2016).

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

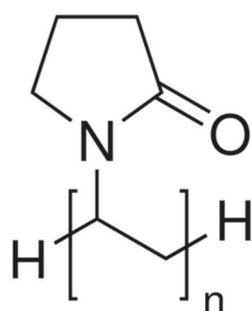
Expérience (n.f) : *Epreuve qui a pour objet, par l'étude d'un phénomène naturel ou provoqué, de vérifier une hypothèse ou de l'induire de cette observation*

Ce chapitre s'attache à présenter les différents matériaux et les routes étudiées afin d'obtenir des réseaux percolants à base de nanofibres electrofilées. Nous présenterons ici les différents matériaux étudiés au cours des travaux de thèse, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées. Ce chapitre sera divisé en 3 parties, la première présentera les différents polymères utilisés et le procédé de fabrication de nanofibres 100% polymériques à base de polymère conducteur. La seconde partie concernera l'étude de nanofibres composites polymère/nanofils métalliques. Enfin, la dernière partie abordera les différentes caractérisations nécessaires à l'étude des propriétés optoélectroniques de ces réseaux. Dans cette partie-là, une attention particulière sera portée aux 2 caractérisations permettant d'obtenir les informations majeures pour des électrodes transparentes : la spectroscopie UV-Visible (avec mesure de haze) ainsi que la méthode Van der Pauw (ou mesure 4pointes).

A) NANOFIBRES DE PEDOT:PSS

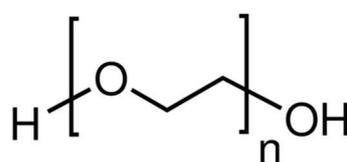
1) POLYMERES ET CO-SOLVANTS

Le polymère conducteur utilisé au cours de cette thèse est le (Poly(3,4-Ethylène DiOxyThiophène : PolyStyrène Sulfonate) ou (PEDOT:PSS) commercialisé sous le nom de Clevios[®] PH1000 par la société Heraeus. C'est une dispersion aqueuse se présentant sous la forme d'un liquide bleuté de concentration massique 1,3wt%. Comme précisé lors de la partie bibliographique, il est quasiment impossible de le filer sans l'ajout d'un polymère support. Dans notre cas, nous nous sommes attachés à étudier différents polymères hydrosolubles afin d'obtenir un procédé de filage robuste. Nous avons retenu trois candidats qui permettent d'obtenir des nanofibres par electrospinning seuls : le PolyVinylPyrrolidone (PVP), l'Oxyde de PolyEthylène (PEO) et l'Alcool PolyVinylque (PVA). Les structures de ces matériaux sont données dans la figure suivante. Dans le cadre de notre étude, différents poids moléculaires ont été étudiés.



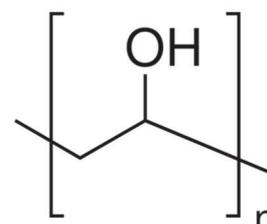
PVP

Mw : 1300k
Sigma Aldrich



PEO

Mw : 900k et 4000k
Sigma Aldrich



PVA

Mw : 72k
Sigma Aldrich

Figure II - 1: Structure chimique des différents polymères utilisés pour le filage du PEDOT:PSS, leurs poids moléculaires et le fournisseur

Différents co-solvants ont été ajoutés aux solutions de filage afin d'étudier l'évolution des propriétés rhéologiques et opto-électroniques des solutions polymères : Ethanol absolu (EtOH, 99,9%), N,N-diméthyl-formamide (DMF, 99,8%), Ethylène Glycol (EG, 99,8%), Dimethylsulfoxyde (DMSO, 99,9%). Ces solvants à haut point d'ébullition permettent de diminuer la tension de surface de la solution. Ils serviront aussi, à posteriori, à l'amélioration des performances opto-électroniques des réseaux electrofilés.

2) PROCEDE DE FABRICATION DES NANOFIBRES

Quel que soit le polymère étudié (PVA, PVP ou PEO), le procédé de fabrication des nanofibres polymériques à base de PEDOT:PSS reste sensiblement identique. Il s'agit premièrement d'obtenir des solutions homogènes avec des propriétés visqueuses permettant l'électrospinning. La concentration du copolymère et le temps d'agitation sont les principaux facteurs qui influencent la filabilité de nos solutions. Deuxièmement, il convient de trouver les conditions expérimentales propres à chaque solution de filage (distance/voltage/débit, atmosphère, température). Puis, un traitement chimique est appliqué au réseau obtenu afin d'obtenir, par élimination de la phase isolante et/ou par réarrangement des chaînes de polymère, des fibres conductrices.

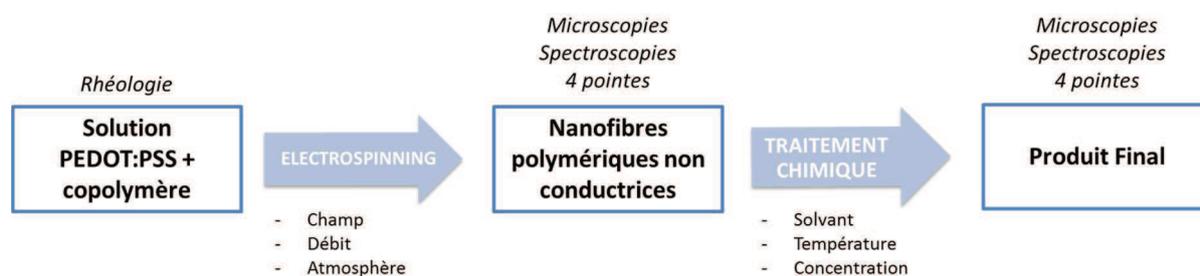


Figure II - 2: Procédé de fabrication de nanofibres conductrices à base de PEDOT:PSS

Pour la fabrication des solutions de PEDOT:PSS/support, de nombreux essais ont été entrepris. En effet, nous avons tenté des dizaines de combinaisons de concentrations de polymère et de PEDOT:PSS. Tous ces essais n'ont pas forcément amené à de solutions stables et filables d'un point de vue rhéologique. Cependant, ils nous ont permis au final d'acquérir des connaissances sur le comportement visco-élastique des mélanges et aboutir à des formulations filables. Des mesures de rhéologie ont été effectuées à l'Institut des Matériaux Polymères (IMP, UMR CNRS 5223) afin de caractériser les propriétés visco-élastiques des solutions ainsi préparées. Des détails expérimentaux sont fournis dans la partie C. Pour le PVP, par exemple, de nombreuses solutions à concentration variable en PVP ont été fabriquées. Elles présentent toutes des caractéristiques visqueuses et élastiques intéressantes mais il est impossible de les extruder et les filer. En effet, les solutions adoptent un comportement surprenant dit 'de fluide à seuil' confirmé par mesures rhéologiques. Ainsi, il a été très difficile de développer un procédé de filage avec le PVP. Les compositions permettant une bonne filabilité diffèrent suivant le polymère utilisé :

- **Pour le PVA :** Une masse de 0,42g de PVA est dissoute directement dans 5,1g de solution commerciale de PEDOT:PSS (à 1,3 wt% en PEDOT :PSS dans l'eau) pour aboutir à une concentration en PVA de 7wt%. La solution ainsi préparée est agitée pendant 12h à température ambiante. Afin d'améliorer le filage, 0,48g de DMSO (8wt%) sont ajoutés à cette solution puis ré-agitée pendant 2heures. La solution ainsi préparée est filable dans les conditions suivantes : 10 cm entre le collecteur et l'aiguille, 7kV, 0,5mL/h.
- **Pour le PEO :** Une masse de 0,134g de PEO est dissoute dans 5,12g de solution commerciale de PEDOT:PSS pour aboutir à une concentration de 2,3wt% de PEO. Cette solution est agitée manuellement et 0,69g de DMF sont ajoutés afin d'améliorer le filage. Cette solution est synthétisée dans des flacons Pyrex munis d'un bouchon hermétique revêtu de PTFE et maintenue sous agitation pendant 24heures avant utilisation. Lors du procédé, le liquide est chargé dans une seringue puis filée avec un débit de 0,25mL/h, pour une distance de 10 cm et un voltage de 8,5kV.

3) MONTAGES D'ELECTROFILAGE

Les montages utilisés lors de cette thèse pour la fabrication de fibres polymères à base de PEDOT:PSS sont présentés dans cette partie. Afin d'optimiser leur utilisation et les conditions de filage, une caméra de marque Imagingsource dotée d'une focale de 20 mm est placée à une vingtaine de centimètres de la zone de filage et permet de contrôler le maintien du cône de Taylor en bout de l'aiguille. Il est alors assez aisé d'observer les modifications du comportement au filage suite à un changement dans les paramètres de fabrication (débit/voltage/distance). Des enregistrements vidéo, visuels et optiques permettent ensuite de choisir les échantillons les plus réussis comme l'illustre la figure suivante.

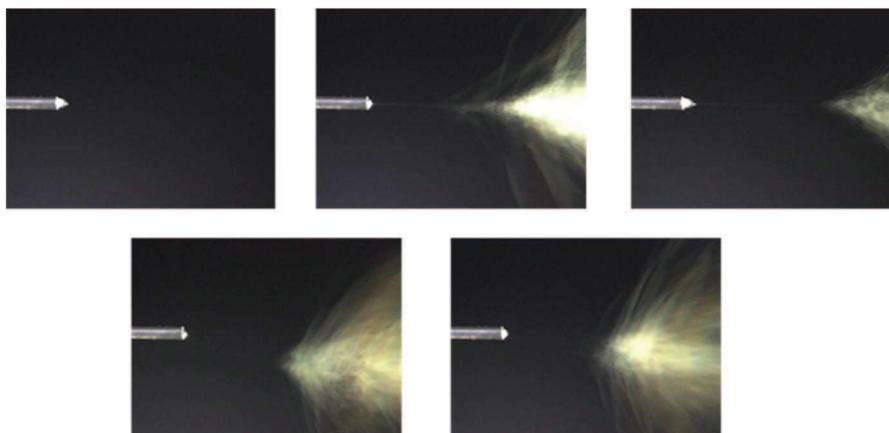


Figure II - 3 : Exemple de suivi du filage par une caméra

Deux différents montages d'électrofilage ont été utilisés afin de déterminer dans quelle mesure les paramètres environnementaux influencent la fabrication de dépôts homogènes.

a) Electrospinning conventionnel

Le premier est le plus simple et peut être divisé en 5 parties : (1) un générateur haute tension (Spellman SL30, Spellman, USA) qui peut fournir une tension continue comprise entre 0 et 30 kV pour une intensité inférieure à 0,3mA, (2) un pousse seringue (KDS-100, kDScientific, USA) qui permet de contrôler le débit de la solution de polymère, compris entre 0,05mL/h et 5mL/h, (3) une seringue plastique remplie de la solution à filer de PEDOT:PSS, (4) une aiguille métallique 21G (Braun, 0,5mm de diamètre interne) reliée au générateur haute tension, (5) un collecteur métallique relié à la masse (en général une feuille d'aluminium). Dans le cadre de notre étude, nous avons travaillé sur différents types de substrats, et notamment des substrats isolants (verre, tissu). Afin de maintenir un champ électrique constant entre le collecteur et l'aiguille, les substrats isolants ont été fixés sur des feuilles d'aluminium en face arrière avec du scotch carbone conducteur. Ceci nous a permis de maintenir le jet de polymère stable et de déposer les fibres sur une surface non conductrice. Ce montage est illustré dans l'image suivante et a été utilisé pour le filage des polymères précédemment cités.

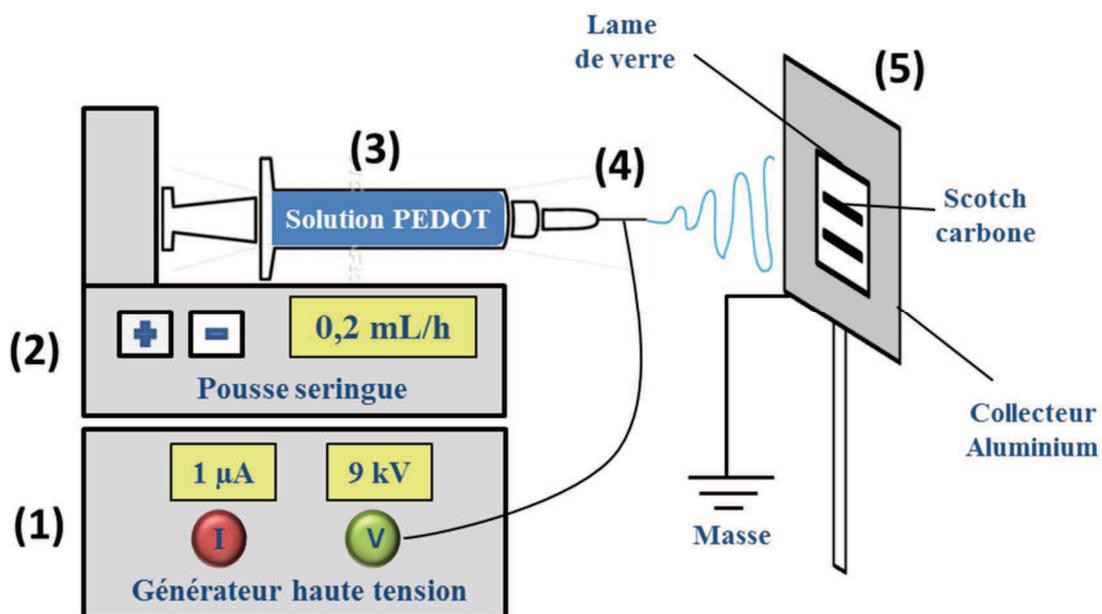


Figure II - 4: Montage classique d'électrofilage utilisé pour la fabrication de réseaux de nanofibres de PEDOT:PSS

b) Electrospinning sous atmosphère contrôlée

Afin d'étudier l'impact de l'environnement de filage sur la reproductibilité des dépôts, nous avons aussi mis au point un poste de travail sous atmosphère contrôlée. Il a été uniquement utilisé lors du filage de PEO/PEDOT:PSS. Il consiste en une boîte en plexiglas hermétiquement fermée par des vis. Cette boîte permet de réguler l'humidité de la zone de filage. En effet, il est possible de travailler avec des valeurs allant de 3%RH à 95%RH (+/- 0,1%) en ajoutant des desséchants (gel de silice par exemple) ou de l'eau à l'intérieur. L'humidité et la température sont alors enregistrées sur un boîtier grâce à une sonde déportée placée au cœur de la zone de filage (Dickson FH525). Les mesures d'humidité sont réalisées avant chaque dépôt, et restent stables tout le long du procédé. Les variations dues à l'évaporation de l'eau présente dans la solution restent faibles et ne dépassent jamais 3%, ce qui est cohérent avec le débit utilisé (0,2mL/h). Une optimisation de la boîte a été réalisée, ce qui permet d'y intégrer 4 collecteurs : les cibles sont fixées individuellement sur un disque de plexiglas de 35 cm de diamètre. Le contact avec la masse peut s'effectuer grâce à un plot métallique en face arrière des disques. Le montage ainsi obtenu est représenté dans la figure suivante.

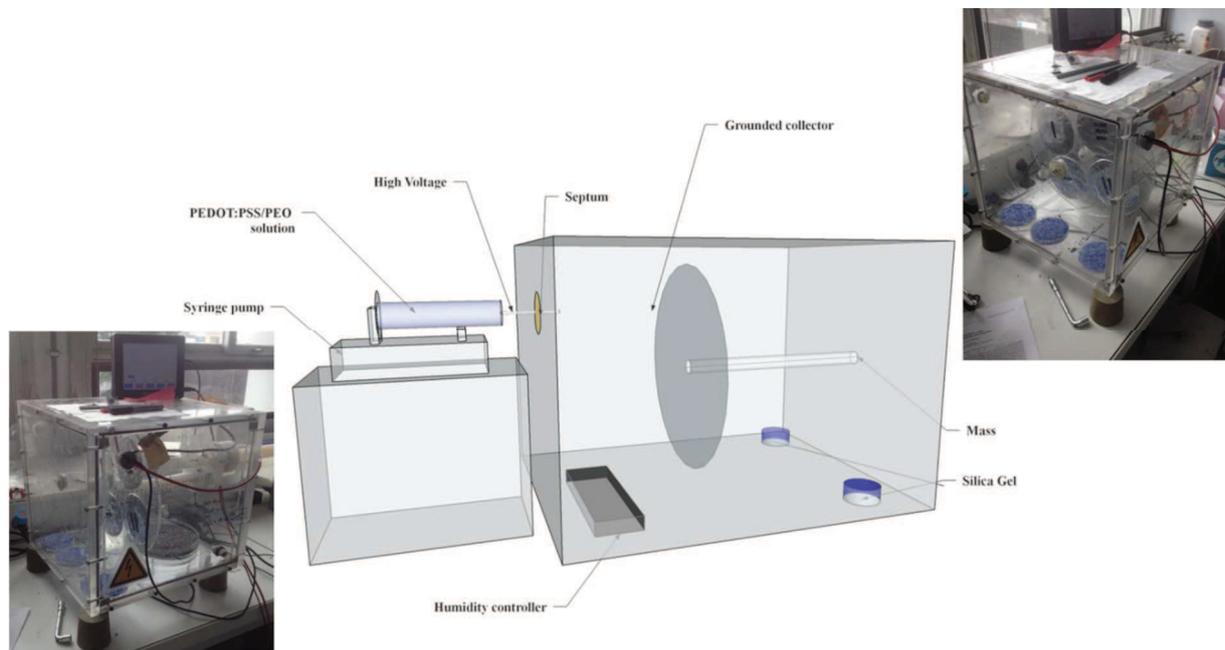


Figure II - 5 : Schéma du montage d'électrofilage sous atmosphère contrôlée

Cette boîte n'a été utilisée que dans le cadre du filage de PEO/PEDOT car nous avons mis en évidence à humidité ambiante des problèmes de filabilité. La solution utilisée est similaire à celle présentée dans la partie précédente. Les échantillons ont été étudiés entre 5 et 95%RH. Les paramètres de filage restent assez proches, une optimisation assez fine grâce au

suivi vidéo du cône de Taylor a été nécessaire afin d'adapter le filage à une atmosphère très sèche/très humide.

Les échantillons ainsi obtenus sont alors caractérisés par différentes techniques qui seront présentées dans la partie C.

B) NANOFIBRES COMPOSITES METAL/POLYMERE

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la fabrication de nanofibres polymère/nanofils métalliques. L'or et l'argent sont les deux métaux qui ont retenu notre attention du fait de leurs comportements électriques présentés dans la partie précédente. Peu d'études ayant été effectuée sur le filage de nano-objets préformés en solution, nous avons décidé d'étudier cette voie. Nous allons présenter les voies de synthèses de ces nanofils, puis les différentes solutions de filage étudiées pour aboutir aux dispositifs expérimentaux utilisés.

1) PROCEDE DE FABRICATION

La différence majeure avec le filage de PEDOT:PSS est la nécessité de fabriquer en amont les nanofils. Ainsi, le processus de conception est rallongé d'une étape. En effet, il faut premièrement obtenir des nanofils en quantité suffisante. Les étapes suivantes sont sensiblement identiques : obtenir une solution aux propriétés rhéologiques adaptées au filage afin d'en fabriquer des nanofibres dont les propriétés pourront être optimisées après coup. Les paramètres classiques de filage (champ/débit/distance) seront donc à optimiser, comme le taux de dopage des nanofils et la concentration du polymère. D'un point de vue expérimental, 2 techniques seront étudiées : l'électrofilage conventionnel et l'électrofilage co-axial. Le premier sera étudié pour les fils d'argent alors que le second ne sera utilisé que dans le cadre des nanofils d'or. Cette technique est présentée à la sous-partie 4).

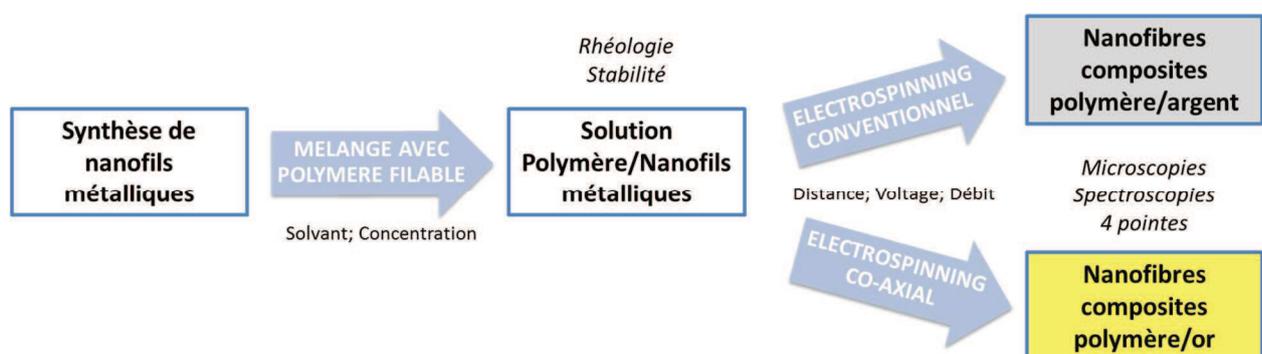


Figure II - 6 : Procédé de fabrication de nanofibres conductrices à base de nanofils d'argent et d'or

2) FABRICATION DE NANOFILS METALLIQUES

La première étape de la fabrication de réseaux de nanofibres composites réside dans la synthèse des nanofils métalliques. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de nanofils d'argent et d'or.

a) Nanofils d'argent

La synthèse des nanofils d'argent est très maîtrisée désormais au sein du laboratoire LSIN du CEA. De nombreux travaux ont été effectués sur ces fils permettant d'avoir une véritable connaissance de leur procédé de fabrication¹.

Comme expliqué lors de la partie précédente, les nanofils d'argent sont synthétisés par réduction de nitrate d'argent en présence d'éthylène glycol. Le PVP (faible poids moléculaire, 40,000 g/mol) sert d'agent directeur à la nanostructure. Son adsorption sur des faces préférentielles des germes d'argent induit une croissance unidirectionnelle pour aboutir à la fabrication de nanofils. D'un point de vue pratique, le PVP est d'abord dissous dans de l'EG en présence de NaCl. En parallèle, le nitrate d'argent est solubilisé dans de l'EG, dans un tricol à l'abri de la lumière. Les deux solutions sont alors réunies et chauffées à 165 °C pendant 60 minutes. La solution de précurseurs (PVP + NaCl) est ajoutée via un pousse seringue ce qui permet de contrôler précisément le volume ajouté. L'impact de l'agitation des solutions, de la qualité des solvants et de la durée de l'ajout des précurseurs a été étudié. De nombreuses améliorations ont été portées à la reproductibilité des synthèses et ont amené à l'obtention d'un procédé robuste qui permet d'obtenir des nanofils en quantité importantes de manière homogène.

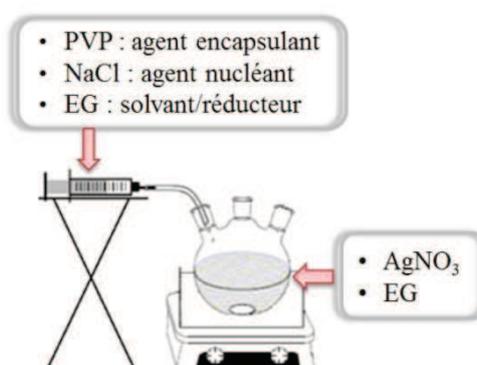


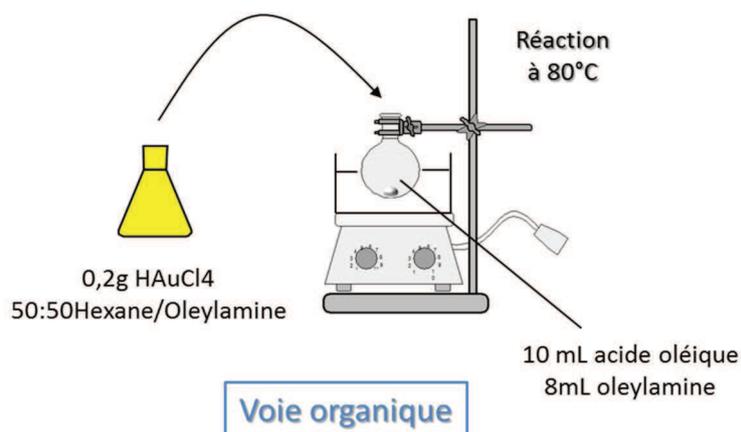
Figure II - 7 : Schéma du procédé polyol de synthèse de nanofils d'argent¹

Des post-étapes de traitement, développées par le laboratoire sont par la suite nécessaires. La première étape de décantation permet de faire le tri entre les différentes nano-

structures synthétisées et ne garder que les fils. Une seconde étape de lavages successifs à l'acétone par centrifugation permet de s'affranchir des traces de PVP et d'éthylène glycol. La dernière étape consiste en un traitement acide nitrique, Ce traitement est indispensable car les nanofils précédemment obtenus ne conduisent encore pas suffisamment. Plusieurs hypothèses sont avancées, dont la possible oxydation de l'argent en surface, pouvant expliquer de grandes valeurs de résistance de contact des fils entre eux. Les fils obtenus sont dispersés en solution alcoolique (MeOH) et sont prêts à être intégrés à des solutions d'électrofilage. Leur concentration initiale en solution est de 4g.L^{-1} .

b) Nanofils d'or

Comme il en a été discuté dans la partie concernant l'état de l'art, les nanofils d'or présentent la possibilité d'être synthétisés en milieu organique ou aqueux. La différence réside alors dans les couples solvants/tensioactifs utilisés. Bien que donnant de manière générale des résultats plus propres au niveau de la morphologie des fils, la synthèse aqueuse présente le défaut d'une utilisation massive de tensioactifs et une concentration en sels d'or initiale très faible. Ces conditions ne sont pas adaptées à une utilisation commerciale des nanofils d'or. De son côté, la voie organique présente l'avantage de synthèses concentrées, mais la compatibilité du solvant utilisé (oleylamine OAm et acide oléique OA) avec des procédés d'impression n'est pas encore démontrée... Les deux routes ont été étudiées en suivant des protocoles adaptés des publications de Murphy pour la synthèse aqueuse et Sun pour la voie organique respectivement^{2,3}.



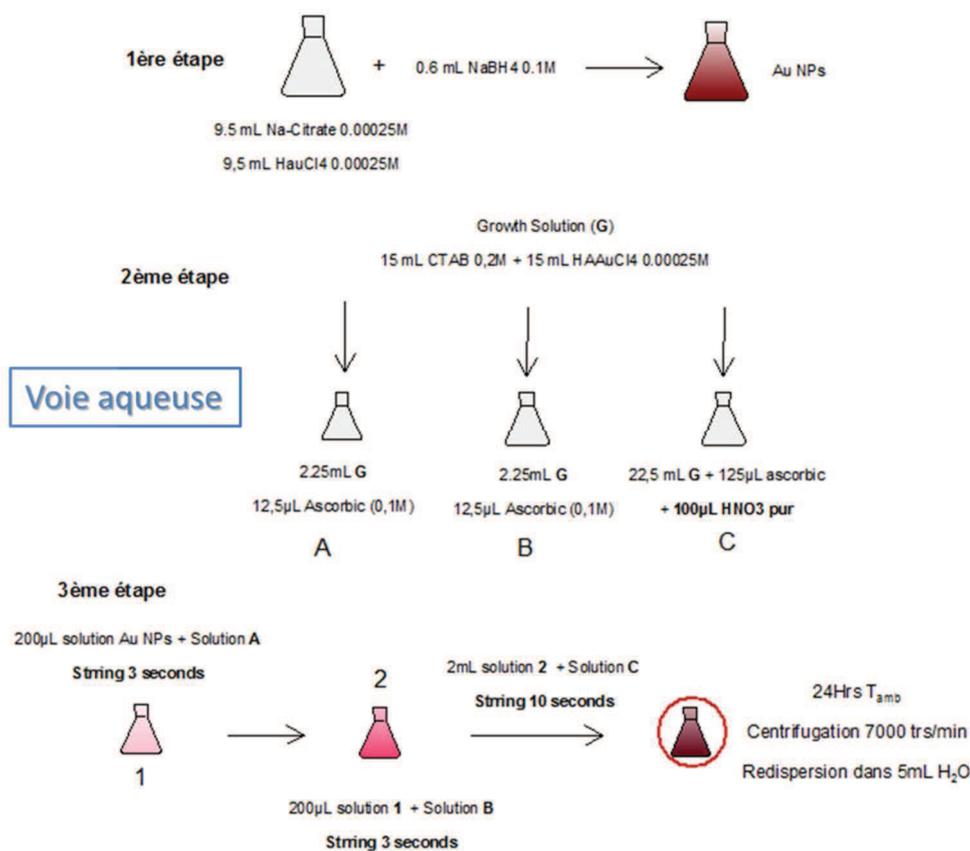


Figure II - 8 : Procédé de synthèse des nanofils d'or en fonction du type de solvant/tensioactif utilisé : voie organique ou aqueuse

Dans les deux cas, de nombreux paramètres expérimentaux ont été étudiés pour obtenir des fils avec les facteurs d'aspect les plus intéressants possible. Parmi ceux-ci, la température, l'agitation, le ratio OAm/OA, le nombre d'ajouts successifs ont montré un changement dans la morphologie des nano-objets synthétisés.

3) POLYMERES ET SOLVANTS

La stabilité colloïdale des nano-objets est la clé pour l'obtention de solutions pour l'électrospinning. En effet, les nanofils doivent rester stables en solution concentrée de polymère. Les différents trios solvant/polymère/nanofils ont donc dû être choisis avec soin afin de maintenir les fils correctement dispersés dans la solution. Il a été remarqué qu'une trop grande quantité de polymère ou un solvant inadapté induit par exemple la formation rapide de fagots de fils et de gros amas dans les solutions d'électrospinning. De telles conditions ne sont évidemment pas viables pour la déposition de nanofibres composites métal/polymère.

a) Nanofils d'argent

Dans le cadre de l'étude concernant les nanofils d'argent, le PVP étant déjà utilisé comme agent de synthèse, son utilisation comme polymère de filage semble naturelle. En effet, les fils d'argent et le polymère partagent les mêmes affinités pour les solvants polaires. Le couple PVP/EtOH semble le candidat de choix car permet d'obtenir des solutions stables et filables assez facilement. La solution de PVP/EtOH d'une concentration massique de 14% est préparée en dissolvant le polymère ($M_w=1,300,000\text{g/mol}$) dans de l'éthanol absolu puis agitée pendant quelques heures à température ambiante. Des solutions de PVP/MeOH ont aussi été préparées pour comparer la stabilité des fils dans les deux milieux. Elle est préparée avec une concentration massique en polymère de 9,2% (80g.L^{-1}) de façon similaire.

Des concentrations croissantes en nanofils d'argent au sein des solutions de polymères ont été ajoutées. Deux voies ont été étudiées afin d'obtenir les solutions les plus concentrées et stables possibles : (1) « one-pot », ou dissolution du polymère en poudre directement dans la solution de nanofils, (2) en deux étapes, préparation de la solution de polymère seul puis ajout dans la solution de nanofils (rapport massique 50/50). La deuxième méthode induit évidemment une dilution des fils. Les taux de dopage les plus importants sont obtenus par centrifugation préalable de la solution de nanofils d'argent et re-dispersion des fils dans la quantité de solvant nécessaire.

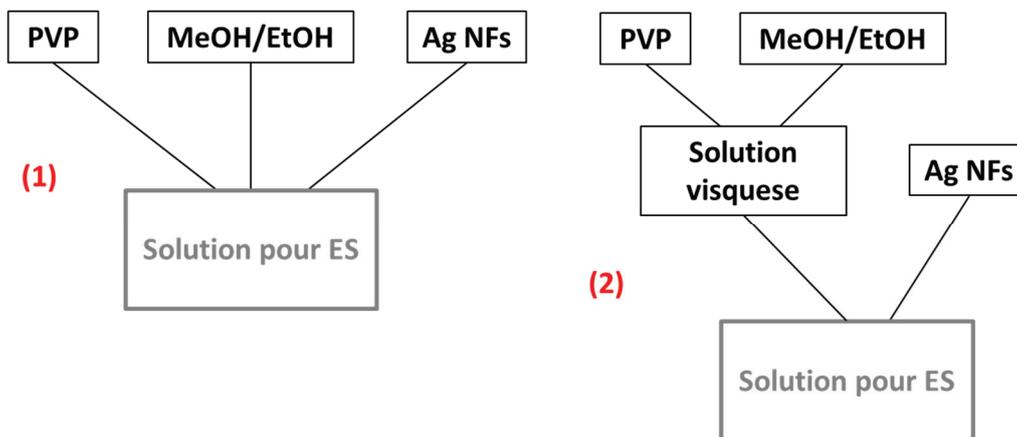


Figure II - 9 : Schéma illustrant les voies de fabrication de solutions de PVP/Solvant/AgNFs

b) Nanofils d'or

Comme il a été expliqué précédemment, les nanofils d'or peuvent être obtenus par 2 voies différentes. La voie aqueuse nécessite l'utilisation de tensioactifs en quantité trop importante et ne permet pas d'obtenir des produits compatibles avec leur utilisation en électrofilage. La voie organique est la plus utile dans notre cas et le produit brut final se

présente en solution dans un solvant organique. Il faut donc utiliser un polymère soluble dans des solvants tel que le chloroforme (CHCl_3) ou le cyclohexane. Le PVP a été choisi ici car il est soluble dans ces solvants. La solution de PVP/ CHCl_3 de concentration 7wt% est préparée en dissolvant le polymère en poudre dans du chloroforme, (Sigma Aldrich). Cependant il est très difficile de filer une telle solution, du fait de la très haute volatilité de son solvant. Une voie alternative a été développée en utilisant de l'électrofilage co-axial (voir partie 4b)). Cette voie nécessite l'utilisation d'une solution de PVP/EtOH à 7wt% préparée de façon similaire à la partie précédente.

4) MONTAGES D'ELECTROSPINNING

a) Electrospinning conventionnel

Dans le cadre du filage de solutions de PVP/NFs d'argent, l'électrofilage conventionnel peut être utilisé. En effet, le PVP ne présente pas de problème de stabilité de filage liés aux paramètres environnementaux. Différents paramètres d'électrofilage ont été examinés et les détails expérimentaux sont donnés dans le tableau suivant.

PVP:MeOH (wt%)	AgNFs (g.L^{-1})	Champ (kV/cm)	Débit (mL/h)
9,1		0,9	0,7
9,1		0,9	0,8
9,1		0,9	0,9
9,1		0,9	1,0
9,1		0,8	0,9
9,1		0,9	0,9
9,1		1,0	0,9
9,1	4	0,9	0,9
9,1	8	0,9	0,9
9,1	12	0,9	0,9

Tableau II - 1 : Détails expérimentaux des solutions d'électrofilage de PVP/MeOH/AgNFs

La majeure partie de nos travaux a concerné l'étude du couple PVP/MeOH. Des essais ont aussi été réalisés avec l'éthanol mais la recherche des paramètres de filage a été facilitée par la connaissance de ce couple. Le polymère est dissous directement dans la solution de nanofils dans l'éthanol pour former une solution à 7wt% en PVP. Cette solution est chargée

dans une seringue en plastique puis filée avec un débit de 0,6mL/h. La distance de travail est fixée à 10 cm, ce qui implique l'utilisation d'une tension d'environ 6500V. Deux concentrations en nanofils d'argent ont été étudiées mais la présence de fils ne change pas notablement le comportement au filage des solutions.

PVP:EtOH (wt%)	AgNFs (g.L ⁻¹)	Champ (kV/cm)	Débit (mL/h)
7	2	0,65	0,6
7	4	0,65	0,6

Tableau II - 2 : Détails expérimentaux des solutions d'électrofilage de PVP/EtOH/AgNFs

b) Electrospinning co-axial

La co-extrusion est une variante de l'électrospinning classique qui consiste à fabriquer des nano filaments à partir de 2 solutions distinctes poussées dans 2 aiguilles co-axiales. Cette technique permet d'obtenir une structure des fibres de type 'cœur-coquille' avec un cœur formé de la solution intérieure et la coquille à partir de la solution extérieure. Elle est généralement utilisée comme alternative pour des solutions pour lesquelles un électrofilage classique est délicat à mettre en œuvre. Ce dispositif est notamment utilisé afin de fabriquer des structures singulières telles que des tuyaux, câbles etc^{4,5}... Dans notre cas, cette méthode est utilisée afin de concentrer les nano-objets au cœur de la fibre afin d'augmenter leurs probabilités de contact et de percolation. Une aiguille particulière a été conçue pour répondre à cette problématique.

Le dispositif de filage créé au laboratoire se décompose en plusieurs parties : (1) une aiguille de type 21G qui va amener la solution intérieure, (2) une aiguille de type 18G utilisée pour remplir le corps métallique de la solution extérieure, (3) une aiguille de type 16G pour le filage de la solution finale. Les aiguilles sont fixées par la colle époxy et le tout est réalisé dans un 'T' en acier inoxydable. Deux pousses-seringues contrôlent les débits des deux solutions et la tension est appliquée en position (3) sur le schéma suivant.

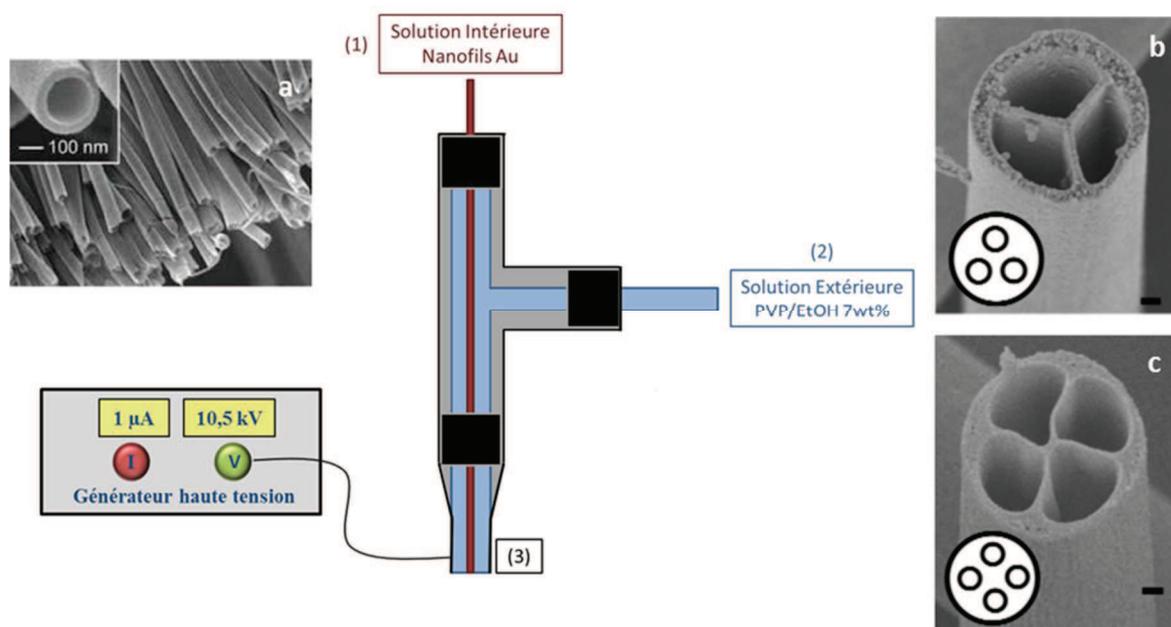


Figure II - 10 : Représentation schématique d'une aiguille de filage co-axial et images MEB de nanofibres obtenues dans la littérature par co-extrusion : a)fibres cœur-coquille simples, b) et c) fibres multi-canaux⁴

Dans les travaux que nous avons entrepris, nous avons choisi d'introduire les nano-objets en tant que solution axiale sans ajout de polymère de manière à forcer son étirage grâce à l'action de la solution extérieure. Pour obtenir les meilleurs résultats, il est reporté que les 2 solutions doivent être semi-miscibles⁶. Afin d'induire un mouvement d'étirement, nous avons choisi d'utiliser le mélange PVP/EtOH comme coque puisque son filage est maîtrisé.

D'un point de vue expérimental, la solution de PVP/EtOH est préparée comme précédemment, et les nanofils d'or utilisés sont ceux obtenus après synthèse. L'impact de la volatilité des solvants des nanofils a été étudié afin de contrôler la contraction de la coquille pour optimiser les chances de percolation entre les nanofils. L'objectif étant à la fois d'orienter les fils dans la direction de la fibre, mais aussi de les concentrer dans un volume bien inférieur à celui de la fibre totale.

C) CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Cette partie va traiter des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de cette thèse. Les techniques employées s'attachent à étudier la morphologie des dépôts obtenus ainsi que leurs propriétés physico-chimiques et optoélectroniques.

1) MORPHOLOGIE DES NANOMATERIAUX OBTENUS

Les caractérisations utilisées dans cette partie sont principalement la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET). Les microscopies électroniques ont été exécutées au Centre Technologique des Microstructures (CT μ) de l'UCBL qui possède tous les outils nécessaires à l'étude de nos matériaux.

a) Microscopie électronique à transmission (MET)

Le MET est un appareil permettant d'obtenir des informations structurales et morphologiques par le biais d'un faisceau d'électrons traversant la matière. Il permet une imagerie directe, à l'échelle atomique des échantillons, qui peuvent se présenter sous différentes formes. Pour les échantillons cristallins, cette technique permet de remonter aux clichés de diffraction de la maille⁷. Dans notre cas, cette technique nous permet d'imager les différents nanofils synthétisés mais aussi les fibres composites à base de nanofils. Le contraste apporté par les éléments lourds tels que l'or ou l'argent va permettre de localiser les nanofils au sein de la gaine polymérique. Des analyses chimiques peuvent aussi être couplées en étudiant le rayonnement X induit par le passage des électrons du canon. Les images sont acquises sur un microscope JEOL 2100F avec une tension d'accélération de 200kV.

Les échantillons sont préparés sur des grilles de microscopie recouvertes d'un film mince de carbone. Pour l'observation des nanofils métalliques, quelques gouttes de solution de nanofils sont déposées (après agitation) sur la grille de cuivre sur un papier absorbant au goutte à goutte. Dans le cadre de l'imagerie des nanofibres, la grille est immobilisée au bout d'une canne isolante et on vient passer à plusieurs reprises devant le collecteur pour y déposer les fibres. Un rapide passage en microscopie optique nous permet de confirmer la présence de fibres en nombre suffisant sur la grille de cuivre.

b) Microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB est une technique de microscopie permettant d'obtenir une observation de la surface des échantillons. Un faisceau d'électrons balaye la surface des échantillons et son interaction avec les atomes de la matière de l'échantillon va induire l'émission d'électrons secondaires par ionisation des atomes constituant la matière observée. Ces électrons de faible énergie sont collectés par un détecteur qui va pouvoir reconstruire une image à partir des différents signaux⁸. Ce mode d'imagerie fournit principalement une information sur la topographie de l'échantillon. Le grossissement permis par un tel appareil varie entre 10 et 220,000 fois et permet une résolution proche du nanomètre dans les conditions idéales (haut

vide et tension 30kV). Le MEB reste une technique de choix car il permet aussi l'étude d'autres interactions électrons/matière. En effet, d'autres phénomènes physiques tels que la rétrodiffusion d'électrons primaires ou l'absorption-émission de photons X peuvent avoir lieu. Ces événements permettent de caractériser encore plus finement les échantillons et sont plus sensibles au numéro atomique et donc à la nature chimique des éléments qui constituent l'échantillon. Enfin, de nombreux autres modes (haut vide, vide partiel, cryo-MEB, environnemental) font de cette technique un outil de choix dans l'étude de nanomatériaux.

Dans le cadre de nos travaux, les microscopes utilisés sont un FEI Quanta 250 FEG et un Hitachi S800 FEG (beaucoup moins utilisé). Les images ont été obtenues en mode haut vide car il offre la meilleure résolution. Le détecteur à électrons rétrodiffusés (BSED en anglais), nous a permis de discriminer la phase métallique de la phase polymérique dans les échantillons composites. Enfin, les rapports des différents éléments présents dans les échantillons ont été déterminés grâce à l'analyse chimique (EDX).

Tous les échantillons ont été fixés sur des supports MEB en aluminium avec du scotch carbone. La majorité des échantillons étudiés n'ont pas nécessité de préparations préalables. Pour les substrats non conducteurs (verre et tissus) et afin d'éviter les effets de charge, une fine couche de métal (Platine) a été déposée à l'aide d'un métalliseur Bal-Tec MED 010. L'épaisseur déposée est de 5nm environ.

Les dimensions des différents nano-objets fabriqués ont été mesurées, sur les images MEB ou TEM, en utilisant le logiciel ImageJ pour une moyenne de 50 fibres ou fils.

2) PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

a) Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption permet d'étudier, dans le cadre de nos travaux, la transmittance et la diffusion de nos électrodes transparentes. L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique sur une gamme de longueurs d'onde comprise entre 200 et 800 nm. On recueille l'intensité du faisceau I qui a traversé l'échantillon que l'on compare à l'intensité du faisceau initial I_0 ce qui nous permet de déduire les différentes interactions entre le faisceau et l'échantillon. Lorsque l'objet est soumis à ce rayonnement électromagnétique, plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu associés à différentes façons de les mesurer:

- Une partie de la lumière peut être absorbée par l'objet, c'est ce qu'on appelle **l'absorbance** (notée A). Pour faciliter la lisibilité les valeurs seront données en pourcentage dans tout le manuscrit.
- Une partie de la lumière peut aussi être **réfléchi**e ou **diffusée** par l'objet.
- La lumière qui n'est ni absorbée, ni réfléchi, ni diffusée constitue l'intensité transmise : $\%T + \%D + \%A = 100$.

Dans le cadre de nos travaux, les objets d'étude (fils/fibres) possèdent des dimensions qui rendent les interactions avec la lumière plus complexes. Ainsi, le diamètre des nano-objets, leur répartition sur le substrat ou leur composition sont autant de facteurs pouvant interagir avec la lumière incidente. Le phénomène de **diffusion de Mie (ref)** de la lumière est alors à prendre en considération en particulier dans la mesure où les objets que l'on étudie sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du visible. Une grandeur physique appelée 'haze' (en français, brouillard ou brume) traduit ce phénomène et caractérise le caractère diffusant de nos échantillons, pouvant aller d'un aspect voilé translucide pour une faible diffusion jusqu'à un aspect blanc presque opaque pour les plus diffusant. Il est possible d'obtenir des informations sur cette grandeur en utilisant un appareillage comprenant un spectrophotomètre UV-Visible classique muni d'une sphère d'intégration. Il permet ainsi de discriminer la **transmission diffuse** T_{diff} de la **transmission spéculaire** $T_{spéc}$ (qui est la lumière transmise non déviée). La figure suivante illustre les interactions lumières-objets.

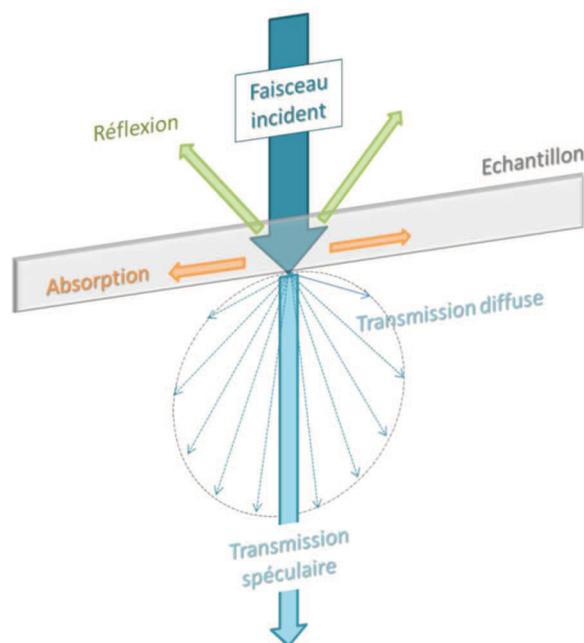


Figure II - 11 : Phénomènes d'interactions lumière-matière observables lors de l'analyse UV-Visible

Dans le cadre de nos travaux, les analyses ont été effectuées sur un appareil Varian Cary 5000 dans le domaine 400-800nm. Une sphère d'intégration pour les mesures de transmission diffuse a été utilisée. Les substrats d'étude (PEN ou verre) ont été utilisés comme substrats de référence pour l'acquisition de la ligne de base.

b) Mesure 4 pointes

La mesure 4 pointes (4P) est la technique de choix pour mesurer une résistance de surface (R_{\square}) dans un matériau en couche mince⁹. Dans le cadre de matériaux 1D assimilés à une couche mince, elle ne permet de donner une valeur de R_{\square} que pour des échantillons ayant atteint le seuil de percolation. La caractérisation électronique de nos dépôts a été réalisée par mesure 4P grâce à un appareil de type Loresta. Pour les mesures de routine, un appareil 4P fabriqué au laboratoire a été utilisé utilisant des points de contact Cotelec GKS912305 assemblée couplé à et un multimètre Keithley 2000.

En pratique, l'appareillage utilisé est un multimètre qui utilise simultanément un générateur de courant et un voltmètre. La surface de l'échantillon est soumise à la faible pression de 4 pointes métalliques équidistantes alignées (ou en forme de carré dans l'appareil maison). Les deux pointes extérieures injectent un courant dans l'échantillon dans lequel va se créer une différence de potentiel. La propagation du champ jusqu'au 2 pointes centrales va permettre la mesure de la tension. Ainsi, il est possible de déterminer la valeur expérimentale de R_{\square} en appliquant la relation suivante : $V/I = RCF \times R_{\square}$. Le RCF est un facteur correctif caractéristique de la dimension de l'échantillon étudié. Sa valeur varie en fonction du rapport entre la distance inter-pointe et la dimension de l'échantillon. Il est considéré comme égal à 4,414 pour des échantillons de 2,5 x 2,5cm.

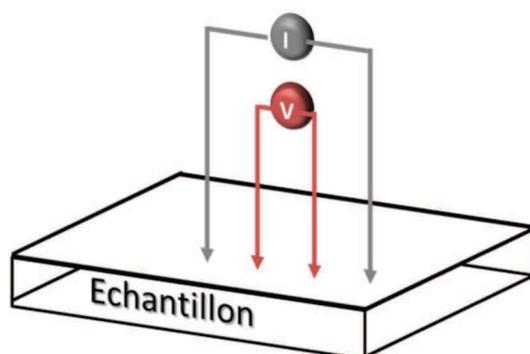


Figure II - 12 : Principe de fonctionnement d'une mesure 4P

Afin de rendre compte de leur homogénéité, une vingtaine de mesures sont effectués sur les échantillons. Pour les échantillons sans traitements, la structure étant relativement souple, seulement 5 à 10 points sont effectués afin d'éviter d'abimer le tapis de fibres.

Il existe des appareillages permettant aussi une mesure en 2 pointes qui sont cependant moins précis à cause des erreurs dûes aux résistances de contact et éventuellement de la connectique.

c) Rhéologie

L'étude de la visco-élasticité des polymères peut s'avérer fondamentale dans la recherche des conditions optimales de filage. La viscosité traduit l'aptitude d'un fluide à s'écouler alors que l'élasticité caractérise la qualité d'un matériau à se déformer puis reprendre sa forme initiale lorsque la contrainte cesse. Dans le cadre de nos solutions, elles doivent présenter les deux caractéristiques : une viscosité suffisamment faible pour permettre l'extrusion de la solution à travers l'aiguille de faible diamètre et une élasticité suffisant importante pour permettre au jet de polymère de s'étirer sans se briser sous l'action du champ électrique.

L'appareil de mesure utilisé afin d'obtenir ces informations est un rhéomètre. Il peut posséder différentes géométries dépendantes de l'objectif de l'étude, de la quantité d'échantillon disponible ou des gammes de fréquences à utiliser. Les rhéomètres les plus classiquement utilisés sont les rhéomètres de type Couette (ou cylindres coaxiaux), type plan-plan ou type cône-plan.

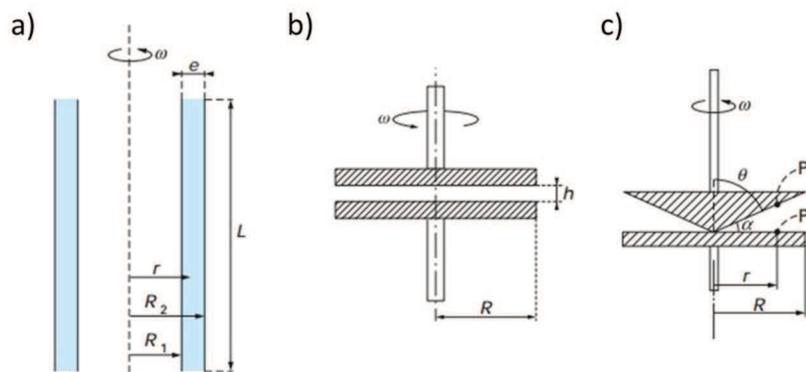


Figure II - 13 : Géométries des différents rhéomètres les plus classiquement utilisés : a) cylindres co-axiaux, b) plan-plan, c) cône-plan¹⁰

Dans le cadre de nos travaux, nous avons uniquement utilisé des rhéomètres de type plan-plan qui est celui qui permet de faire le plus aisément des études comparatives de viscosité et élasticité. Il est celui qui nécessite le plus faible volume d'échantillon à utiliser.

La solution de polymère est insérée entre deux plateaux parallèles. Le plateau supérieur de rayon R est mis en rotation à une vitesse angulaire ω . La substance va alors être cisailée et en appliquant une sollicitation sinusoïdale, il va être possible d'obtenir des informations sur la viscosité dynamique (η), la viscosité complexe (η^*) ou le module de cisaillement complexe (G^*). L'équipement utilisé est un rhéomètre à déformation imposée ARES de la société TA Instruments. Les plateaux parallèles utilisés possèdent un diamètre de 25mm avec une distance inter-plateau de 1 à 2 millimètres. Il permet de travailler avec une fréquence comprise entre 0,01 et 100 rad/s.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2

1. Mayousse, C. Transparent and flexible electrodes based on metallic nanowires. (Thèse de doctorat de l'Université Grenoble Alpes, 2014).
2. Busbee, B. D., Obare, S. O. & Murphy, C. J. An Improved Synthesis of High-Aspect-Ratio Gold Nanorods. *Advanced Materials* **15**, 414–416 (2003).
3. Wang, C., Hu, Y., Lieber, C. M. & Sun, S. Ultrathin Au Nanowires and Their Transport Properties. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 8902–8903 (2008).
4. Fengyu Li, Yong Zhao and Yanlin Song. Core-Shell Nanofibers: Nano Channel and Capsule by Coaxial Electrospinning. *Ashok Kumar* (2010).
5. Lu, W., Sun, J. & Jiang, X. Recent advances in electrospinning technology and biomedical applications of electrospun fibers. *J. Mater. Chem. B* **2**, 2369–2380 (2014).
6. Kurban, Z. *et al.* A Solution Selection Model for Coaxial Electrospinning and Its Application to Nanostructured Hydrogen Storage Materials. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 21201–21213 (2010).
7. Roblin, G. Microscopie. *Techniques de l'ingénieur* (1998).
8. Ruste, J. Microscopie électronique à balayage Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur* (2013).
9. Themlin, J.-M. Propriétés électroniques des surfaces solides Introduction, généralités, concepts. *Techniques de l'ingénieur* (2011).
10. Dupuis, D. Mesure de la viscosité Viscosimètres et rhéomètres. *Techniques de l'ingénieur* (2008).

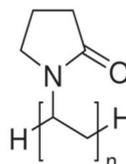
CHAPITRE 3 : FABRICATION DE NANOFIBRES DE PEDOT:PSS PAR ELECTROFILAGE

L'objectif de mon travail est de fabriquer des nanofibres polymériques conductrices à partir de polymère conducteur par électrofilage. Les différents résultats obtenus concernent la morphologie des filaments, le choix du copolymère de filage, l'étude des propriétés optoélectroniques des réseaux et de leur intégration.

A) CHOIX DU POLYMERE SUPPORT DE FILAGE

Comme il a été présenté dans la partie bibliographique, le PEDOT:PSS est un polymère conducteur disponible commercialement, mais dont les propriétés rhéologiques ne sont pas directement compatibles avec une utilisation en électrofilage. L'utilisation d'un polymère « template » est obligatoire. Seule l'étude de Yuang¹ reporte la fabrication de fibres sans ajout de polymère support, par complexation des chaînes de PEDOT avec des ions Mg²⁺. Nous avons tenté de reproduire ce procédé mais n'avons pu obtenir de solutions dont les propriétés rhéologiques sont compatibles avec le procédé de filage. Dans le cadre de nos travaux nous nous sommes intéressés au PVP, PVA, et PEO comme additifs polymériques pour aider à la filabilité.

1) POLYVINYLPIRROLIDONE (PVP)

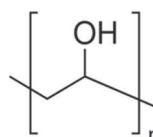


Des solutions à concentration variable en copolymère ont été étudiées en se servant des travaux de Choi² comme référence. Dans la totalité des cas étudiés, les solutions obtenues possèdent des propriétés visco-élastiques compatibles avec leur utilisation en électrospinning. Cependant, on observe un comportement très original lors du procédé. En effet, il a été impossible de trouver une fenêtre de filage stable. Deux régimes ont été identifiés lorsque l'on augmente le voltage : un régime stationnaire où aucun filage n'a lieu jusqu'à un champ critique (supérieur à 1kV/cm) à laquelle on observe un effet corona important au bout de l'aiguille. Cet effet corona, lié à l'ionisation de l'air autour de la zone de filage peut se distinguer par l'apparition d'un point lumineux très intense au bout du cône de filage (voir figure suivante). Il annihile tout le procédé de filage et nous n'avons pas réussi à observer des fibres dans notre cas.



Figure III - 1 : Clichés de la pointe de l'aiguille de filage montrant l'effet corona observé pour les solutions de PEDOT:PSS/PVP

2) ALCOOL POLYVINYLIQUE (PVA)



Pour l'utilisation du PVA, nous nous sommes basés sur les travaux précédents de Liu³ pour lesquels la concentration massique optimale en polymère de PVA dans la solution de PEDOT:PSS est de 5,6wt%. Cette concentration en PVA semble suffisante pour obtenir l'élongation du jet nécessaire au phénomène de filage mais les nanofibres ainsi obtenues possèdent une morphologie inhomogène comprise entre le filage et le spray. Différentes concentrations en PVA ont été alors étudiées dans notre cas et il a été noté que la concentration idéale est de 7wt%. De plus, l'addition de DMSO à différentes concentrations nous a permis de stabiliser le filage par diminution de la tension de surface de la solution. L'ajout de DMSO permet aussi, à posteriori de doper la conductivité des réseaux d'après les travaux de Liu. Toutes ces expériences de filage ont été réalisées sous sorbonne, en conditions ambiantes.

PVA (wt%)	PEDOT/PVA (wt%)	DMSO (wt%)	Observations
5,6	10	0	Pas de fibres
5,6	10	8	Fibres (Fig.III-2)
7	5	0	Fibres (Fig.III-3)
7	5	8	
10	5	0	Pas de fibres
10	5	8	

Tableau III - 1 : Concentrations des solutions de PVA-PEDOT:PSS utilisées pour l'étude des conditions de filage

Les tests réalisés avec les solutions précédentes nous ont permis de montrer que les conditions optimisées de filage les suivantes : 10cm, voltage de 12kV ($E=120\text{kV/m}$) et débit de la solution de 0,5mL/h. Elles permettent l'obtention de nanofibres de diamètre moyen d'environ 185 nm et 240 nm pour des concentrations de 5,6wt% et 7wt% respectivement.

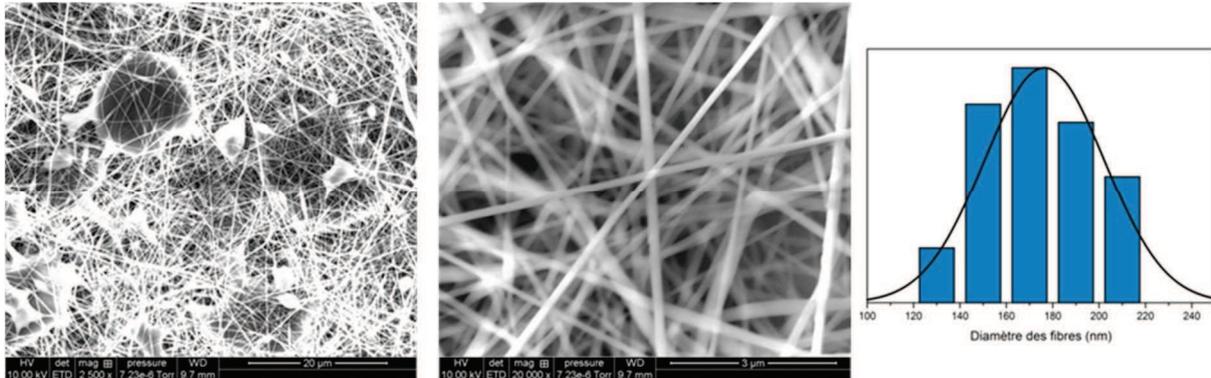


Figure III - 2: Clichés MEB de nanofibres de PEDOT:PSS/PVA (5,6wt%) à différents grossissements, distribution du diamètre des fibres obtenues

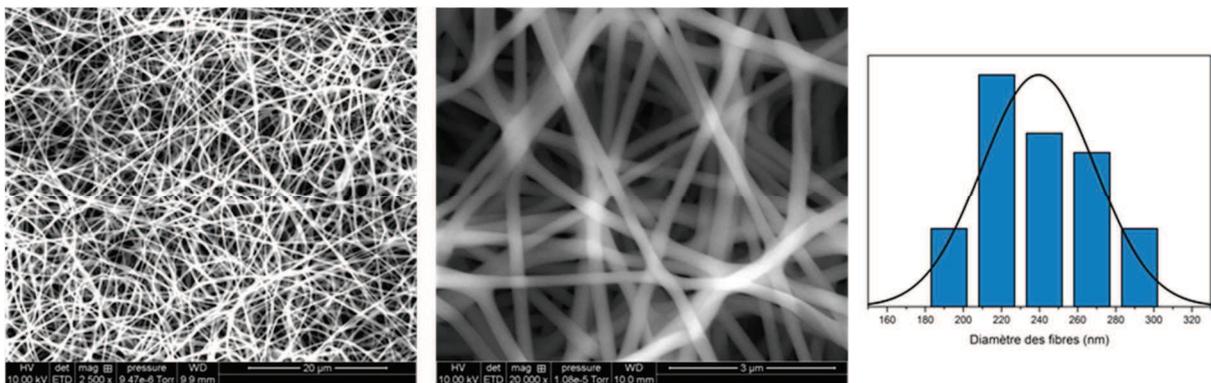


Figure III - 3 : Clichés MEB de nanofibres de PEDOT:PSS/PVA (7wt%) à différents grossissements

Afin de comprendre le comportement rhéologique des solutions, différents échantillons ont été étudiés par rhéologie plan-plan au sein de l'Institut des Matériaux Polymères. Le détail expérimental est fourni dans la partie précédente. Cette mesure permet d'obtenir des informations sur les propriétés visqueuses et élastiques de polymère en solution. Dans notre cas, l'objectif est d'essayer de corrélérer la fenêtre de filage observée expérimentalement et les valeurs de viscosité et d'élasticité des solutions.

Des comportements assez originaux pour les solutions de PEDOT:PSS/PVA ont été observés. Afin de pouvoir comparer dans quelle mesure l'ajout de polymère conducteur permet de modifier les propriétés de la solution, nous avons choisi de travailler à concentration fixe en

PVA. Le choix d'utiliser une concentration de 7wt% en PVA a été fait car il ne peut pas être filé seul à cette concentration dans l'eau.

On peut observer que l'augmentation de la concentration en PEDOT:PSS à concentration en PVA fixe modifie très légèrement la viscosité des solutions, indiquant une interaction faible entre les chaînes de PVA et les chaînes de PEDOT ou de PSS. Le module élastique est beaucoup plus significatif. En effet, la mesure nous donne une valeur négative pour le module élastique du PVA seul à 7wt%. Ceci est cependant théoriquement impossible. Elle est donc assimilée à une valeur nulle : la valeur est tellement faible que le détecteur ne parvient pas à la mesurer et renvoie une valeur n'ayant pas de sens physique. Cependant l'ajout de PEDOT:PSS à la solution augmente l'élasticité de la solution et permet alors le filage. La « fenêtre de filage » sur les graphes suivants rappelle les échantillons pour lesquels le filage est possible.

Le filage de la solution de PVA seule à 7wt% dans l'eau étant impossible, on peut en conclure que c'est l'élasticité qui joue le rôle primordial dans la fabrication des fibres de PEDOT:PSS/PVA. En effet, dans le cadre du filage, elle permet d'allonger le jet de polymère au bout du cône de Taylor et de maintenir un jet stable. La fenêtre de filage semble donc plus directement liée à l'élasticité de la solution de polymère qu'à la viscosité. Cependant, des valeurs de module visqueux entre 0,25 et 0,4 Pa permettent d'obtenir une solution filable ce qui ne semble pas le cas pour un module visqueux inférieur.

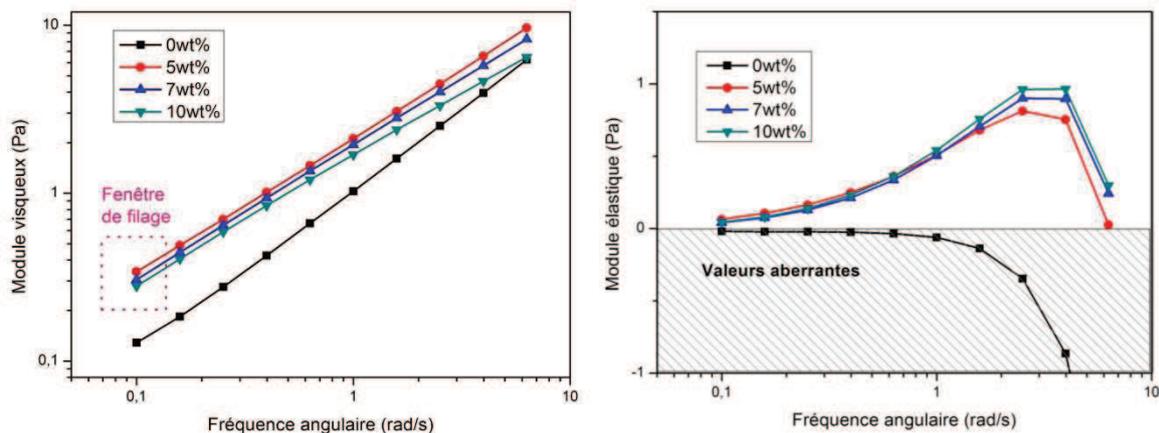


Figure III - 4 : Evolution du module visqueux et du module élastique de solutions de PEDOT:PSS/PVA à concentration en PVA fixe

Si l'on compare ces valeurs à des solutions de PVA seul en solution à différentes concentrations, la tendance semble se confirmer. En effet, dans cette configuration, nous

n'avons pu obtenir des fibres uniquement avec la concentration en PVA seul à 10wt%. Or, la valeur finale du module visqueux à basse fréquence se trouve une nouvelle fois supérieure à 0,2Pa et seule cette solution nous a permis d'obtenir des valeurs de module élastique non aberrantes.

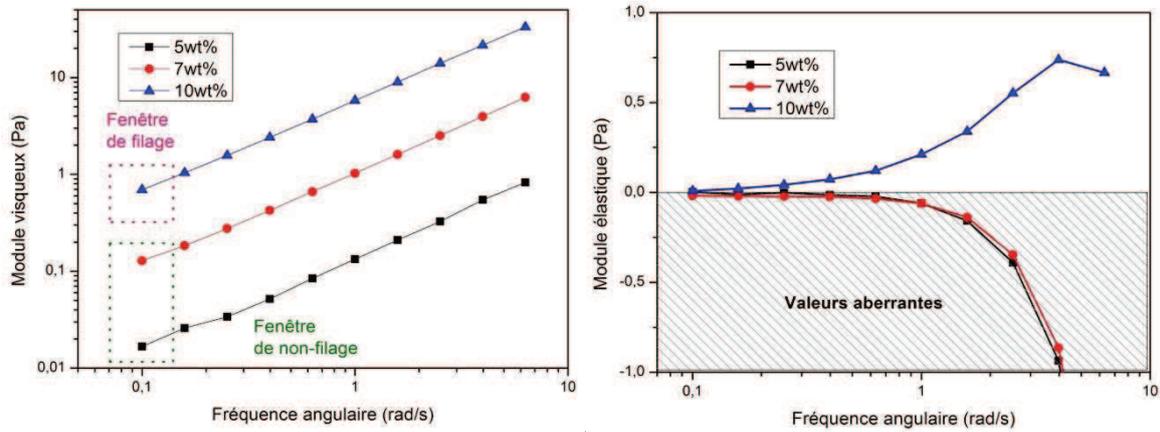


Figure III - 5 : Evolution du module visqueux et du module élastique des solutions de PVA seul dans l'eau à concentration variable

La rhéologie permet donc de discriminer les solutions filables et non filables à partir de leurs caractéristiques visqueuses ou élastiques. Le graphique suivant illustre nos conclusions. En effet, comme il a été mentionné auparavant, le PEDOT:PSS commercial utilisé au cours de ces travaux de thèse ne permet pas d'être filé seul. Ainsi si l'on compare ses courbes de module visqueux et élastiques aux solutions permettant le filage stable (celles de la figure III-3 par exemple), on note de grosses différences. En effet, le PEDOT:PSS est loin d'avoir des modules suffisants pour être électrofilé. A titre de comparaison, un PEDOT:PSS commercial beaucoup plus visqueux et impossible à extruder par un système de filage a été étudié (noté SV3). Il met en évidence la fenêtre « haute » de non-filabilité.

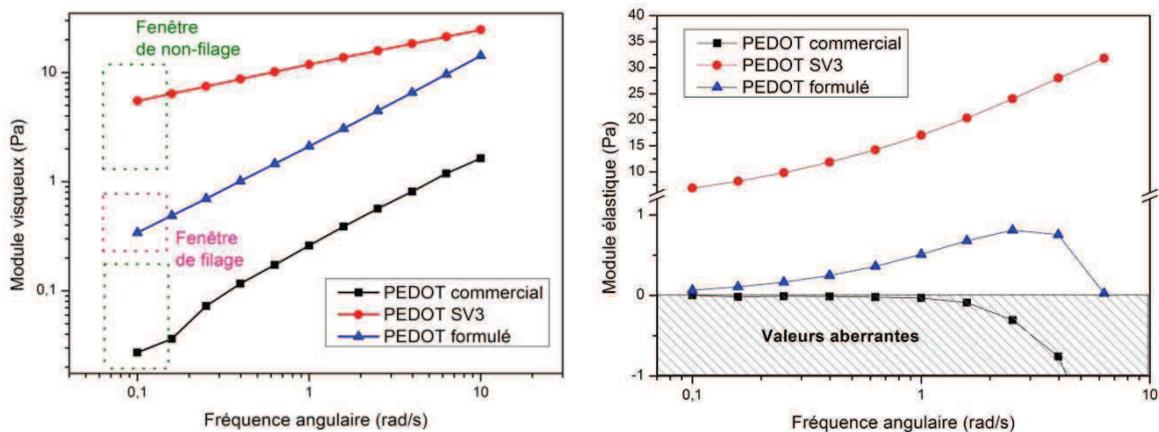
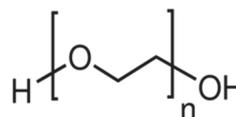


Figure III - 6 : Evolution du module visqueux et du module élastique des solutions de PEDOT commercial ou formulé

L'utilisation du PVA comme copolymère permet donc la fabrication de nanofibres polymériques de PEDOT:PSS/PVA. L'étude de la rhéologie de ces solutions permet de mettre en évidence des étendues de modules visqueux et élastiques compatibles avec le filage.

3) OXYDE DE POLYETHYLENE (PEO)



Dans un premier temps, nous avons filé du PEO seul afin de vérifier son comportement au filage à partir d'études précédemment réalisées⁴⁻⁶. La concentration optimale pour filer le PEO seul (MW=900.000) est de 4wt%. L'intérêt d'étudier le PEO réside dans sa structure chimique sensiblement différente de celle du PVA. En effet, il ne possède que des liaisons éther sur la chaîne carbonée. Il va être intéressant de voir si la structure du support modifie les propriétés visco-élastiques du mélange et donc les zones de filage. De plus, le PEO se présente sous différents poids moléculaires, beaucoup plus importants que le PVA. Il faudra donc une quantité inférieure de PEO ce qui induit une quantité de polymère conducteur plus importante en rapport. Différents additifs permettant de stabiliser le jet de polymère ont aussi été étudiés. Les paramètres de filage constants sont la distance fixée à 10cm et le débit à 0,25mL/h. Le voltage est alors optimisé pour obtenir un cône stable. Toutes ces expériences de filage ont été réalisées sous sorbonne, en conditions ambiantes.

PEO (wt%)	PEDOT/PEO (wt%)	DMF (wt%)	DMSO (wt%)	Observations
0,17	650			Pas de fibres
0,43	260			Fibres et gouttes (Fig. III-7a)
1,56	72			Fibres perlées
2,25	50			Fibres perlées (Fig. III-7b)
2,60	43			Fibres difficiles à extruder
2,25	50	8		Fibres perlées
2,25	50	13		Fibres (Fig. III-7c)

Tableau III - 2: Concentrations des solutions de PEO-PEDOT:PSS utilisées pour l'étude des conditions de filage

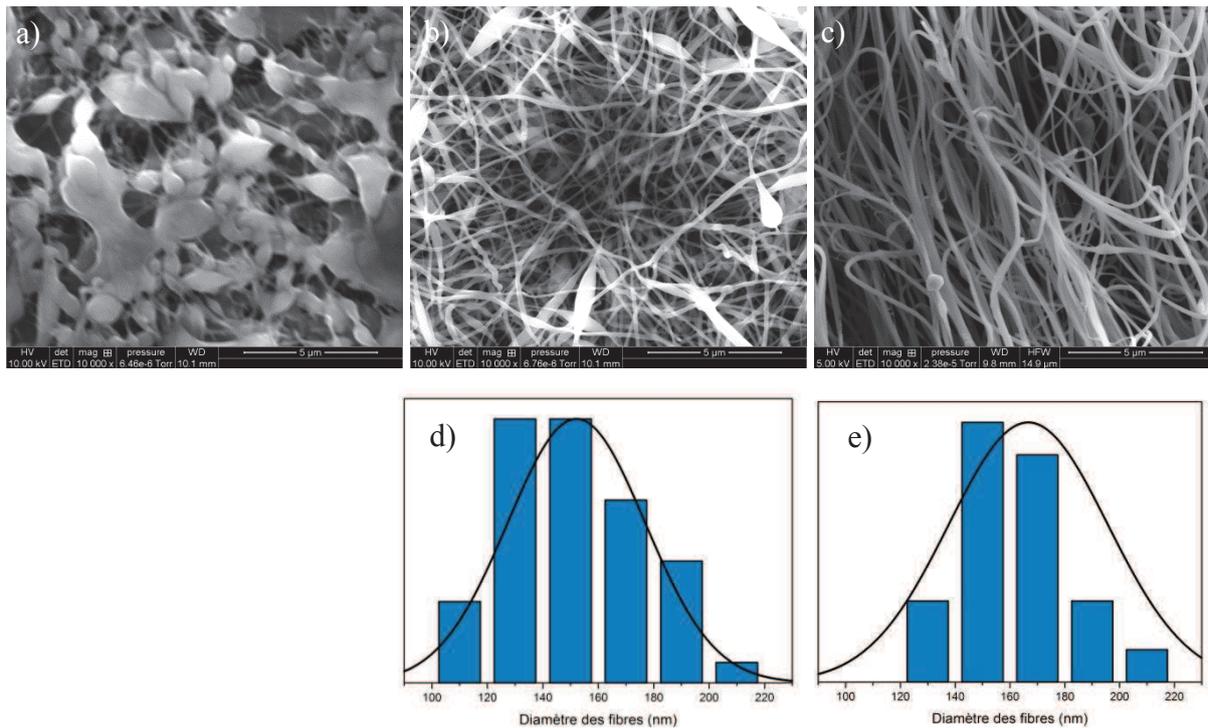


Figure III - 7 : a),b),c), Clichés MEB de dépôts de PEDOT:PSS/PEO des échantillons précédents présentant une structure a) fortement perlée b) beads and strings, c) parfaitement fibreuse ; d),e) distribution des diamètres des fibres obtenues pour les échantillons b) et c) respectivement

On observe ainsi la formation de différents types de structures en modulant la concentration en PEO. A très faible concentration (image a), on peut noter des très petites fibres qui relient de gros amas de solution. Ce phénomène s'apparente plus à du spray ou à de l'expulsion de grosses gouttes de solution. En augmentant la concentration en PEO, les fibres deviennent largement majoritaires avec un diamètre moyen de 150 nm. On observe cependant une morphologie de type « beads-on-strings ». En ajoutant un solvant de type DMF, à faible tension de surface, la stabilité est améliorée et permet de mettre en évidence la fabrication de nanofibres sans défaut avec un diamètre moyen de 165 nm.

Des mesures rhéologiques ont aussi été effectuées dans le cadre du mélange PEDOT:PSS/PEO. Elles ont pour intérêt, une fois encore, de tenter de trouver un moyen de caractérisation de la filabilité des solutions d'un point de vue physique et de voir si il est possible trouver une relation entre morphologie finale et caractéristiques visco-élastiques.

Premièrement, nous avons étudié l'évolution du comportement des solutions en faisant varier la concentration en PEO dans des solutions de PEDOT:PSS de volume fixe (fixé à 2mL, volume nécessaire pour la mesure). L'évolution des modules élastiques et visqueux subit

comme attendu une augmentation suivant la concentration en PEO dans la solution. On peut noter que pour amorcer un filage, le module visqueux doit nécessairement être supérieur à 4 Pa pour les mélanges avec le PEO. En effet, en dessous de cette valeur se situent l'ensemble des échantillons ne pouvant pas être filés du tout. Au-delà de 4Pa, on retrouve les échantillons ayant permis un filage, même si la morphologie des réseaux obtenus n'est pas idéale. Il est cependant difficile de déterminer précisément la fenêtre idéale de viscosité car des valeurs visco-élastiques relativement proches amènent cependant à des morphologies très différentes.

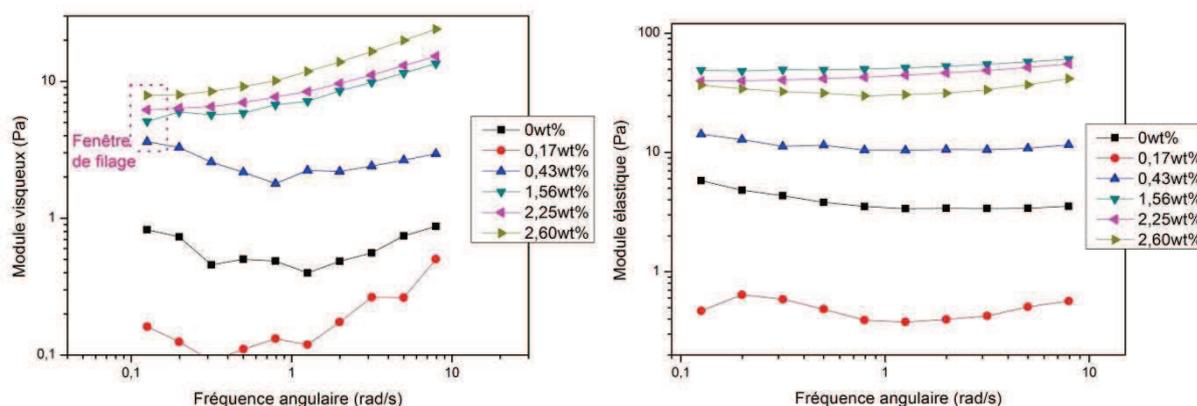


Figure III - 8 : Evolution du module visqueux et du module élastique des solutions de PEDOT:PSS/PEO à différentes concentrations en PEO et à PEDOT:PSS fixe (2g)

L'évolution des modules en fonction de la présence ou non de PEDOT:PSS permet néanmoins de mettre en évidence des liaisons assez fortes entre le PEDOT:PSS et le PEO. En effet, l'ajout de PEDOT:PSS augmente à la fois la viscosité et l'élasticité des solutions et permet ainsi d'obtenir un filage stable. Ceci soutient donc la thèse d'interactions assez fortes entre ces polymères, supérieures à celles observées pour le PVA par exemple.

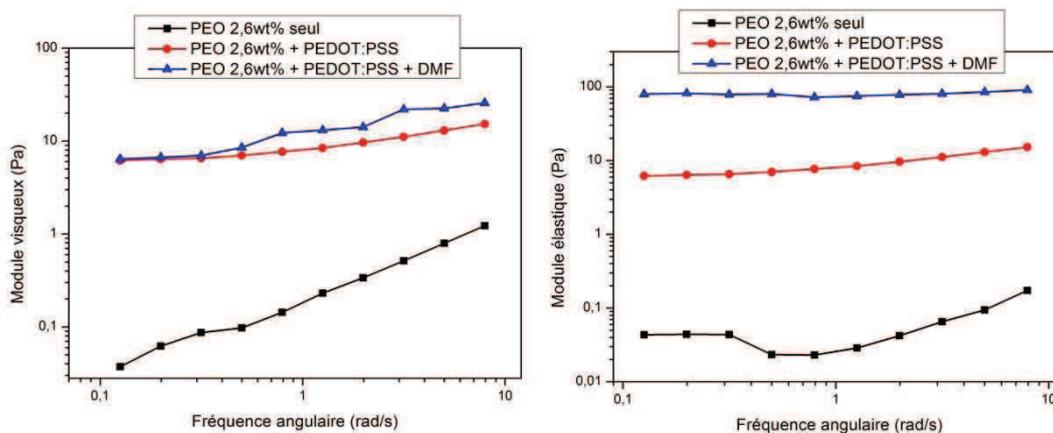


Figure III - 9 : Evolution du module visqueux et du module élastique des solutions de PEO en présence de PEDOT:PSS ou non et de DMF

Une hypothèse pour expliquer ces interactions pourrait être un mécanisme de réticulation entre les chaînes de PEO et de PSS présentes dans la solution. En effet, Subramanian a mis en évidence une réaction entre le groupement sulfonate du PSS et le PEO entraînant la formation d'esters d'acide sulfoniques selon le mécanisme proposé ci-après⁷. Cette hypothèse permettrait d'expliquer pourquoi des mélange PEO/PEDOT:PSS à faible concentration en PEO peuvent tout de même être filés alors que pour des concentrations identiques en PEO seul dans l'eau, aucun filage n'est amorcé.

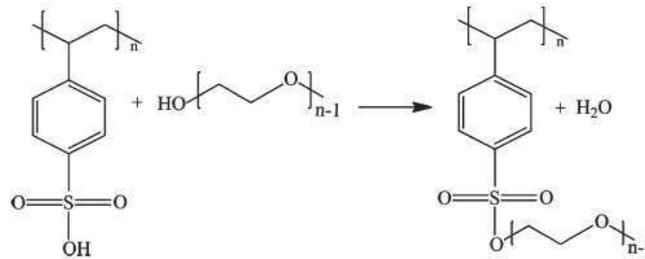


Figure III - 10 : Mécanisme de réticulation des chaînes de PSS en présence de PEO proposé par Subramanian⁷

4) CONCLUSION

Nous avons donc pu fabriquer des nanofibres 100% polymériques à base de PEDOT:PSS en étudiant les propriétés visco-élastiques des solutions ainsi préparées. Il en ressort qu'il est assez difficile de prédire la morphologie finale des objets à partir de ces données mais qu'une idée globale de la filabilité ou non des solutions est possible grâce à une étude rhéologique assez fine. L'ajout de co-polymère au PEDOT :PSS dans des concentrations optimisées lui permet d'obtenir une viscosité et une élasticité suffisante pour produire un jet stable aboutissant à des fibres homogènes en diamètre. Ainsi les conditions optimales de solutions sont respectivement :

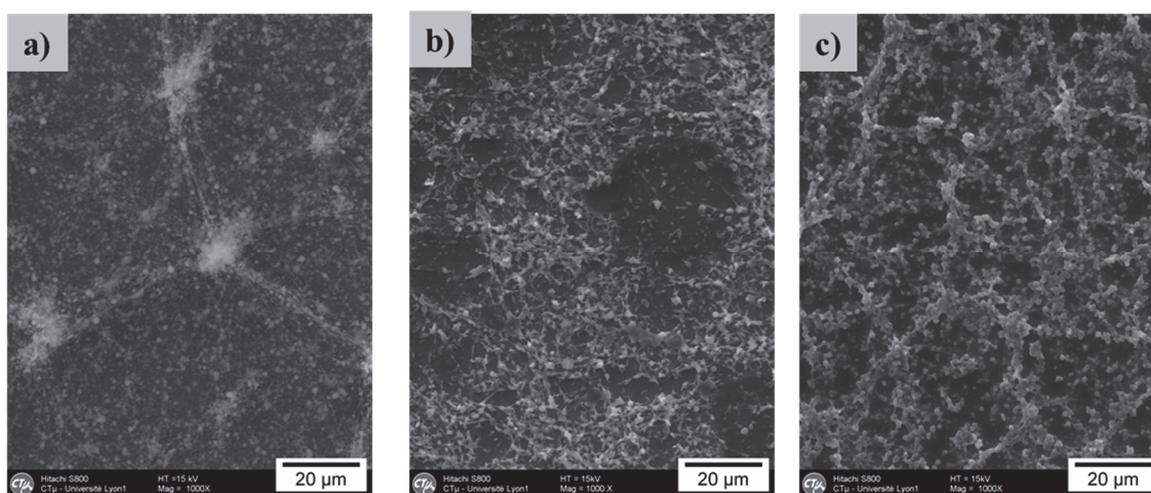
- 7wt% en PVA dans la solution commerciale de PEDOT:PSS à 1,3wt% + 8wt% de DMSO
- 2,3wt% de PEO dans la solution commerciale de PEDOT:PSS à 1,3wt% + 13wt% de DMF

On trouve dans la littérature plusieurs études sur la fabrication de fibres de PEDOT:PSS par ajout de polymère template^{3,8-11}. Dans la majorité des cas, on observe formation d'un tapis de fibres de diamètres moyen supérieur à 200nm, ce qui est légèrement supérieur à nos résultats. Cependant, dans le cadre de l'utilisation du PVA, du PVP ou du PNN, le filage est réalisé pour des ratios polymère:PEDOT de 6:1 en moyenne. Dans notre cas, en utilisant le PEO à

haut poids moléculaire, les caractéristiques visqueuses et élastiques nécessaires au filage sont atteintes avec moins de polymère. Nous pouvons utiliser un rapport 2 :1 ce qui est intéressant pour l'étude des propriétés de conduction. Il convient en effet de garder à l'esprit que ces polymères additionnés sont tous des matériaux électriquement isolants, et donc la minimisation de leur proportion dans le mélange nous permet *a priori* d'optimiser la conductivité globale des échantillons.

B) ETUDE DES PARAMETRES DE FILAGE

Dans le cadre du filage des nanofibres de PEDOT:PSS/PEO, des analyses morphologiques de routine sur des réseaux filés pour les conditions optimisées (10 cm, 0,25mL/h, 8,5 kV) ont donné des résultats surprenants. En effet, alors que de telles conditions avaient montré une répétabilité durant plusieurs mois, l'utilisation de ces paramètres ne nous permettait plus d'obtenir des nanofibres stables et homogènes en conditions environnementales ambiantes. En effet, même en modifiant tous les paramètres propres à l'électrofilage afin d'obtenir un phénomène stable, nous n'avons pu obtenir des fibres de morphologie correcte. Le procédé de filage semblait donc totalement dépendant de paramètres extérieurs à ceux intrinsèques au filage.



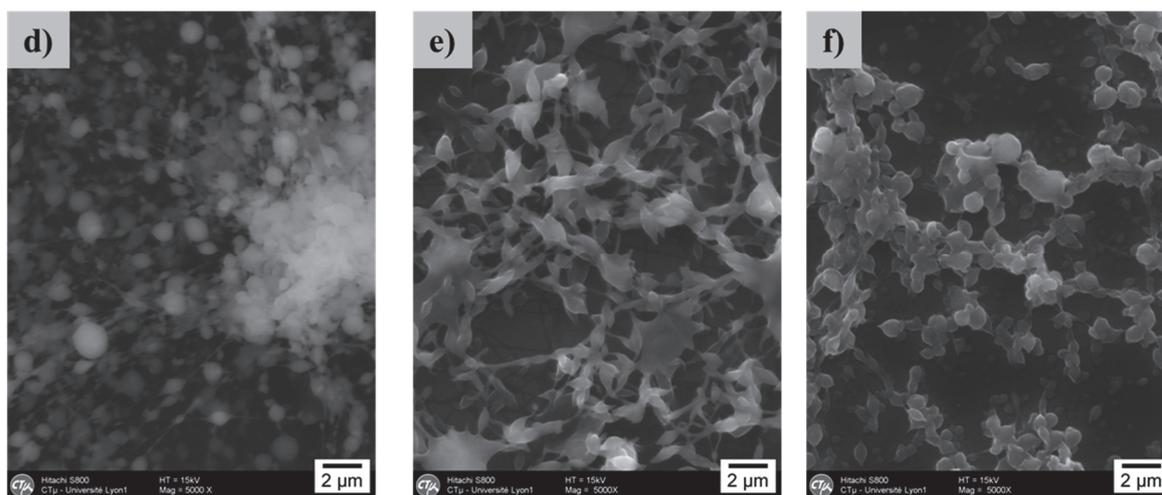


Figure III - 11 : Clichés MEB de 3 réseaux obtenus en conditions ambiantes à différentes dates

La morphologie des dépôts obtenus est représentative d'un procédé pour lequel les fibres ne sont pas stables au cours de l'expulsion du cône. Cette instabilité thermodynamique induit la formation et l'expulsion de gouttes de diamètre variable accompagnées de brins de polymères. En général, elle est observée pour des solutions dont le solvant n'a pas totalement le temps de s'évaporer entre l'aiguille et le collecteur. La modification des paramètres internes au filage (voltage/distance/débit) n'a pas apporté les solutions nécessaires à un filage stable. Nos soupçons se sont naturellement portés sur les modifications des conditions d'expériences dans un environnement non climatisé, à savoir la température et l'humidité et l'étude de l'influence de la température et de l'humidité ambiante a donc été réalisée. L'objectif est de comprendre dans quelle mesure ces paramètres interagissent dans notre procédé et d'en optimiser les valeurs.

1) EFFET DE LA TEMPERATURE DE FILAGE

La température peut jouer un rôle crucial dans le maintien et la stabilité du procédé car de nombreux paramètres entrant en jeu dans le filage dépendent de cette grandeur (viscosité et vitesse d'évaporation du solvant, au premier ordre). Dans notre cas, l'objectif est de réussir à rendre le filage stable en augmentant la température. Ainsi, comme l'étude de De Vreize le suggère¹², l'augmentation de la température va accélérer l'évaporation du solvant pour tendre à des fibres sèches plus rapidement. Pour cela nous avons effectué une série de filage dans différentes configurations de chauffage de l'atmosphère : (1) chauffage de la zone de l'aiguille, (2) chauffage de la zone de filage, (3) chauffage du collecteur. Le chauffage de la solution est assuré par un pistolet d'air chaud alors que celui des zones (2) et (3) est apporté par une plaque chauffante placée en proximité et contrôlé par une sonde de température fixée

à 35°C. Nous nous sommes fixés à cette température car nous avons obtenus les filaments stables de la partie précédente à température ambiante, qui n'est jamais supérieure à 35°C dans le laboratoire.

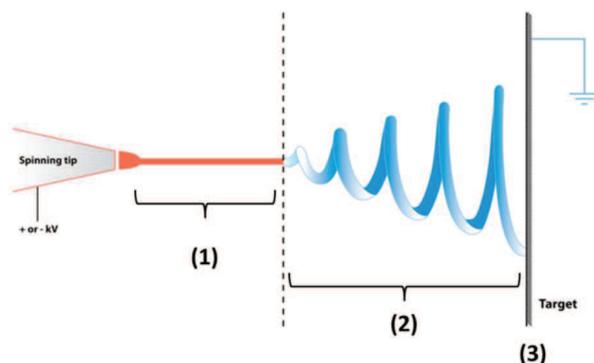


Figure III - 12 : Schéma des différentes zones de filage donc nous avons modifié la température.

a) Chauffage de la solution (1)

Pour la solution de PEO/PEDOT:PSS les résultats d'électrofilage en chauffant la solution ne montrent pas d'évolution favorable notable. La figure suivante montre des exemples typiques de filaments filés à chaud. On remarque que des filaments d'une centaine de nm sont obtenus accompagnés de nombreuses perles et nodules, qui au niveau macroscopique donnent un résultat très moyen.

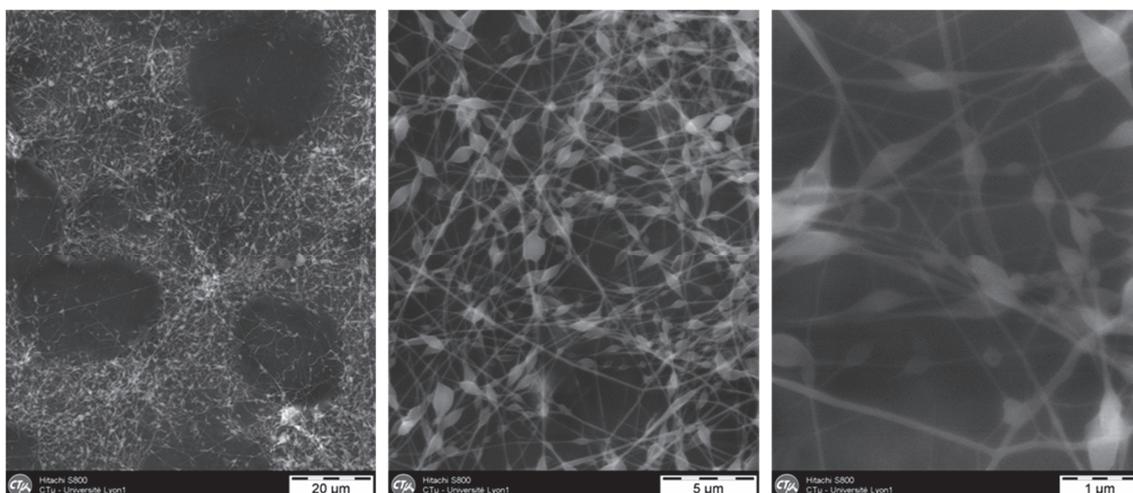


Figure III - 13 : Clichés MEB de nanofibres de PEO/PEDOT:PSS obtenues en chauffant la solution à 35°C à différents grossissements

b) Chauffage de la zone de filage (2)

Dans le cas du chauffage de la zone de filage comprise entre l'aiguille et le collecteur, les filaments obtenus sont très fins (moins de 75nm de diamètre) mais comprennent de

nombreuses perles en surface. L'examen de l'échantillon à une échelle plus importante montre aussi une très forte hétérogénéité au niveau du dépôt. Le gain lié à l'augmentation de la température dans la zone de filage reste donc trop modeste pour envisager cette solution.

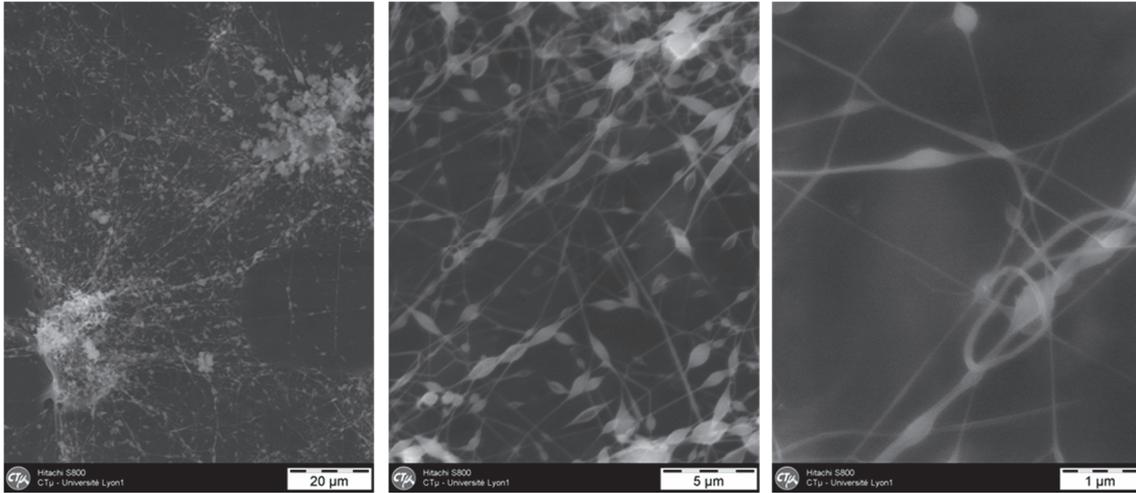


Figure III - 14 : Clichés MEB de nanofibres de PEO/PEDOT:PSS obtenues en chauffant la zone de filage à 35°C à différents grossissements

c) Chauffage du collecteur (3)

Le chauffage du collecteur métallique ne permet pas dans le cas de nos solutions à base de PEDOT:PSS/PEO d'obtenir des résultats intéressants. Il en résulte une morphologie hétérogène de fibres et de grosses perles de diamètre proche du micron.

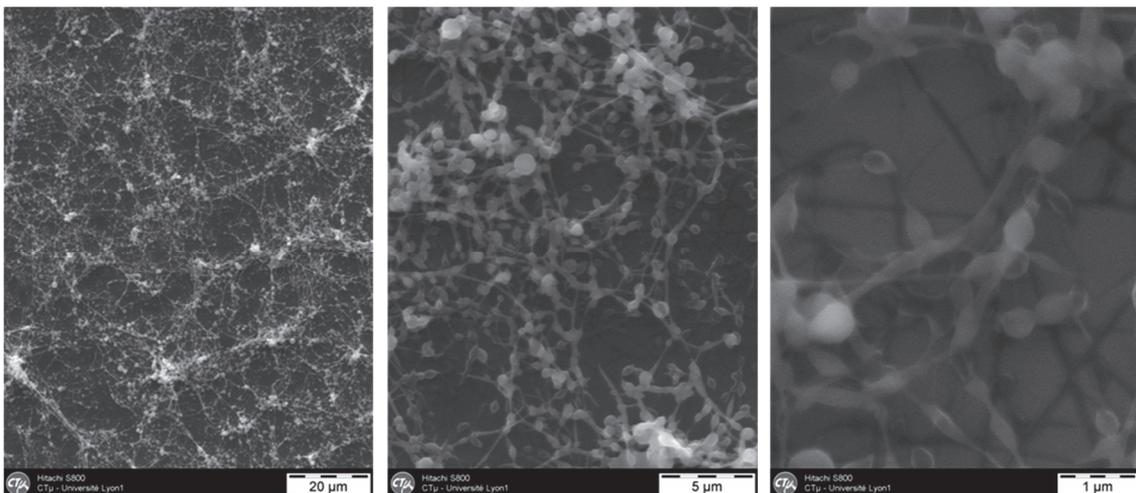


Figure III - 15 : Clichés MEB de nanofibres de PEO/PEDOT:PSS obtenues en chauffant le collecteur à 35°C à différents grossissements

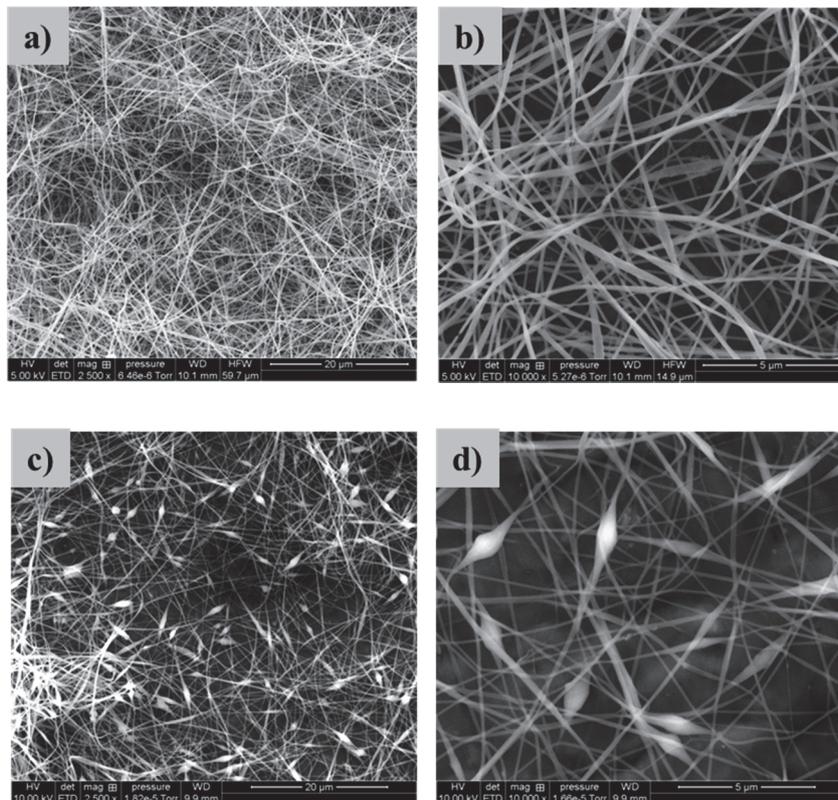
L'effet de la température de filage n'a clairement pas permis de mettre en évidence une stabilisation ou déstabilisation du procédé. En effet, contrairement à de nombreuses

études où la température est un paramètre permettant la maîtrise de la morphologie filaments par électrofilage, nous n'observons pas de tendance visible dans notre cas.

2) EFFET DE L'HUMIDITE RELATIVE DE LA ZONE DE FILAGE

L'humidité est un paramètre très souvent négligé dans le filage de solutions non aqueuses. En effet, dans le cadre de ce type de solutions, il ne modifie en rien les conditions de filage, il induit simplement une modification de la surface des nanofibres obtenues¹³. Dans notre cas, le travail avec des polymères hydrosolubles peut compliquer le mécanisme de fabrication des fibres car de l'humidité relative va dépendre la vitesse d'évaporation de l'eau utilisée comme solvant.

Afin d'établir une relation entre la morphologie et le diamètre des fibres, les expériences ont été réalisées dans une boîte en plexiglas close. La mesure de l'humidité relative du laboratoire est d'environ 40% au moment des expériences. Les figures suivantes illustrent les différentes morphologies obtenues à différents taux d'humidité relative. Tous les échantillons ont été filés suivants les mêmes paramètres d'électrofilage à savoir : 10cm, 0,25mL/h, 8,5kV.



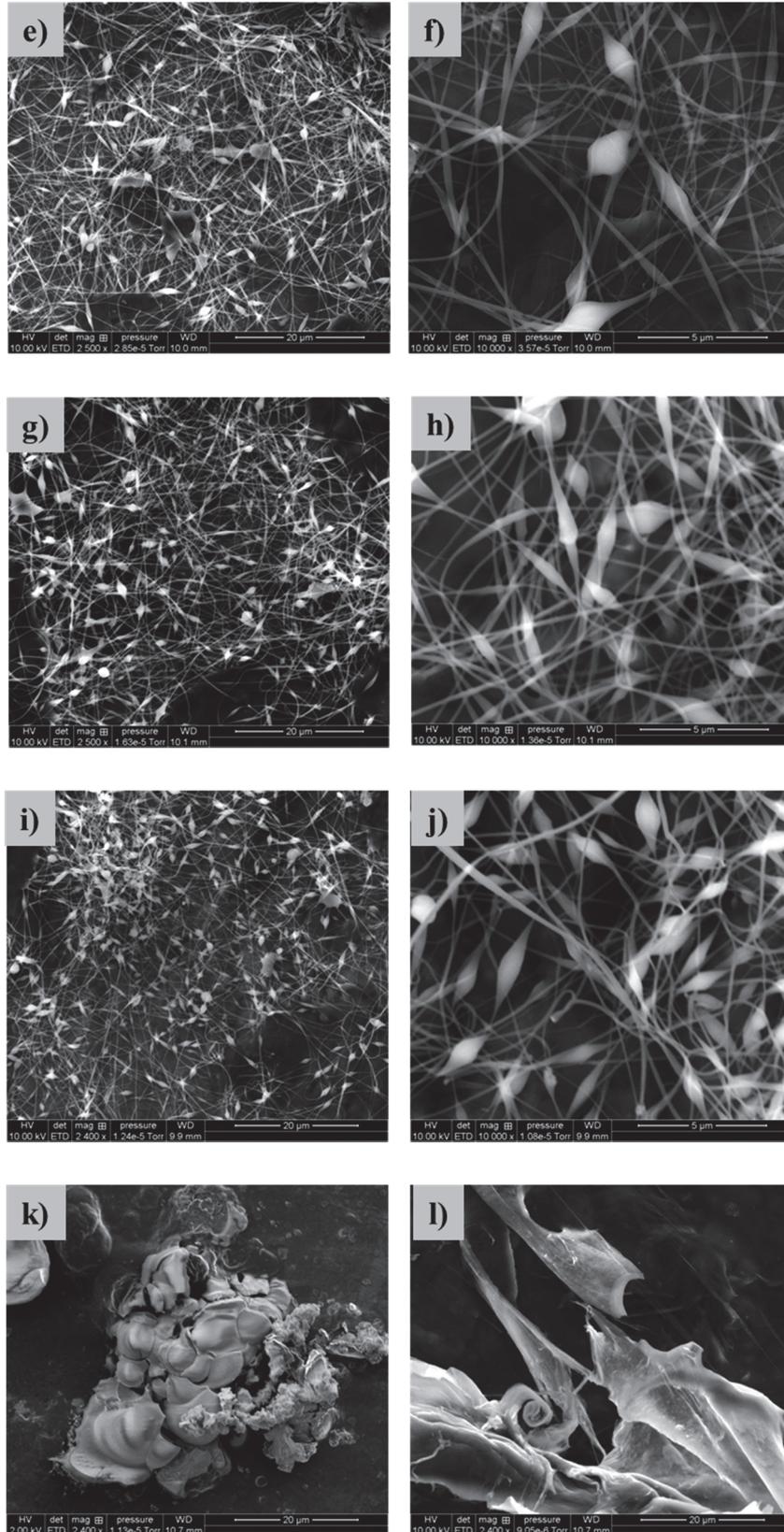


Figure III - 16 : Clichés MEB de nanofibres obtenues à différents taux d'humidité relative dans la boîte : a),b) 7%RH ; c),d) 20%RH ; e),f) 25%RH ; g),h) 33%RH ; i),j) 44%RH ; k) 75%RH ; l) 95%RH

L'analyse des diamètres des fibres et des perles obtenues à ces différentes humidités relatives nous permet d'observer une relation intéressante entre les deux. Le diamètre moyen des nanofibres obtenues diminue de 157 à 150 nm lorsque l'humidité est augmentée entre 7 et 42 %. Le diamètre des perles obtenues sur les fibres, au contraire tend à augmenter au fur et à mesure.

A faible humidité, l'obtention de fibres à morphologie idéale peut être expliquée par une évaporation rapide du solvant liée à la faible pression de vapeur d'eau dans l'atmosphère de filage. A l'opposé, à plus haute humidité, la vitesse d'évaporation va diminuer fortement. Ainsi, le jet de polymère va pouvoir s'allonger sur une distance plus importante et donc former des fibres plus fines comme l'explique l'étude du groupe de Reneker¹⁴. D'un point de vue thermodynamique, la diminution du diamètre des fibres les rend plus instables et si la vitesse d'évaporation est trop lente, des gouttes ou perles peuvent se former entre des segments de fibres par un phénomène d'instabilités de type Rayleigh-Plateau¹⁵.

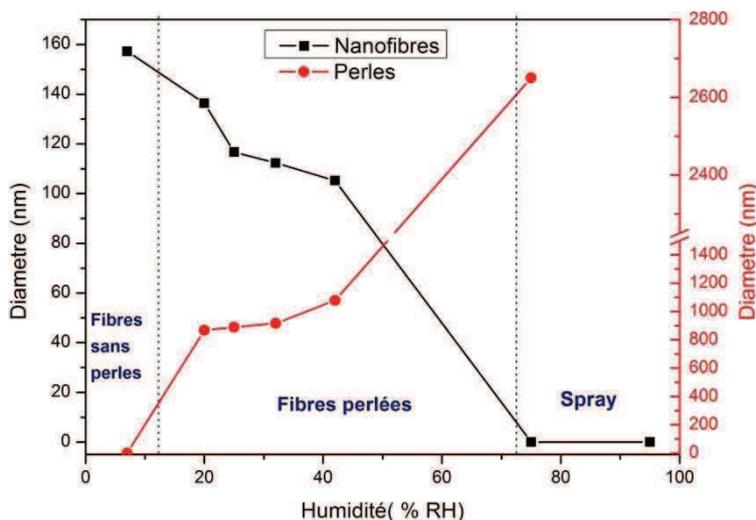


Figure III - 17 : Diamètre moyen des fibres de PEDOT:PSS/PEO electrofilées à différentes humidités

Ce phénomène est propre au comportement du PEO, car aucune dépendance en humidité de la morphologie des fibres de PEDOT:PSS/PVA n'a pu être mise en avant lors de toutes nos expériences alors que le solvant est également de l'eau. Les conditions de filage avec ces deux polymères sont cependant différentes :

-on travaille à plus forte concentration en polymère avec le PVA, et le point de séchage pour lequel le fil sera stable peut être sensiblement différent.

-les deux polymères n'ont pas forcément le même pouvoir hygroscopique, et la même dépendance de viscosité en fonction de la teneur en eau.

On peut supposer que le PEO étant à plus faible concentration, les fibres obtenues nécessitent un temps de séchage plus important pour éviter la formation de perles. Sur la base de cette hypothèse, les solutions de filage contenant le PEO seraient plus sensibles à l'humidité.

L'étude en température et en humidité du filage de solutions à base de PEO et de PEDOT:PSS a permis d'obtenir un procédé de filage robuste, dont les paramètres clés sont maîtrisés. En effet, la fabrication de nanofibres homogènes en diamètre, d'environ 160nm, est possible en travaillant avec une humidité relative de 7%RH. La température ne semble pas jouer sur la qualité des filaments obtenus et nous avons pour la suite continué à travailler à température ambiante.

C) ETUDE DES PERFORMANCES DE NANOFIBRES DE PEDOT:PSS

1) MODELE THEORIQUE

Afin d'estimer les performances théoriques des électrodes à base de nanofibres ainsi fabriquées, nous avons essayé de construire un modèle permettant de représenter l'évolution de la transparence en fonction de la résistance carrée. La transmittance et la résistance surfacique ont été modélisées selon un modèle simple. La première hypothèse est que la transmittance est principalement due au taux de couverture des fibres et la résistance reliée à une épaisseur effective de PEDOT.

Pour une surface S couverte par une fibre de longueur totale L et de diamètre D , la couverture surfacique est donnée par $\Phi = \frac{LD}{S}$. Si les fibres possèdent un coefficient d'absorption α , alors la transmission spéculaire $\%T_{spec}$ est égale à la fraction de surface non couverte par les fibres soit $\%T_{void} = (1 - \Phi)$ et la transmittance au travers des fibres $\%T_{fibers} = \Phi 10^{-\alpha D}$. Si l'on considère que la fibre est faite de $N=L/l$ section de fibres de longueur l avec une section transversale σ_{scat} , alors la transmission due à la diffusion de la lumière est donnée par

$$\%T_{scat} = \frac{L/l}{S} \sigma_{scat} = \frac{\Phi}{Dl} \sigma_{scat}.$$

Ainsi la transmission spéculaire est diminuée par la valeur de la lumière diffuse selon la relation $\%T_{spec} = 1 - \Phi \left(1 - 10^{-\alpha D} + \frac{\sigma_{scat}}{Dl} \right)$ offrant une relation liant le taux de couverture à la transmission spéculaire :

$$\Phi = \frac{1 - \%T_{spec}}{1 - 10^{-\alpha D} + \frac{\sigma_{scat}}{Dl}}$$

L'efficacité de diffusion a été calculée en utilisant une approximation dipolaire discrète et correspond à un « haze » d'environ 50%.

La diffusion est un paramètre critique à éviter seulement si l'imagerie à travers l'électrode est obligatoire, mais peut être bénéfique pour d'autres applications comme l'électrode transparente pour panneau photovoltaïque. Pour cette raison, nous avons considéré à la fois la transmission spéculaire et globale, car le présent matériau n'est pas limité à un champ d'application unique.

Pour un film mince homogène, la résistance carrée est définie par $R_{\square} = \rho/e$. Dans cette expression, ρ est la résistivité du matériau massif et e son épaisseur. Dans le cas des nanofibres, nous considérons e comme une épaisseur effective, à savoir l'épaisseur correspondant au volume v de PEDOT au sein d'une fibre de dimension L et de surface S alors $v = \frac{\pi}{4} D^2 L = \frac{\pi}{4} D S \Phi$ et ainsi $\frac{v}{S} = \frac{\pi}{4} D \Phi$.

D'après cette expression on peut en déduire la relation suivante qui lie la transmittance et la résistance carrée :

$$R_{sq} = \frac{4\rho \left(1 - 10^{-\alpha D} + \frac{\sigma_{scat}}{Dl}\right)}{\pi D (1 - \%T)}$$

2) PERFORMANCES DES FIBRES APRES ELECTROFILAGE

a) PVA/PEDOT:PSS

Les nanofibres à base de PVA ont été caractérisées par mesure 4 pointes sur verre pour différents temps de filage allant de 10 minutes à 1h30. Tous les échantillons mesurés ont donné des valeurs de R_{\square} supérieures à $1M\Omega$ ce qui est considéré comme totalement isolant. Ceci peut être expliqué par un rapport PVA:PEDOT trop important. Les îlots conducteurs de PEDOT sont trop éloignés les uns des autres au sein de la fibre de polymère, ce qui rend les chemins de conduction inexistant au sein de la structure entière.

b) PEO/PEDOT:PSS

Dans le cas du PEO, les nanofibres après filage possèdent déjà des propriétés de conduction électrique dues à la plus forte concentration en PEDOT au sein des fibres. La figure III-19 suivante illustre ainsi les performances des réseaux en fonction de la durée de filage. En dessous de 30 minutes de filage, la mesure de la résistance devient supérieure à $1M\Omega$. Au-dessus de 1h30, on ne note aucune augmentation de la valeur de R_{\square} , et la transparence diminue jusqu'à des valeurs inférieures à 1%.

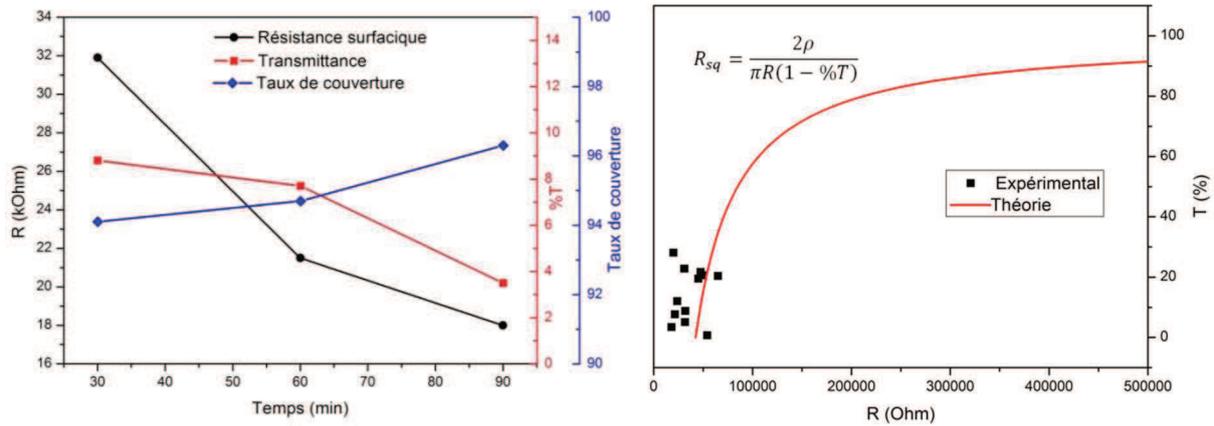


Figure III - 19 : (à gauche) Evolution de la résistance de surface (en noir), de la transmittance spéculaire (en rouge) et du taux de couverture (en bleu) en fonction du temps de filage ; (à droite) comparaison du modèle théorique et expérimental

L'évolution de ces grandeurs peut être liée à l'évolution du taux de couverture des fibres sur le substrat. En effet, on observe une diminution de la transparence lorsque le réseau se densifie au cours du temps passant de 9% pour un taux de couverture de 94% à 3,5% pour un taux supérieur à 96%. Cette augmentation de la densité du réseau se traduit par une baisse de la valeur de la résistance de surface par l'augmentation du nombre de contact entre fils conducteurs (de 31900Ω à 18000Ω). Les fibres ainsi produites sont présentées sur la figure III-20.

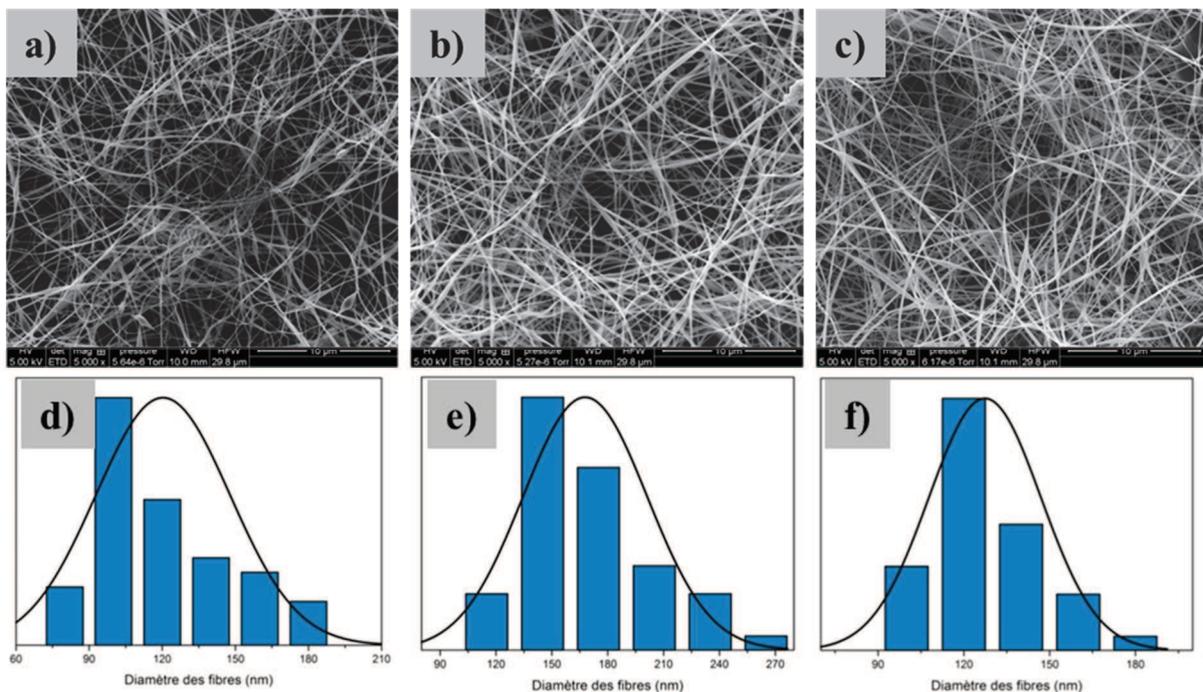


Figure III - 20 : Clichés MEB de nanofibres filées pendant (a)30min, (b) 60min, (c) 90min et leurs distributions en diamètre respectives (d,e,f)

Ces faibles valeurs de conductivité peuvent être expliquées par 2 phénomènes : la présence en quantité non négligeable d'un polymère de support (le PEO) qui est totalement isolant mais aussi la faible conductivité du PEDOT lorsqu'il n'est pas dopé. Sa valeur de conductivité étant d'environ 1S/cm, la courbe précédente montre l'évolution du R_{\square} théorique en fonction de %T. On s'aperçoit ainsi que le modèle choisi, malgré les approximations, rend relativement bien compte de la relation entre la conductivité et la transparence. En effet, le nuage de points expérimentaux est très proche de la courbe théorique.

Cependant, les valeurs de conductivité sont très faibles et il convient d'essayer de trouver un moyen de dopage de la conductivité des nanofibres. Les performances de réseaux à base de PEO/PEDOT:PSS étant meilleures sur des fibres sans post-traitement que pour le PVA, la suite du manuscrit ne concernera que l'optimisation des performances de réseaux à base de PEO. La robustesse du procédé de mise en œuvre des fibres de PEO que nous avons développé est aussi un critère permettant de discriminer les 2 polymères.

3) DOPAGE DES FIBRES

Les groupes de Fahlman ou Joo, ont démontré que différents solvants permettent de multiplier la conductivité de films minces de PEDOT:PSS déposés par spin-coating par immersion^{16,17}. C'est le cas notamment des alcools, de l'éthylène glycol ou de différents acides (sulfurique notamment). Alemu *et al.*, ont par exemple démontré une multiplication de la conductivité par 3000 de couches minces de PEDOT:PSS par immersion dans du méthanol¹⁸. Ceci est vrai pour des films minces recuit dont le recuit thermique après spin-coating permet un maintien du PEDOT en surface des substrats.

L'objectif de cette sous-partie est d'utiliser les nanofibres électrofilées selon le procédé défini précédemment et d'étudier le procédé de dopage des réseaux par immersion dans différents solvants. L'objectif de cette étude est multiple : maintenir la stabilité des fibres après immersion dans un solvant, augmenter la conductivité du réseau et tenter d'augmenter la transparence.

a) Stabilisation en température

Les fibres électrofilées ont été immergées dans une solution d'éthanol pendant 5 minutes sans pré-traitement. On note une destruction quasi complète de l'échantillon avec les fibres qui ont fusionné les unes avec les autres, donnant une surface inhomogène. A titre de comparaison, d'autres fibres ont subi une courte stabilisation en température (70°C pendant

10 minutes). Il apparaît que ce court traitement permet de rigidifier la structure et donner une stabilité chimique plus importante au réseau. En effet, on note un maintien des nano filaments dont le diamètre ainsi obtenu reste relativement proche des celui des filaments initiaux, passant de 183 nm à 176nm (figure III-21)

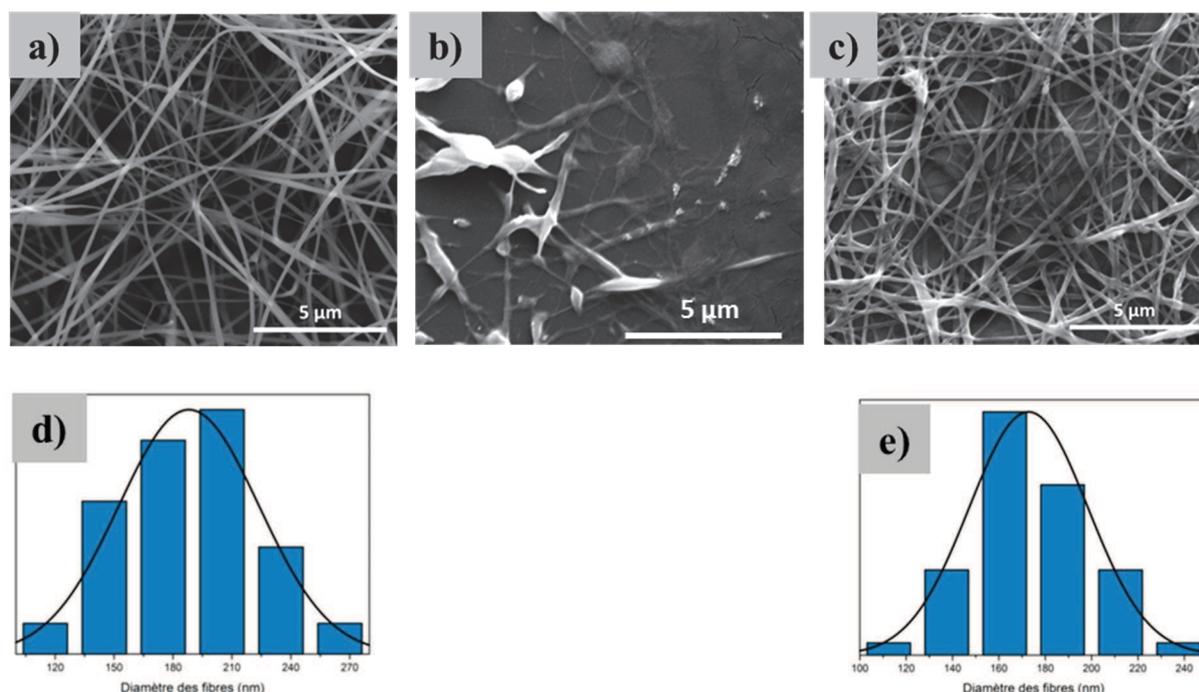


Figure III - 21 : Clichés MEB (a) de nanofibres de PEDOT:PSS/PEO as-spun, (b) après EtOH sans stabilisation, (c) après EtOH avec stabilisation, (d) et (e) distribution en diamètre des filaments

La stabilisation en température permet à l'édifice d'obtenir une stabilité vis-à-vis des solvants alcooliques. Différents temps de traitement et différentes températures ont été étudiées, il apparaît qu'un traitement de 10 minutes à 70°C nous apporte les résultats optimaux puisqu'à température supérieure (130°C pendant 10 minutes), on obtient une fusion partielle de certaines fibres et pour des traitements à 70°C pendant plusieurs heures, le réseau est détruit. (Figure III-22).

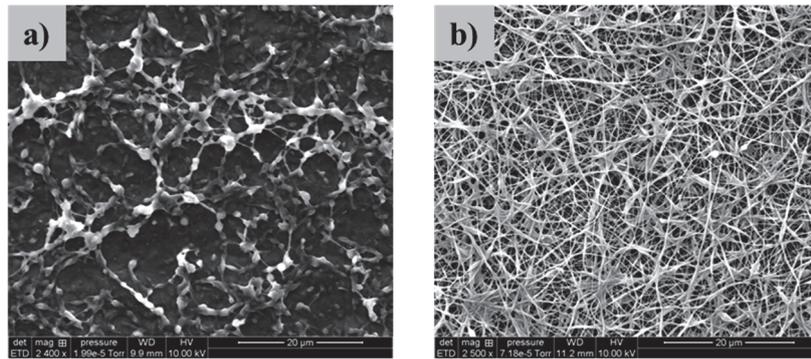


Figure III - 22 : Clichés MEB de nanofibres de PEDOT:PSS/PEO : (a) à 70°C après 6h, (b) à 130°C pendant 10 minutes

b) Etude des différents dopants

Dans le cadre de notre étude, nous avons étudié l'impact de différents dopants sur les performances optoélectroniques des réseaux de nanofibres. Nous avons choisi des dopants de différente nature afin de voir si leur composition chimique ou leurs propriétés physiques impactaient de manière visible sur la conduction ou la résistance des nanofibres : un alcool léger et peu visqueux (l'éthanol), un glycol (l'éthylène glycol) et un acide fort (l'acide sulfurique).

1. Morphologies après traitement

Le traitement appliqué aux réseaux de nanofibres dépend du dopant utilisé. Dans le cas de l'éthanol et de l'éthylène glycol, les substrats sont immergés dans 10 mL de solution puis retirés et séchés sur plaque chauffante à 50°C pour l'éthanol et par des cycles d'évaporation sous vide pour l'éthylène glycol. Dans le cas de l'acide sulfurique, le procédé développé par Ouyang et son groupe¹⁹, a été appliqué au réseau de nanofibres en abaissant la température de traitement à 70°C pour ne pas détruire la nanostructure sous l'effet de la température. Il consiste en un dépôt de 0,15mL d'H₂SO₄ répartis de manière homogène sur la surface de l'échantillon d'une dimension approximative de 2,5 x 2,5cm.

Dans le cas de l'éthanol et de l'éthylène glycol, les fibres précédemment stabilisées sont stables sur des durées de trempage assez longues (jusqu'à 45 minutes) comme on peut l'observer sur la figure III-23 suivante. On note une variation du diamètre assez légère, passant de 183 nm à 176 nm pour le traitement éthanol et de 180 nm à 160 nm pour le traitement EG respectivement. On note dans les 2 cas un léger changement morphologique au niveau de la forme des fibres. En effet, là où le diamètre des fibres semble constant avant traitement, les clichés MEB des fibres après traitement montrent des fibres aux diamètres plus irréguliers qui peuvent laisser présager d'un éventuel fluage de matière, supposément sous

l'effet de l'absorption partielle du solvant par les fibres. La diminution des diamètres moyens des fibres après traitement, bien que légère, suggère l'hypothèse d'une élimination partielle de matière en surface.

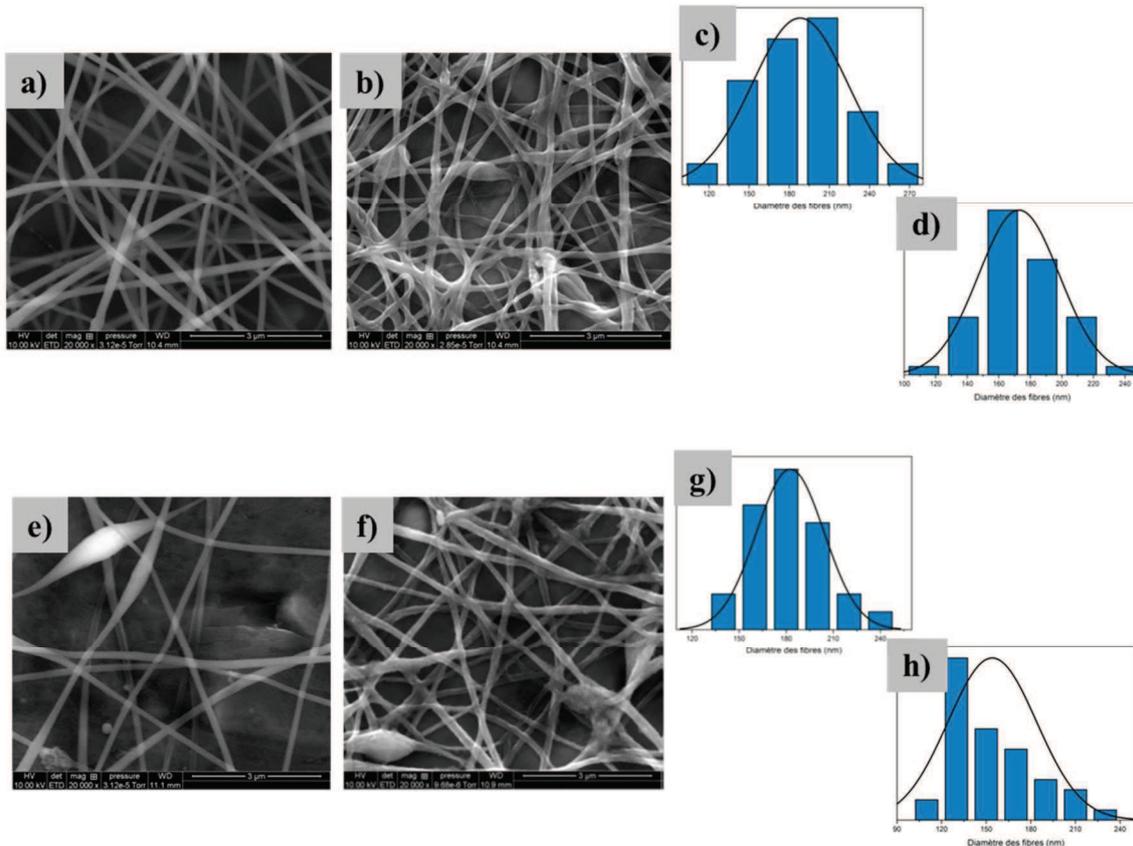


Figure III - 23: Clichés MEB de (a,e) nanofibres de PEDOT:PSS/PEO as-spun, (c) après EtOH, (f) après EG, (c,g) distribution en diamètre des filaments as-spun, (d,h) distribution en diamètre des filaments traités

Dans le cas des fibres traitées à l'acide, deux cas de figure ont été étudiés. Selon les résultats d'Ouyang, la concentration optimale en acide sulfurique se situe proche de $1,5 \text{ mole.L}^{-1}$ ¹⁹. Nous avons donc décidé de travailler en utilisant cette concentration et en utilisant l'acide pur. Dans les 2 cas, les morphologies des nanofibres obtenues après optimisation des temps de séchage sont mauvaises. En effet, sous l'effet de l'acide, et quelle que soit sa concentration, on observe une destruction totale des échantillons, accélérée pour l'acide pur. Nous n'avons pas réussi à trouver des conditions pour lesquelles l'acide sulfurique ne détruit pas entièrement la structure de l'échantillon.

Après différentes expériences, nous avons pu mettre en évidence un phénomène de carbonisation du PEO présent dans les fibres sous l'effet de l'acide. La surface du verre est

alors recouverte d'une fine couche insoluble de couleur noire. Lorsque des nanofibres de PEO pures sont soumises au même traitement, nous avons pu observer un comportement identique.

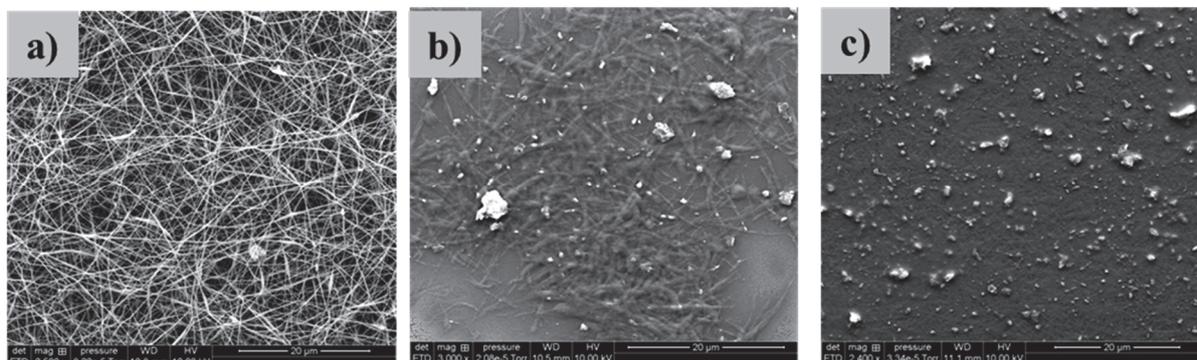


Figure III - 24 : Clichés MEB de (a) nanofibres as-spun, (b) nanofibres après H_2SO_4 1M, (c) nanofibres après H_2SO_4 pur

Les différents traitements mis en œuvre dans cette partie ont démontré des résultats contrastés. En effet, là où l'éthanol et l'EG permettent un maintien de l'édifice et un changement de la morphologie des nanofibres très limité, le traitement à l'acide, quelle que soit la concentration, ne le permet pas. Ces résultats sont intéressants car ils montrent qu'un procédé obtenant des résultats intéressants pour des films minces peut être appliqué dans notre cas aux nanofibres et laisse donc envisager une nette amélioration des performances de conduction et de transparence de nos réseaux. Pour la suite du manuscrit, il apparaît évident que les 2 seuls traitements qui feront l'objet d'études plus approfondies seront ceux avec l'éthanol et l'EG. Une combinaison des traitements EG, puis H_2SO_4 a été étudiée mais la destruction des fibres par l'acide reste inévitable quelles que soient la concentration ou la durée de traitement.

2. Performances après traitement

L'étude de la résistance de surface et de la transmission a été menée pour différents échantillons filés pendant 30 minutes. Comme attendu, les valeurs initiales de conductivité et de %T sont très faibles pour les fibres sans traitement. Comme l'illustre la figure III-25 suivante, le traitement EtOH permet une augmentation sensible des performances optoélectroniques des réseaux. En effet, on observe une diminution d'un facteur 10 de la résistance de surface tandis qu'en même temps, la transmittance passe en moyenne de 10%T à 50%T. Cependant, le procédé induit une variabilité assez importante après traitement. Cela est potentiellement dû à la diffusion inhomogène du solvant au sein des échantillons.

Dans le cadre des échantillons traités par EG, les performances semblent encore meilleures. En effet, les résistances de surface des échantillons sont divisées par un facteur 200. La transparence est aussi améliorée nettement.

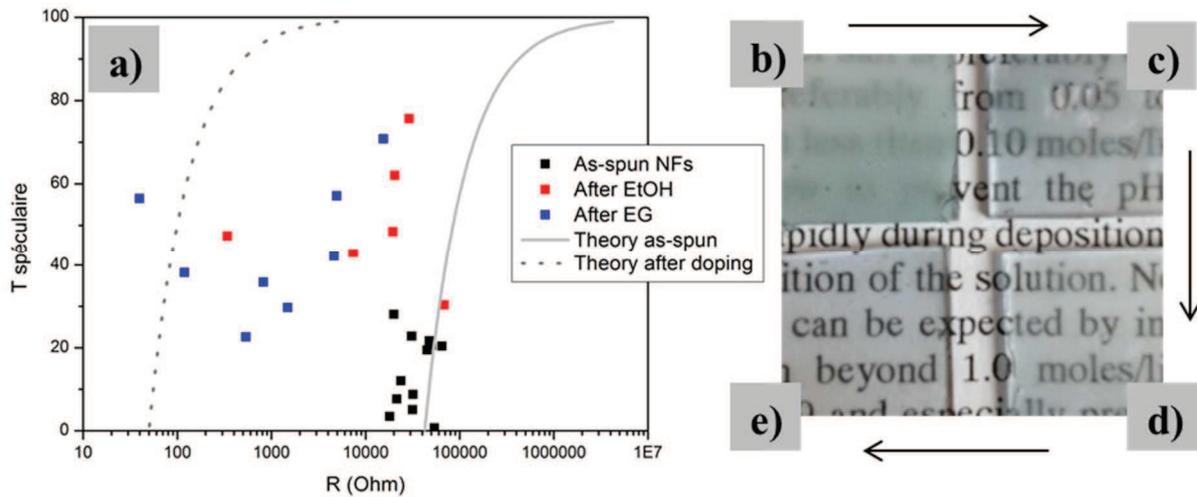


Figure III - 25 : (a) Evolution des performances des T en fonction de R_{\square} en fonction du type de traitement, (b,c,d,e) images des électrodes pour des temps de traitement EtOH de 0,1,2,5 minutes respectivement

Plusieurs hypothèses sont formulées pour expliquer une augmentation aussi drastique des performances. En effet, tout d'abord, l'observation des images MEB des nanofibres après traitement met en avant la formation de fibres moins rigides. Ainsi, le traitement pourrait améliorer les contacts entre les fibres et ainsi entraîner une 'fusion' partielle de certaines fibres entre elles. Ceci expliquerait en partie la diminution de R_{\square} par diminution des résistances de jonction. Cette hypothèse est corrélée par la figure suivante où l'on observe des contacts entre nanofibres améliorés par l'immersion dans l'éthanol.

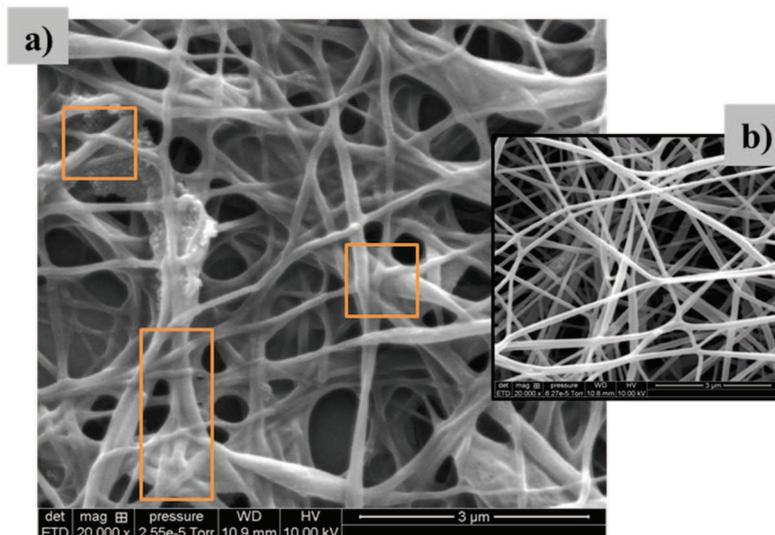


Figure III - 26 : (a) Contacts entre fibres après immersion dans l'éthanol, (b) Nanofibres initiales

Le mécanisme de dopage des fibres peut aussi être expliqué par une modification de la structure des chaînes de PEDOT au sein de la fibre. En effet, par un mécanisme de dopage secondaire, il est possible de modifier la conformation des chaînes de PEDOT en passant d'une structure benzoïde à une structure quinoïdale, comme l'ont illustré le groupe de Street²⁰. Les travaux d'Ouyang démontrent que la structure quinoïdale est très favorable en termes de conductivité car elle permet une délocalisation des électrons beaucoup plus importante²¹. On observe une légère différence entre l'éthylène glycol et l'éthanol au niveau des performances. Il est reporté par le groupe de Frey⁸ que la force motrice du changement de conformation est l'interaction dipolaire entre le PEDOT et le dopant. Dans notre cas, l'EG possède un moment dipolaire plus élevé que l'éthanol ($\mu_{EG}=2,20D$, $\mu_{EtOH}=1,66D$), qui entraîne une modification des chaînes de PEDOT un peu plus importantes.

D'un point de vue optique, la solubilisation d'une partie du PSS peut aussi être envisagée comme l'atteste l'étude de Jönsson¹⁶ ou Crispin²², ce qui expliquerait aussi en partie l'augmentation de la transparence.

La dernière hypothèse est une solubilisation du PEO en surface des fibres suite à l'immersion, le PEO seul étant soluble dans l'EG et l'éthanol. Pour évaluer la disparition progressive du PEO en surface des échantillons, une étude par infrarouge a été menée. Premièrement, trois échantillons sous forme de film minces de PEDOT:PSS sans et avec PEO, ou de filaments de PEDOT:PSS/PEO ont été étudiés. On note la présence d'une bande centrée à 2900cm^{-1} uniquement dans le cas des mélanges PEDOT:PSS/PEO, quelle que soit leur forme (film/fibres). Ainsi l'étude de cette bande (figure III-27a) peut servir de marque à la présence de PEO au sein des différents échantillons. Ainsi, il est possible de suivre l'évolution de cette bande caractéristique au cours du temps d'immersion des réseaux de fibres dans l'éthanol par exemple. Après différentes durées d'immersion ((figure III-27b), on observe que cette bande diminue sensiblement en intensité jusqu'à 45 minutes de trempage. Ces mesures semblent donc conforter l'hypothèse d'une élimination partielle du PEO en surface. Ceci pourrait ainsi expliquer une légère diminution du diamètre des fibres, accompagnée d'une augmentation de la transparence (le PEO sous forme de nanofibres est blanc et très opaque) et surtout de la conductivité (PEO très isolant).

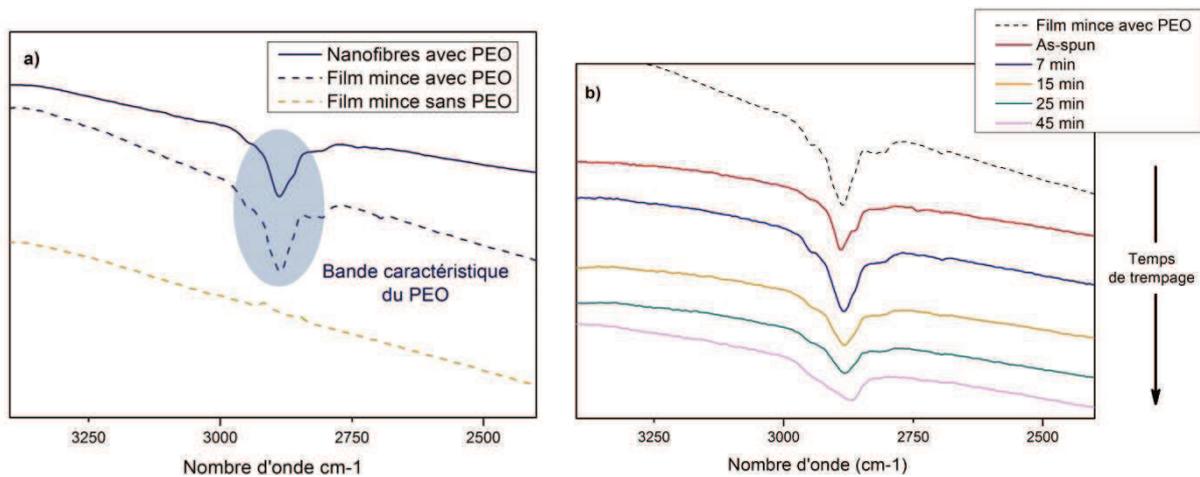


Figure III - 27 : (a) Contacts entre fibres après immersion dans l'éthanol, (b) Nanofibres initiales

Des microanalyses par EDS ont été réalisées au Centre Technologique des Microstructures de l'Université de Lyon (CTμ). Elles permettent de mettre en évidence une diminution du rapport atomique C/S de 17% après traitement EG et 16% après EtOH ce qui est inférieur à la valeur attendue en cas de retrait total du PEO (41%). Ces valeurs confirment un retrait partiel d'atomes de carbone par rapport aux atomes de soufre, comme observé par spectroscopie d'absorption infrarouge. En prenant compte de la structure chimique des différents composants en jeu, il est donc justifié d'estimer une élimination de molécules de PEO ou de PSS des fibres ainsi traitées. La faible diminution du diamètre des fibres comme observé sur les images MEB plaide en la faveur de ce mécanisme.

L'analyse de la transparence des dépôts a aussi été menée par le biais d'une sphère d'intégration afin de caractériser la diffusion des électrodes. En effet, la figure 24-b illustre uniquement la transmission spéculaire des échantillons. Or, au vu de la dimension des fibres synthétisées, il peut être intéressant d'étudier la valeur de transmission totale. Avant traitement, il apparaît que les réseaux sont extrêmement diffusants. En effet, si l'on étudie les valeurs de haze (qui est le pourcentage de transmission diffuse sur la transmission totale), on observe que les échantillons de fibres sans traitement possèdent un haze moyen de 75%. Après traitement EtOH ou EG, on observe une diminution du haze total des électrodes. En effet, pour des échantillons traités dans l'éthylène glycol par exemple, on note une diminution croissante de la diffusion au fur et à mesure des traitements comme l'illustre la figure suivante.

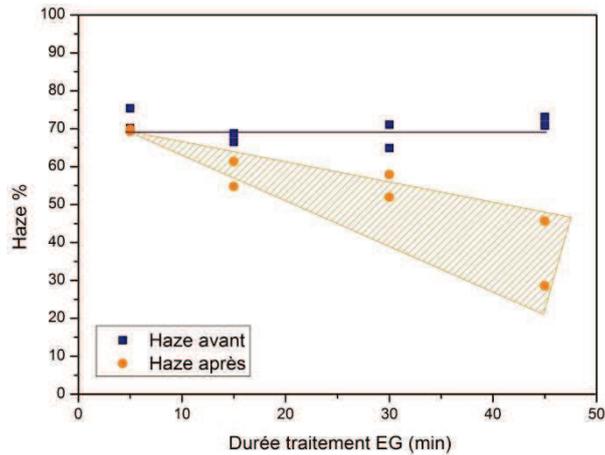


Figure III - 28 : Evolution du haze des électrodes en fonction du temps de traitement

Ainsi, après 45 minutes de traitement EG, le haze des électrodes est réduit considérablement. Les électrodes restent cependant plus diffusives que les électrodes à base de réseaux de nanofils métalliques par exemple, pour lesquelles les valeurs de haze se situent en général à moins de 5%²³⁻²⁵. Cependant, cela permet de reconsidérer les performances $R_{\square}=f(T)$ des électrodes ainsi fabriquées. En effet, dans la majorité des cas, les électrodes fabriquées ayant un haze assez faible, il est commun de comparer les propriétés optoélectroniques en prenant compte uniquement de la transmission spéculaire (comme nous l'avons fait pour la figure III – 25). Cependant, dans le cas de matériaux diffusifs, il est plus représentatif de parler en transmission totale, qui est la transmission réelle de l'échantillon.

La figure suivante démontre ainsi les performances de réseaux dopés et non-dopés en prenant compte de la transmission totale des échantillons et non plus de seulement la transmission spéculaire. On peut noter 3 nuages de points très distincts, représentant les performances des échantillons. Le procédé semble cependant soumis à un peu de variabilité, ce qui peut expliquer la dispersion des points expérimentaux après traitement. Nous pouvons cependant mettre en avant une amélioration sensible des qualités optoélectroniques des réseaux, après dopage, en prenant en considération la transmission totale des électrodes.

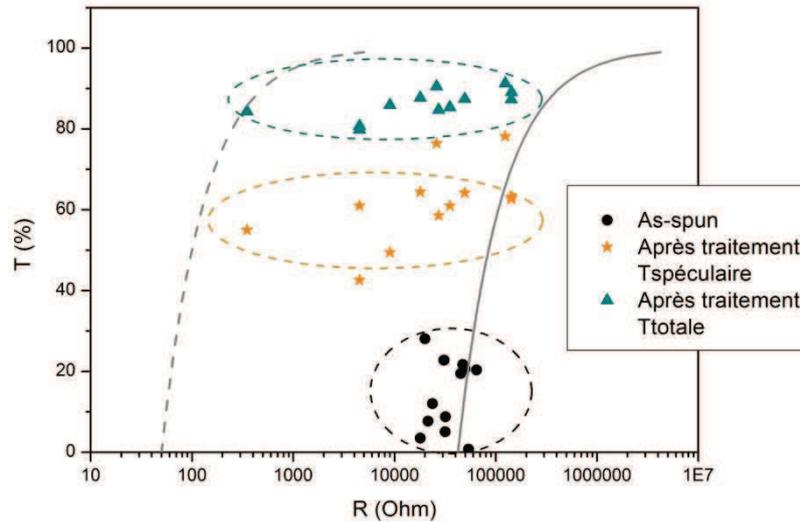


Figure III - 29 : Représentation de T en fonction de R après traitement et mesure de la transmission totale, les lignes pleines représentent $T=f(R)$ théorique non traité, les lignes pleines représentent $T=f(R)$ théorique traité

Ainsi, les performances obtenues pour des réseaux de nanofibres de PEDOT:PSS fabriquées par la méthode originale d'électrospinning, sur des substrats plans restent intéressantes, car dans le cadre d'applications pour lesquelles on peut récolter toute l'information diffuse et transmise, les valeurs de mérite sont de 85%T pour 2000 Ω en moyenne. Elles peuvent être modifiées en fonction du temps de traitement EG ou EtOH, mais aussi en fonction du taux de couverture du réseau ainsi fabriqué.

c) Fabrication d'électrodes sur substrats non-plans

Compte tenu des facteurs de mérite des électrodes ainsi fabriquées, il est délicat d'envisager leur utilisation en tant que telle dans des dispositifs fonctionnels qui rentrent en compétition avec l'ITO ou les nanofils métalliques. Cependant, il est à l'heure actuelle, difficile de réaliser des dispositifs conducteurs sur des substrats possédant une géométrie très accidentée. Deux contraintes majeures apparaissent dans les techniques classiques de dépôt : une faible conformabilité des films ainsi fabriqués et un cout important de la technique à mettre en œuvre.

1. Substrats à défauts

Nous avons étudié la fabrication de réseaux de nanofibres sur des substrats possédant une géométrie complexe, afin de comparer les performances des fibres fabriquées par notre procédé et par spin-coating. Pour se faire, nous avons fabriqué deux types de substrats à défauts comme l'illustre la figure suivante. Le premier consiste en une bande de poly-imide disposé en croix au centre d'un substrat en verre, créant une marche positive de 10 μ m

d'épaisseur pour 500 microns de large. Des sillons de 60µm ont par ailleurs été réalisés avec une scie à diamant sur le second substrat en verre afin de réaliser une marche négative de dimension 375 fois plus importante que le diamètre des fibres.

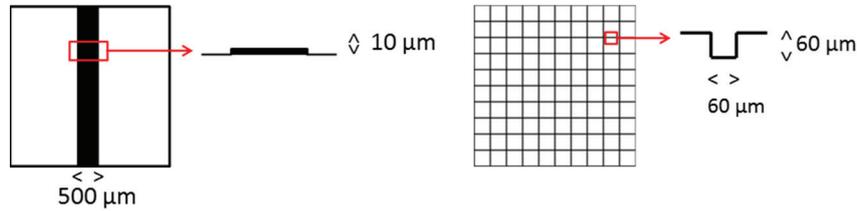


Figure III - 30 : Schéma des substrats à défauts fabriqués dans le cadre de notre étude

Avant les traitements d'optimisation de conductivité et de transparence, nous avons pu observer le dépôt de nanofibres de diamètre homogène en surface des 2 types d'échantillons avec deux géométries différentes. Dans le cas du substrat rainuré, la dimension de l'obstacle ($60\mu\text{m}^2$) fait que les nanofibres passent par-dessus les sillons, alors que dans le cas du substrat avec défaut positif, les nanofibres décoorent le coté de la bande de scotch pour ensuite se déposer sur toute la largeur de la bande. Comme attendu et démontré dans la partie précédente, les électrodes ainsi fabriquées ne laissent pas passer le courant au travers à cause de la faible conductivité du PEDOT:PSS.

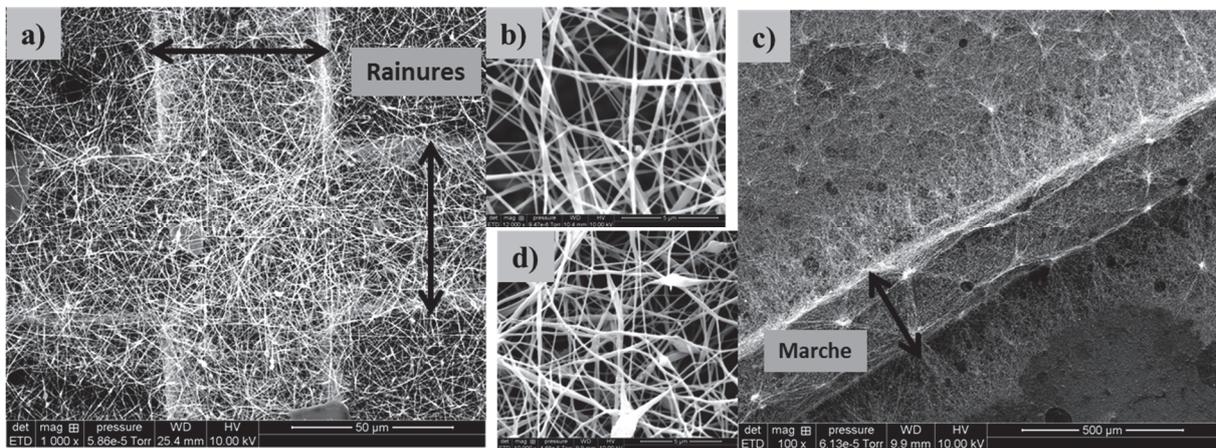


Figure III - 31: Clichés MEB des nanofibres de PEO/PEDOT/PSS déposées sur substrats texturés : a) sur substrat rainuré à faible grandissement b) à fort grandissement ; c) sur substrat avec marche à faible grandissement d) à fort grandissement

Il est intéressant de voir que pour les rainures, la longueur des fibres étant bien supérieure à la dimension de l'obstacle, les fibres pontent les différentes surfaces du verre tandis que pour la marche, les fibres passent d'un côté à l'autre en décoquant la surface latérale du défaut. Dans les 2 cas, l'utilisation de la technique d'électrofilage permet ainsi une

connexion entre chaque partie du substrat pouvant laisser suggérer à posteriori une conduction globale de l'échantillon. Dans le cadre de spin-coating, on observerait un dépôt des films sur les 2 surfaces planes des échantillons, mais les murs resteraient nus ce qui ne permettrait pas une conduction sur l'ensemble des échantillons. Des films de PEDOT:PSS ont été réalisés par spin-coating avec une quantité de solution comparable.

Afin d'obtenir des réseaux conducteurs, nous avons utilisé la technique de dopage mise en évidence dans la partie précédente. La difficulté supplémentaire dans le cadre de ces échantillons réside dans le maintien obligatoire de la structure pontante des nanofibres entre les sillons. Nous avons principalement travaillé avec l'EtOH car le temps de séchage beaucoup plus long de l'EG nous a donné des résultats moins intéressants au niveau du maintien des structures (obtention de fibres microniques par assemblage des fibres suspendues entre elles).

Les images suivantes (Figure III-32) mettent en évidence la morphologie des substrats après traitement EtOH pendant 15 minutes. Comme observé sur les substrats plans, on note un maintien de la nanostructuration des dépôts sur le verre, mais de manière plus surprenante aussi pour les fibres suspendues. Un effet de conformation au substrat est mis en avant. En effet, avant traitement, les fibres sont suspendues au-dessus du sillon, alors qu'après immersion elles décoorent les murs du défaut et tapissent la gorge tout en maintenant un contact de part et d'autre du défaut. Ce changement d'aspect des échantillons s'explique probablement par la capillarité : l'immersion dans le solvant permet de former un pont capillaire entre la surface et les fibres, qui a tendance à diminuer au fur et à mesure de l'évaporation du solvant. Les fibres ayant une certaine plasticité, elles se trouvent déformées par ces forces capillaires et viennent épouser la surface de l'échantillon. Ce résultat est très intéressant car permet de montrer des propriétés de conformation au substrat apportées par les nanofibres qui ne peuvent être obtenues pour des films minces d'ITO, de PEDOT:PSS ou de réseaux de nanofils métalliques.

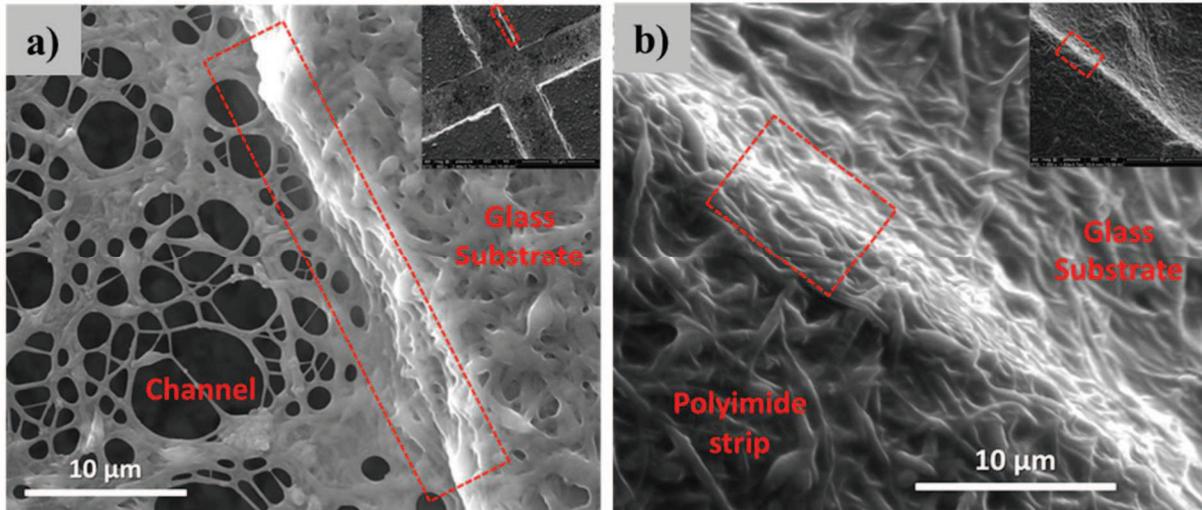


Figure III - 32 : Clichés MEB de nanofibres de PEO/PEDOT:PSS après traitement : a) sur substrat rainuré à fort grossissement et faible grossissement en encart, b) sur substrat à marche à fort grossissement et faible grossissement en encart

D'un point de vue optoélectronique, le tableau III-3 suivant recense les performances obtenues avec les réseaux de nanofibres et les compare avec des films minces de PEDOT:PSS à quantité équivalente. Les valeurs de transparence des réseaux avec marche n'ont pas pu être mesurées. Cependant, compte tenu de la valeur de R_{\square} , on estime la transparence comprise entre 55 et 65%T.

Substrat rainuré		Substrat avec marche		
Spin-Coating	Electrospinning		Spin-Coating	Electrospinning
Sup 1M Ω , Sup. 85%T	39k Ω @ 69%T	A travers l'obstacle	Sup 1M Ω	22k Ω
Sup 1M Ω , Sup. 85%T	13k Ω @ 60%T	Sur la surface plane	24k Ω	26k Ω

Tableau III - 3 : Performances optoélectroniques des réseaux sur substrats à défauts

Deux résultats majeurs sont à mettre en avant. Tout d'abord, nous avons pu fabriquer des échantillons avec une surface conductrice quelle que soit la rugosité du substrat. En effet, on note, pour les 2 types de substrats une conductivité de surface à travers l'obstacle. Cette valeur est très proche dans le cas du substrat avec marche à la valeur observée sur la surface plane de l'échantillon. Le second résultat important est que la conductivité des électrodes ainsi fabriquées est bien supérieure à celle mesurées pour des films déposés par spin-coating,

à quantité équivalente. Ce résultat est mis en avant par une valeur de résistance de surface quasi-similaire pour le substrat à marche sur la surface plane. Cependant, à travers l'obstacle, là où les fibres permettent une conduction homogène le long des murs et sur le scotch, le film mince n'est pas continu et la valeur de R_{\square} tend vers l'infini. Les résultats du tableau précédent peuvent être simplifiés par la figure suivante.

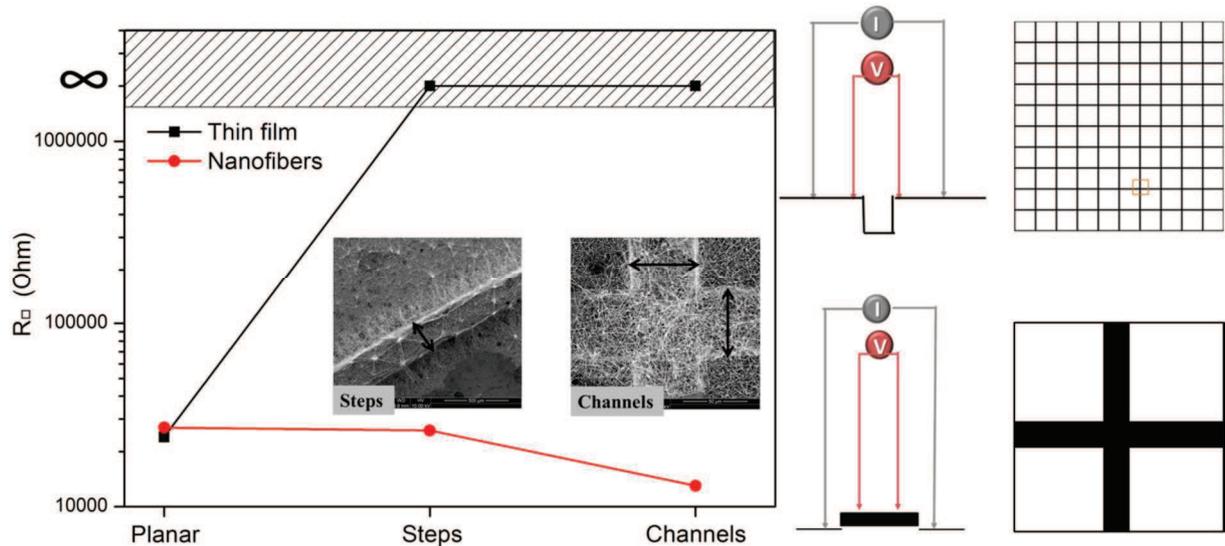


Figure III - 33 : Représentation $T=f(R_{\square})$ pour les substrats à défauts et exemple de mesure 4P au travers des défauts

Les nanofibres déposées par électrofilage, en tant qu'objets conducteurs continus, offrent donc, de manière inédite dans la littérature, de meilleures performances quelle que soit la morphologie du dépôt. Cela ouvre donc des possibilités d'étude et de développement assez intéressantes.

2. Tissus conducteurs

Dans le cadre de cette thèse, nous avons aussi étudié la faisabilité de dispositifs originaux à base de nanofibres de PEO/PEDOT:PSS. Premièrement, en utilisant le procédé développé dans ce chapitre (électrofilage et optimisation des performances), nous avons pu fabriquer des tissus conducteurs (R_{\square} environ $25k\Omega$) en déposant les nanofibres sur du tissu de salle blanche. Les réseaux de nanofibres se déposent particulièrement bien sur ce substrat comme l'illustre la figure III-34 suivante.

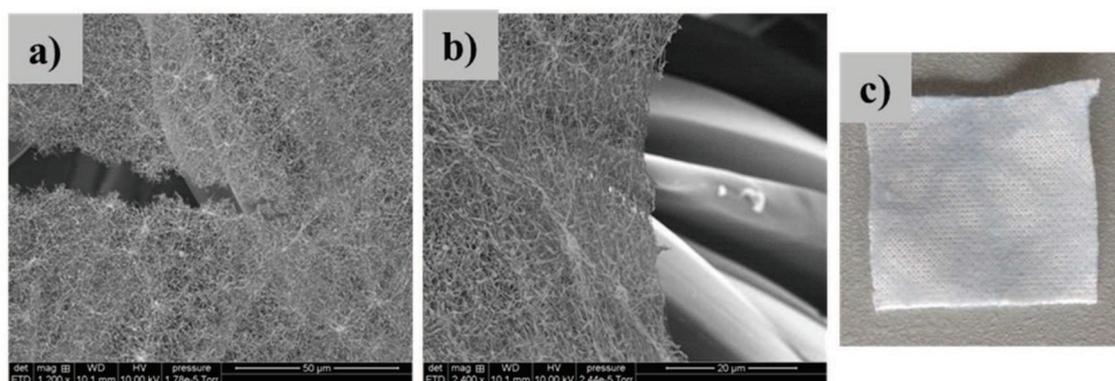


Figure III - 34 : a), b) Clichés MEB de nanofibres de PEO/PEDOT:PSS déposées sur tissu

Les valeurs des résistances de surface de tels réseaux sont parfaitement en adéquation avec un marché applicatif des tissus antistatiques pour l’emballage électronique par exemple, la R_{\square} de tels matériaux commerciaux étant comprise entre 10^3 et $10^6 \Omega^{26}$. Les nanofibres présentent l’avantage d’être facile à mettre en œuvre par une méthode low-cost sans se préoccuper du substrat à utiliser.

3. Membranes auto-supportées

Dans l’optique de l’utilisation comme système nomade, il peut être utile de s’affranchir de l’utilisation de substrats pour obtenir des réseaux conducteurs auto-supportés. On imagine assez aisément le potentiel applicatif de tels matériaux dans les marchés de la téléphonie portable ou de l’informatique...

Dans le cadre de nos travaux, les propriétés mécaniques des nanofibres permettent de donner une tenue au réseau formé mais l’accroche avec le substrat est assez importante. Une étape de dépôt d’un polymère fluoré (Fluoropel) par spin-coating, à la surface d’un substrat de verre permet de rendre la surface anti-adhésive. Après électrofilage de la solution de PEO/PEDOT:PSS dans les conditions détaillées auparavant, il est possible de peler le réseau de la surface de l’échantillon sans abîmer les nanofibres et obtenir un réseau auto-supporté de nanofibres comme l’illustre la figure suivante. De tels réseaux possèdent des résistances carrées assez élevées ($R_{\square} \approx 50k\Omega$) mais mettent bien en évidence l’apport de la technique d’électrofilage dans la préparation de nanomatériaux 1D conducteurs.



Figure III - 35 : Photo d'une membrane conductrice autosupportée fabriquée par électrofilage

D) CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié la fabrication de nanofibres 100% polymériques à base de PEDOT:PSS par la technique d'électrofilage. Nous avons tout d'abord étudié les propriétés rhéologiques des solutions de mélange de PEDOT:PSS et de différents copolymères afin d'aboutir à des solutions stables et dont les modules visqueux et élastiques permettent le bon déroulement du procédé de filage.

Par la suite, les différents paramètres expérimentaux et environnementaux liés à l'électrospinning ont été examinés. Nous avons pu fabriquer des réseaux homogènes à base de PVA et de PEO. Les premiers résultats de conduction étant très favorables aux solutions utilisant le PEO, dûes à une concentration en polymère conducteur plus importante, nous avons orienté l'étude vers ce polymère support. Une étude plus poussée des paramètres environnementaux a permis de mettre en évidence un phénomène d'instabilité Rayleigh-Plateau à forte humidité. Le contrôle de ce paramètre nous a permis de passer de fibres perlées et inhomogènes à des fibres parfaitement rectilignes et très reproductibles.

Les propriétés optoélectroniques de ces réseaux ont été caractérisées et nous avons pu démontrer la fabrication de réseaux avec une transparence totale de plus de 85% pour une résistance surfacique de 2000Ω , après l'étude du dopage des filaments par des solvants, ce qui est inédit pour des nanofibres électrofilées à base de PEDOT:PSS.

Des électrodes sur différents types de substrats à motifs ont été fabriquées. Nos travaux démontrent un maintien de la conductivité des électrodes au travers d'obstacles de dimension très supérieures à celle des fibres. A teneur similaire en PEDOT:PSS, les électrodes filées présentent une conductivité 100 fois supérieures aux films minces de polymère conducteur sur ce type de substrats. Cela est un résultat majeur, car il démontre 2 avantages majeurs propres à notre technique : la conformabilité et le bas-coût. Enfin, des domaines d'applications ont été envisagés via la fabrication d'électrodes filées pour des tissus antistatiques ou des membranes conductrices auto-supportées.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3 :

1. Huang, Y.-C. *et al.* Electrospinning of magnesium-ion linked binder-less PEDOT:PSS nanofibers for sensing organic gases. *Sens. Actuators B Chem.* **216**, 603–607 (2015).
2. Choi, J., Lee, J., Choi, J., Jung, D. & Shim, S. E. Electrospun PEDOT:PSS/PVP nanofibers as the chemiresistor in chemical vapour sensing. *Synth. Met.* **160**, 1415–1421 (2010).
3. Liu, N. *et al.* Electrospun PEDOT:PSS-PVA nanofiber based ultrahigh-strain sensors with controllable electrical conductivity. *J Mater Chem* **21**, 18962–18966 (2011).
4. Park, W.-I., Kang, M., Kim, H.-S. & Jin, H.-J. Electrospinning of Poly(ethylene oxide) with Bacterial Cellulose Whiskers. *Macromol. Symp.* **249–250**, 289–294 (2007).
5. Wan, Y.-Q., He, J.-H., Yu, J.-Y. & Wu, Y. Electrospinning of high-molecule PEO solution. *J. Appl. Polym. Sci.* **103**, 3840–3843 (2007).
6. Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J. D., Hirvonen, J. K. & Tan, N. C. B. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer* **42**, 8163–8170 (2001).
7. Subramanian, C., Giotto, M., Weiss, R. A. & Shaw, M. T. Chemical Cross-Linking of Highly Sulfonated Polystyrene Electrospun Fibers. *Macromolecules* **45**, 3104–3111 (2012).
8. Kara, M. O. P. & Frey, M. W. Effects of solvents on the morphology and conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) nanofibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, 40305 (2014).
9. Schrote, K. & Frey, M. W. Effect of irradiation on poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) nanofiber conductivity. *Polymer* **54**, 737–742 (2013).
10. Lin, M., Don, T., Chang, F., Huang, S. & Chiu, W. Preparation and properties of thermoresponsive and conductive composite fibers with core-sheath structure. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **54**, 1299–1307 (2016).
11. K. K. Khanum, S. Hegde & P. C. Ramamurthy. Fabrication of free-standing PEDOT:PSS nanofiber mats using electrospinning. in *Emerging Electronics (ICEE), 2014 IEEE 2nd International Conference on* 1–4 (2014). doi:10.1109/ICEmElec.2014.7151196
12. De Vrieze, S. *et al.* The effect of temperature and humidity on electrospinning. *J. Mater. Sci.* **44**, 1357–1362 (2009).
13. Casper, C. L., Stephens, J. S., Tassi, N. G., Chase, D. B. & Rabolt, J. F. Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process. *Macromolecules* **37**, 573–578 (2004).

14. Tripatanasuwan, S., Zhong, Z. & Reneker, D. H. Effect of evaporation and solidification of the charged jet in electrospinning of poly(ethylene oxide) aqueous solution. *Polymer* **48**, 5742–5746 (2007).
15. Zuo, W. *et al.* Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning. *Polym. Eng. Sci.* **45**, 704–709 (2005).
16. Jönsson, S. K. M. *et al.* The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–polystyrenesulfonic acid (PEDOT–PSS) films. *Synth. Met.* **139**, 1–10 (2003).
17. Kim, J. Y., Jung, J. H., Lee, D. E. & Joo, J. Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents. *Synth. Met.* **126**, 311–316 (2002).
18. Alemu, D., Wei, H.-Y., Ho, K.-C. & Chu, C.-W. Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells. *Energy Env. Sci* **5**, 9662–9671 (2012).
19. Xia, Y., Sun, K. & Ouyang, J. Solution-Processed Metallic Conducting Polymer Films as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices. *Adv. Mater.* **24**, 2436–2440 (2012).
20. Scott, J. C., Pfluger, P., Krounbi, M. T. & Street, G. B. Electron-spin-resonance studies of pyrrole polymers: Evidence for bipolarons. *Phys Rev B* **28**, 2140–2145 (1983).
21. Ouyang, J. *et al.* On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. *Polymer* **45**, 8443–8450 (2004).
22. Crispin, X. *et al.* Conductivity, morphology, interfacial chemistry, and stability of poly(3,4-ethylene dioxythiophene)–poly(styrene sulfonate): A photoelectron spectroscopy study. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **41**, 2561–2583 (2003).
23. Menampambath, M. M. *et al.* Silver nanowires decorated with silver nanoparticles for low-haze flexible transparent conductive films. *Sci. Rep.* **5**, 16371 (2015).
24. Kumar, A. B. V. K., Bae, C. wan, Piao, L. & Kim, S.-H. Silver nanowire based flexible electrodes with improved properties: High conductivity, transparency, adhesion and low haze. *Mater. Res. Bull.* **48**, 2944–2949 (2013).
25. Araki, T. *et al.* Low haze transparent electrodes and highly conducting air dried films with ultra-long silver nanowires synthesized by one-step polyol method. *Nano Res.* **7**, 236–245 (2014).
26. Belgium’s A Static Science. *Distribution de Produits antistatiques* (2016). Available at: <http://www.esdproducts.eu/fr/>.

CHAPITRE 4 : FIBRES COMPOSITES NANOFILS D'ARGENT - POLYMERE

L'objectif de cette partie de mon travail est de parvenir à fabriquer des nanofibres composites par une technique rapide et à bas coût. Les différents résultats obtenus concernant premièrement la synthèse des nanofils, puis leur intégration dans des fibres composites par différentes voies seront principalement développés.

A) SYNTHESE DES DIFFERENTS NANOFILS

La maîtrise de la géométrie des nanofils est cruciale pour leur utilisation en tant que matériau transparent conducteur. Contrairement à ce que l'on pourrait imaginer, des nanofils très fins ne vont pas forcément être la meilleure alternative possible. En effet, si l'on imagine aisément que ce genre de nanofils permettraient une transparence plus importante, il serait cependant nécessaire d'en utiliser plus pour une même quantité de matière (et donc une même conductivité), en première approximation. A titre d'exemple, des fils fins ont pour conséquence de diminuer la diffusion mais possèdent une quantité de matière plus faible donc une conductivité plus faible. Dans le cas contraire, les fils épais entraînent une augmentation de la quantité de lumière diffuse, mais un fil opaque large occupe moins de surface qu'une multitude de fils fins de même volume total.

Le modèle développé dans la partie précédente permettant de rendre compte de la relation entre R_{\square} et %T pour des nanofibres peut aussi être appliqué au nanofils dans la mesure où leur géométrie est relativement proche (diamètre très largement inférieur à la longueur) :

$$R_{\square} = \frac{2 \times \rho}{\pi \times r \times (1 - \%T)}$$

Dans ce cas-là, ρ est la conductivité massique du métal et r le rayon du nanofil. Ainsi R_{\square} évolue inversement proportionnellement au rayon des fils comme l'illustre l'image suivante.

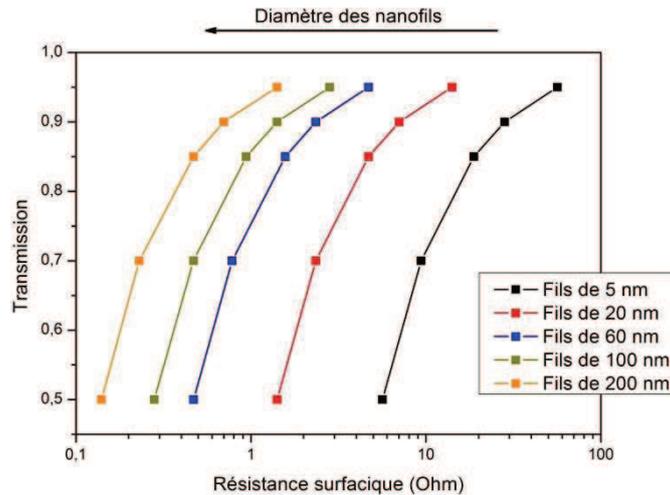


Figure IV - 1 : Evolution de R_s en fonction de T pour des nanofils d'or de diamètre croissant

Il est donc assez important de maîtriser la géométrie de tels nanofils car les performances électroniques et optiques des réseaux ainsi fabriqués en découlent.

1) NANOFILS D'OR

Comme évoqué dans le premier chapitre de ce manuscrit, la littérature concernant la synthèse de nanofils d'or reporte deux grandes familles de synthèses : la voie organique et la voie aqueuse. Dans cette première partie seront développés les différents tests et optimisation des paramètres de synthèse des nanofils d'or. L'objectif de cette partie est d'obtenir des fils avec un facteur d'aspect important (supérieur à 150) et homogènes et d'éviter au maximum la fabrication de nano-objets de faible rapport d'aspect qui augmentent fortement l'absorption due à la résonance de plasmon de surface sans contribuer significativement à la conduction électrique.

a) Voie aqueuse

La fabrication de nanofils d'or par voie aqueuse développée par Murphy est une synthèse multi-étapes de croissance. La première étape consiste à la fabrication de nanoparticules d'or, qui par rajout successifs dans différentes solutions de croissance vont aboutir à des nanofils. Le processus de synthèse est détaillé dans la partie expérimentale précédente. Les nanoparticules sont synthétisées par réduction de l'or (sous la forme HAuCl_4) par l'action de NaBH_4 en présence de citrate. Les nanoparticules ainsi synthétisées sont assez homogènes en taille, reproductibles dans les mêmes proportions, et possèdent des diamètres compris entre 5 et 10 nanomètres comme on peut le voir sur les images de microscopie suivantes.

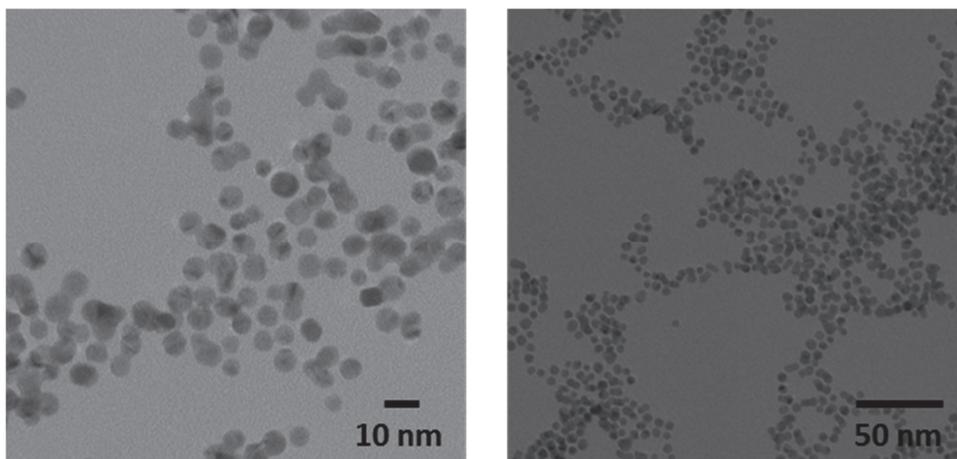


Figure IV - 2 : Clichés TEM de nanoparticules d'or servant de germes à la synthèse des fils

Ces particules sont ajoutées successivement à des solutions de croissance composées de tensioactif cationique (CTAB) en large excès qui va permettre de contrôler l'allongement des fils et de maintenir une stabilité colloïdale dans la solution. On y retrouve aussi des sels d'or qui vont aller réagir en surface des nanoparticules et participer à la fabrication du fil. Cette réduction des sels d'or en surface des particules est assurée par la présence d'acide ascorbique tout au long du procédé. En termes de résultats, la spectroscopie UV-Visible nous permet de mettre en évidence l'allongement des particules vers un objet 1D du fait du déplacement de la longueur d'onde λ_{\max} du maximum d'absorption correspondant à la résonance de plasmon de surface. On peut observer un déplacement de 435 vers 520nm du maximum d'absorption. Le nanofil étant un objet non-sphérique, il possède un mode transverse (situé vers 550nm) et un mode longitudinal (en général dans l'infra-rouge, dépendant de la longueur du fil).

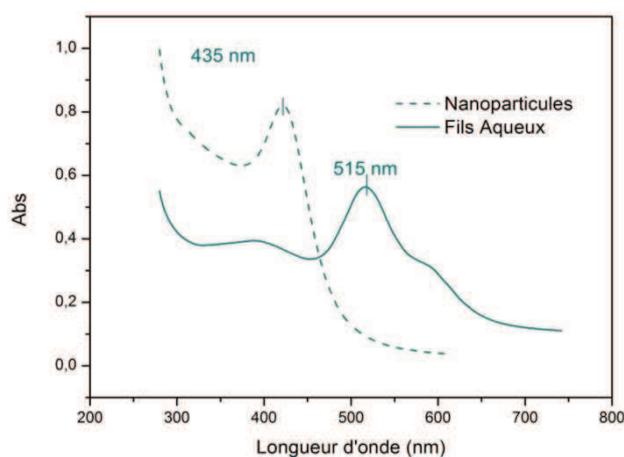


Figure IV - 3 : Spectre UV de nanoparticules d'or et de nanofils en voie aqueuse

D'un point de vue morphologique, les nanofils sont caractérisés par microscopie à transmission (TEM). D'après les clichés de microscopie la présence de nanofils d'or d'une vingtaine de nanomètres possédant des longueurs proches du micron peut être confirmée.

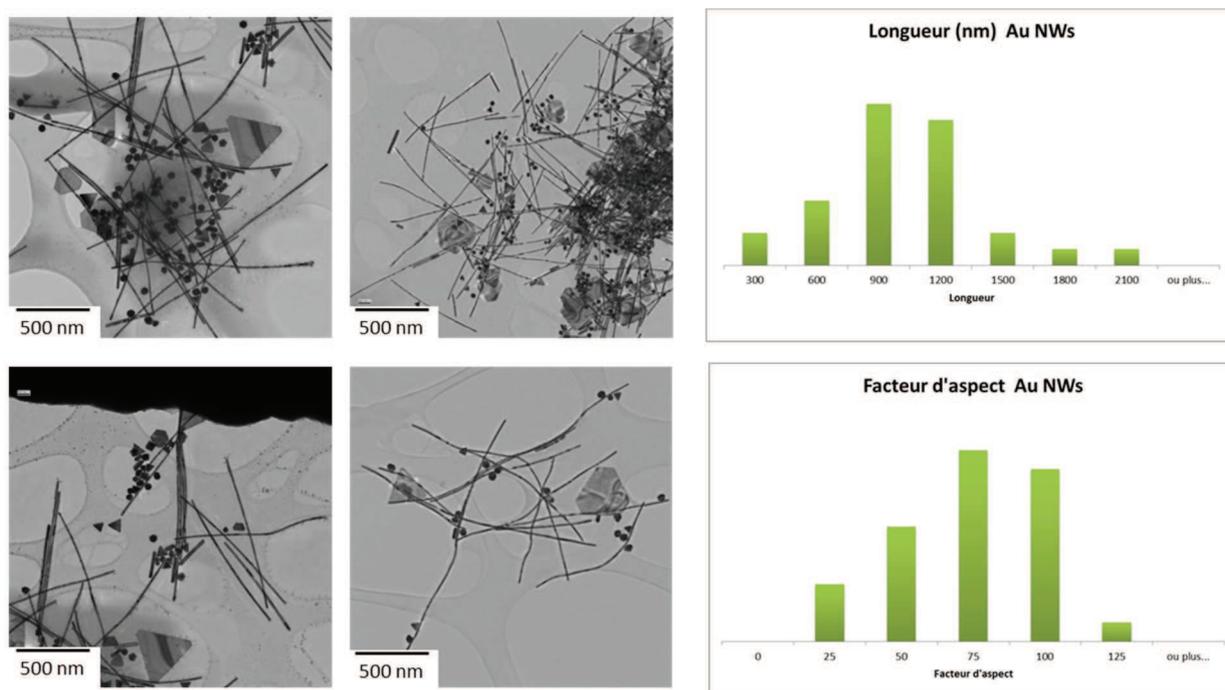


Figure IV - 4 : Clichés TEM d'une synthèse de nanofils d'or typique, distribution taille et facteur d'aspect des nanofils synthétisés

Cette synthèse possède l'avantage d'être très reproductible en termes de dimension de fils obtenus et d'homogénéité. Cependant le facteur d'aspect est un peu faible par rapport à l'objectif de base et l'on note en majorité l'obtention de sous-produits de géométrie variable (grosses particules > 50nm, triangles, bâtonnets) qui ne seront pas utiles *à posteriori*. Pour résoudre ce problème tout en restant homogène, le procédé a été adapté en diluant le dernier ajout (en ajoutant beaucoup moins de nanoparticules germinées). Ainsi, la diminution des sites de germination devrait induire une augmentation de la longueur de fils puisque la réduction des sels d'or aura lieu sur un nombre plus faible de sites et donc sur une plus grande longueur.

3ème étape

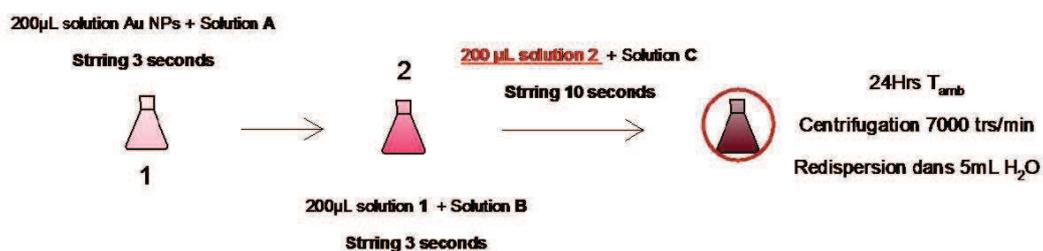


Figure IV - 5: Modification du procédé de synthèse des nanofils d'or

Les figures suivantes illustrent les fils obtenus dans les conditions expérimentales présentées précédemment. L'étude du facteur d'aspect et du diamètre des fils nous démontre que la diminution de la quantité de germes permet de maintenir un diamètre fixe (inférieur à 20nm) mais de multiplier par près de 2 la longueur des fils et atteindre près de 2µm. Différents facteurs de dilution ont été étudiés et une dilution par 10 nous a donné des résultats optimaux.

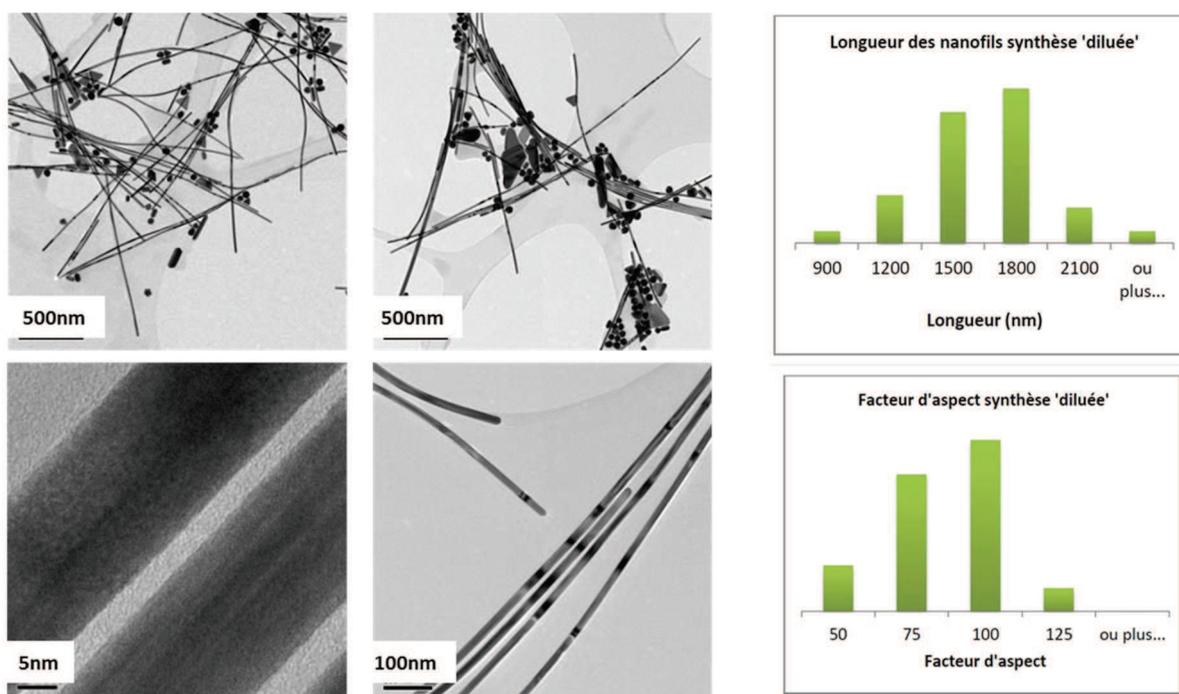


Figure IV - 6 : Clichés TEM d'une synthèse de nanofils d'or diluée, distribution taille et facteur d'aspect des nanofils synthétisés

Ces échantillons présentent les meilleures dimensions obtenues au cours de tous les différents essais de modifications des facteurs d'aspect par dilution. La valeur obtenue est intéressante mais une étape de séparation des nano-produits semble inévitable pour une post-utilisation. La littérature reporte différentes techniques permettant de séparer les fils/particules et autres sous structures métalliques. On peut notamment citer la filtration classique, la

filtration tangentielle, l'électrophorèse capillaire, l'HPLC ou la centrifugation¹⁻³. Dans le cadre de nos travaux sur les fils d'or en voie aqueuse, nous nous sommes attardés sur la centrifugation, la filtration sur filtre en nylon et par décantation. Cependant aucune de ces techniques ne nous a permis d'obtenir des nanofils suffisamment purs même après plusieurs cycles de centrifugation ou plusieurs semaines de décantation.

De plus, la trop faible concentration des nanofils en solution rend leur utilisation délicate. En effet, dans le cadre de notre application, il est nécessaire d'obtenir une quantité de fils d'or suffisamment importante afin de permettre le contact entre eux et atteindre la percolation. Or, la concentration massique en or dans de telles synthèses est de l'ordre de $4 \times 10^{-3} \text{g.L}^{-1}$. Cela nécessiterait l'utilisation de volumes de synthèses très importants, ce qui n'est pas compatible avec une application bas coût...

b) Voie organique

D'après la bibliographie, la synthèse en voie organique développée par le groupe de Sun permet l'obtention de nanofils de diamètres assez fin, mais en concentration et en quantité bien supérieure à la voie aqueuse⁴. En effet, dans le cadre d'une synthèse typique, 200mg de sels d'or sont dissous dans 20mL de solvant pour aboutir à une solution à 10g.L^{-1} en sels d'or ce qui est 2500 fois plus que la synthèse aqueuse. Dans ce type de procédé, le composant clé est l'oleylamine (OAm) qui joue le rôle de solvant, mais aussi de tensioactif permettant de garantir une bonne stabilité colloïdale. Dans le cas de nos synthèses, nous l'utilisation du couple Oleylamine/Acide Oléique a été choisie car elle présuppose la formation de nanostructures monocristallines⁵. La procédure typique a lieu à 80°C sans agitation. Elle permet d'obtenir des fils relativement fins (moins de 10nm), le diamètre étant gouverné par le ratio OA/OAm, il a été démontré que la diminution d'acide oléique permet l'obtention de nanofils encore plus fins.

Comme il a été démontré à la figure 1, il peut être intéressant de réussir à fabriquer des fils avec un diamètre un peu plus important pour améliorer les performances optoélectroniques de ces fils. Différents paramètres de synthèses peuvent influencer la morphologie des nanofils obtenus et le facteur d'aspect moyen dans la littérature est très intéressant dû aux faibles diamètres des fils obtenus par ce type de synthèse. Nous nous sommes attachés à étudier différents paramètres expérimentaux régissant la croissance des nanofils afin d'obtenir de manière reproductible et concentrée des nanofils d'or.

Nous avons premièrement étudié l'évolution de la morphologie des fils en fonction du rapport volumique OA/OAm, l'objectif étant de fabriquer des nanofils avec un diamètre supérieur en diminuant la proportion d'oleyamine. Le rapport de base utilisé dans la littérature est de 50:50⁴.

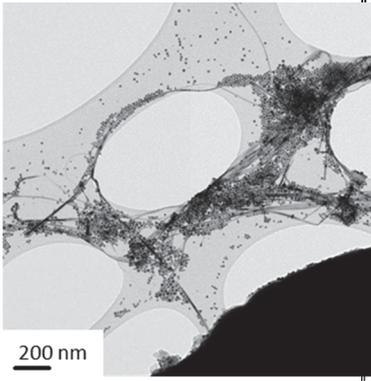
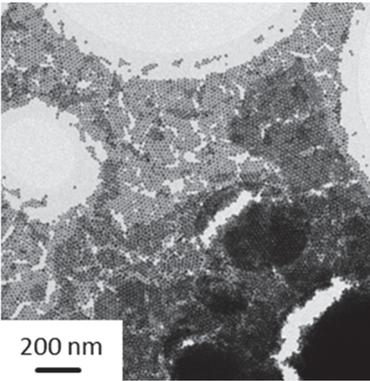
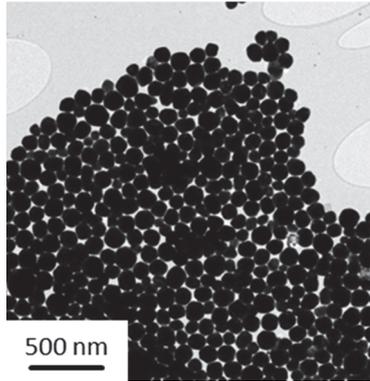
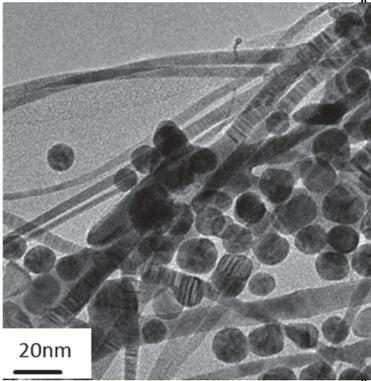
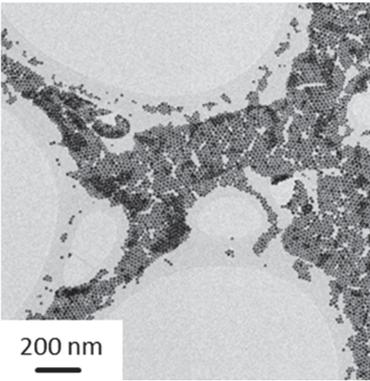
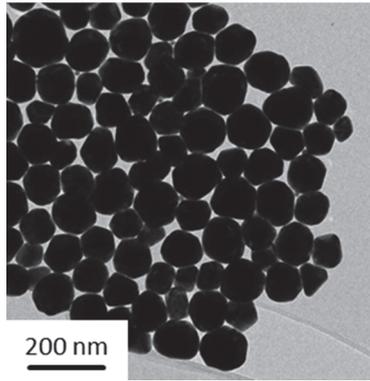
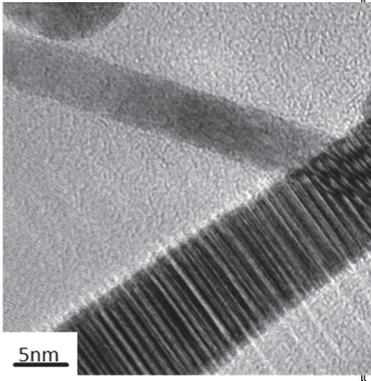
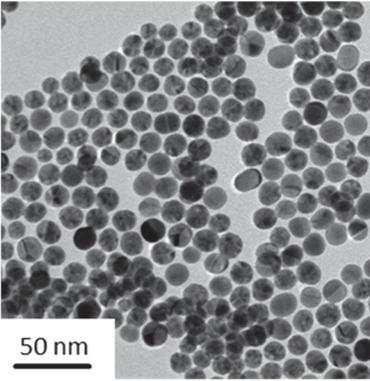
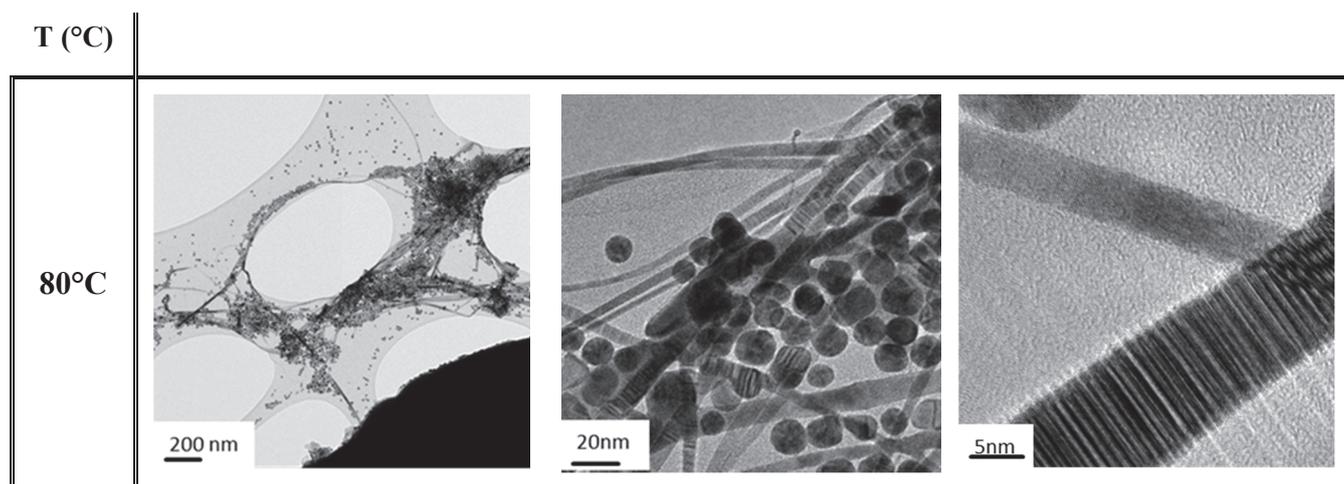
Ratio OA/OAm	50:50	60:40	70:30
			
			
			
Forme	Mélange de nano-objets $\Phi_{\text{fils}}=8\text{nm}$, $l_{\text{fils}}=1\mu\text{m}$	NPs monodisperses $\Phi = 17\text{nm}$	Nano-objets irréguliers $75\text{nm} < \Phi < 125\text{nm}$

Tableau IV - 1 : Evolution de la morphologie des synthèses de nanofils en fonction du ratio OA/OAm à 80°C

Le ratio OA/OAm semble bien gouverner la croissance des nanofils. En effet, dans un ratio optimisé 50/50, on observe un mélange classique de sous-produits avec une minorité de longs fils de diamètre inférieur à 10nm. L'augmentation du ratio OA/OAm ne permet pas de maintenir cette nanostructuration puisque l'on obtient des nanoparticules très homogènes puis des structures plus aléatoires pour un ratio plus important. L'hypothèse que l'on peut formuler est que ce résultat est dû à l'effet stabilisant apporté par le ligand oleylamine, qui ne permet plus de maintenir la stabilité des fils en solution. En effet, le mécanisme de croissance 1D des nanofils proposé par Kura *et al*⁶ est limité par le fait que l'oleylamine n'est plus en quantité suffisante pour permettre à l'édifice de garder sa structure. Ainsi, la quantité d'oleylamine en solution est un paramètre critique dans la fabrication des nanofils d'or. Le ratio 50/50 a donc été utilisé pour toutes les synthèses suivantes. Les essais entrepris à ratio inférieur en OA nous ont donné des nanoparticules disperses.

La température peut également jouer un rôle prépondérant dans l'obtention de nanofils d'or de deux façons distinctes. Premièrement, du point de vue thermodynamique, une diminution de la température amène à une diminution de l'agitation thermique des molécules qui peut permettre des croissances plus localisées. Cependant, un aspect cinétique doit être pris en compte, où la température peut aussi jouer le rôle d'activateur de croissance des nanofils. Ainsi, une température plus élevée favorisera l'apparition de nanofils plus rapidement mais peut potentiellement tendre à diminuer le rapport d'aspect.



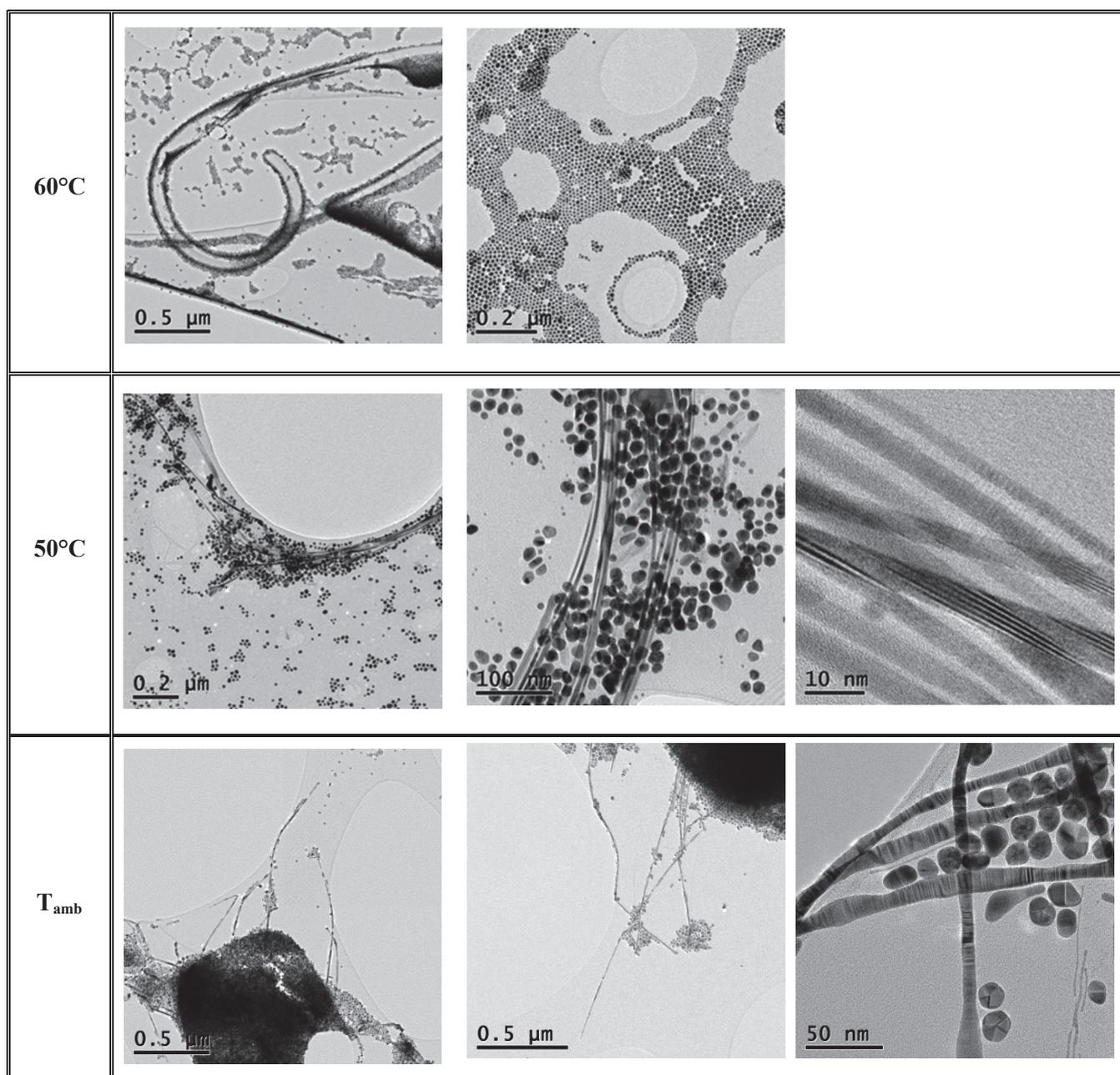


Tableau IV - 2 : Evolution de la morphologie des synthèses de nanofils en fonction de la température (ratio 50/50)

D'un point de vue cinétique, il a été aperçu un changement de couleur des solutions, de jaune clair initialement à un rouge foncé au final. Ce changement de couleur est d'autant plus rapide que la température est élevée, ce qui confirme le mécanisme d'activation thermique proposé. En effet, l'apparition de la coloration pourpre de la solution est caractéristique, comme illustré par les spectres UV présentés précédemment, de la formation de nanomatériaux unidimensionnels. Ainsi, à température élevée, l'accélération du changement de couleur est un signe de la formation rapide de nanofils ou batonnets. D'un point de vue morphologique, à 60°C on observe l'obtention de NPs plutôt mono disperses de 12 nm de diamètre sans nanofils. Ceci est surprenant et traduit malheureusement la difficulté

de reproduire la synthèse de nano-objets en solution. En effet, malgré des ratios et des températures identiques entre différents essais, les résultats obtenus ne sont pas très reproductibles et ne permettent pas d'obtenir des nanofils avec des dimensions similaires. En abaissant la température, on observe la formation de fils de 5 et 12 nm de diamètre moyen avec un facteur d'aspect de 200 et 100 à 50°C et T_{amb} respectivement. La morphologie des fils devient également très irrégulière en abaissant la température. Il est reporté⁶ que l'abaissement de la température rend le mécanisme de diffusion thermique atomique moins efficace, ce qui induit une construction des nanofils plus délicate comme l'illustre l'image suivante.

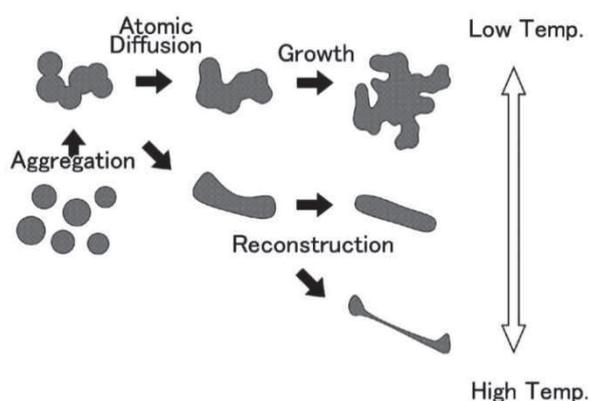


Figure IV - 7 : Impact de la température sur la construction des nanofils d'or⁶

La totalité des protocoles expérimentaux de synthèse en voie organique n'étudient que des ajouts uniques de sels d'or au cours de la synthèse. Or, il est courant de voir dans des synthèses d'autres fils métalliques des ajouts fractionnés ou continus de sels. Le tableau suivant présente l'évolution de la morphologie des fils après plusieurs ajouts successifs de sels d'or au milieu de synthèse à 80°C et 50°C.

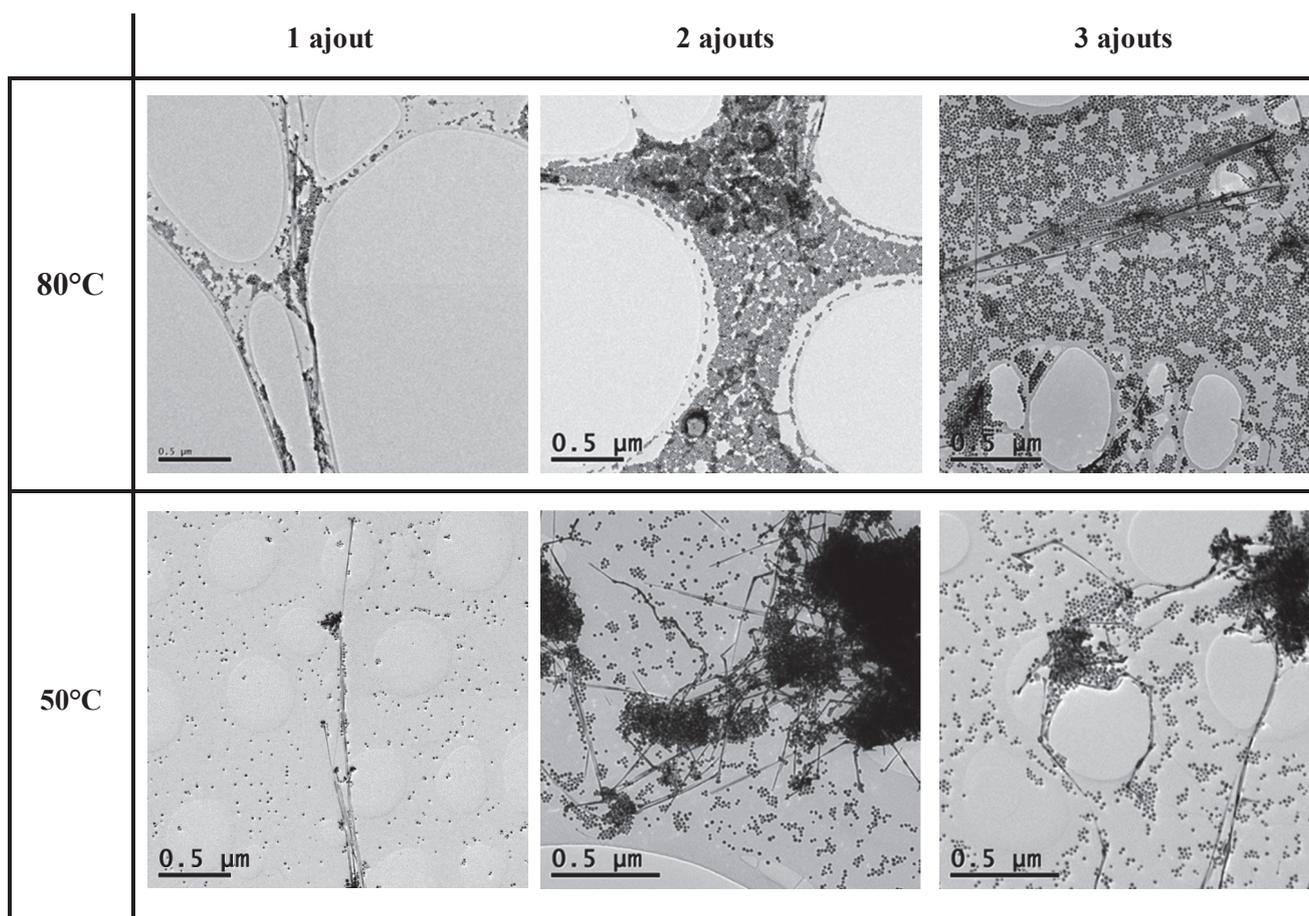


Tableau IV - 3 : Evolution de la morphologie des synthèses de nanofils en fonction du nombre d'ajout à différentes températures (ratio 50/50)

Il semble assez délicat de tirer une tendance claire de l'impact du nombre d'ajouts sur la morphologie finale des fils. L'augmentation du nombre d'ajouts permet d'augmenter le diamètre des fils (de 8 à 13 nm à 80°C, de 9 à 13 nm à 50°C) ce qui entraîne une légère augmentation du facteur d'aspect (valeur finale = 100 dans les deux cas). Ce paramètre ne semble cependant pas prépondérant dans l'obtention de fils en quantité beaucoup plus importante, le ratio fils/particules étant assez faible.

Des essais de catalyse au métal noble (Ag, Pt) ont aussi été étudiés. Le trifluoroacétate d'argent (CF_3COOAg) et l'acide chloroplatinique ont été ajoutées en quantité catalytique (moins de 5% en rapport Ag/Au ou Pt/Au). Ils servent en général de germe à la synthèse et permettent de construire les fils à leur base. C'est un procédé très développé dans les synthèses de nanofils par voie aqueuse⁷⁻⁹.

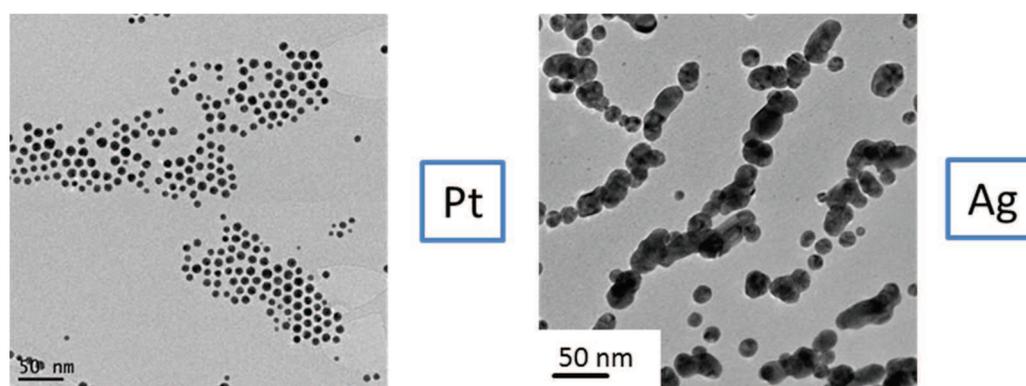


Figure IV - 8 : Clichés TEM de synthèses de fils d'or catalysés à l'argent et au platine

En voie organique, il apparaît clair que l'ajout de sels de métal noble n'apporte rien à la construction des nanofils d'or. On obtient uniquement des particules à distribution bimodale. Différents autres essais ont été menés afin d'obtenir des solutions de nanofils d'or concentrées et en produit majoritaire (étude de l'agitation, variation des concentrations en sels d'or, fournisseur sels d'or). Chaque paramètre semble apporter sa propre réponse, mais avec peu de reproductibilité d'une synthèse à l'autre. La qualité des produits chimiques intervient également dans la variabilité de la synthèse. De plus, en dépit d'un facteur d'aspect intéressant et la forte concentration des nanofils en solution, la présence de sous-objets nanométriques en trop grande quantité s'avère être une nouvelle fois un frein important au développement des fils d'or.

Ainsi, ces différents verrous expliquent pourquoi la littérature concernant la synthèse des fils d'or pour leurs performances optoélectroniques reste abondamment moins fournie que celles des fils d'argent ou de cuivre par exemple.

2) NANOFILS D'ARGENT

Toutes les synthèses de nanofils d'argent au cours de cette thèse ont été réalisées au sein du CEA en suivant un procédé développé au cours des dernières années et amélioré au cours de la thèse de Céline Mayousse¹⁰. Cette partie s'attachera uniquement à illustrer les étapes principales conduisant à l'obtention de solution hautement concentrées en nanofils d'argent.

Contrairement à la synthèse des nanofils d'or, le développement des fils d'argent est lié à la facilité de mise en œuvre et l'obtention de concentration élevées de nano-objets de manière très reproductible selon le procédé polyol¹¹⁻¹³. Cependant, le produit brut final obtenu reste un

mélange difficilement séparable de fils, cubes, particules ou bâtonnets comme l'illustre l'image suivante.

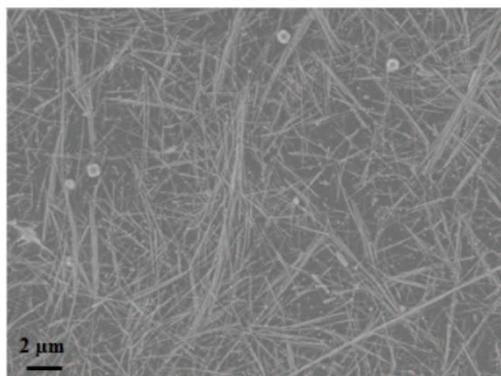


Figure IV - 9 : Cliché MEB de la solution de nanofils d'argent après synthèse¹⁰

De façon similaire à la synthèse des fils d'or, plusieurs techniques de purification peuvent être utilisées, mais dans notre cas, les nanofils sont séparés des autres objets par décantation¹⁴. Ce procédé original, permet dans un premier temps, dans un solvant relativement visqueux (Ethylène glycol) de séparer les différents composants. Les nanoparticules et fils de faible longueur restent en suspension alors que les fils longs et autres objets de grande dimension tapissent au fur et à mesure le fond du récipient. Ce procédé repose sur le fait que la vitesse de sédimentation dépend fortement de la taille des objets, la viscosité du solvant permet-elle d'augmenter le contraste de sédimentation (dans un solvant très fluide toutes les particules se retrouveraient sédimentées sans qu'il soit possible de les différencier ou avec un faible rendement). Ils sont récupérés par la suite avec du Méthanol. Les résultats sont optimaux après deux jours de décantation et s'accompagnent d'un changement de couleur notable entre le surnageant et la solution décantée visible par spectroscopie UV-Visible. Les nanofils ainsi obtenus sont très concentrés (environ 4g.L^{-1}) dans une solution alcoolique de MeOH ou d'EtOH.

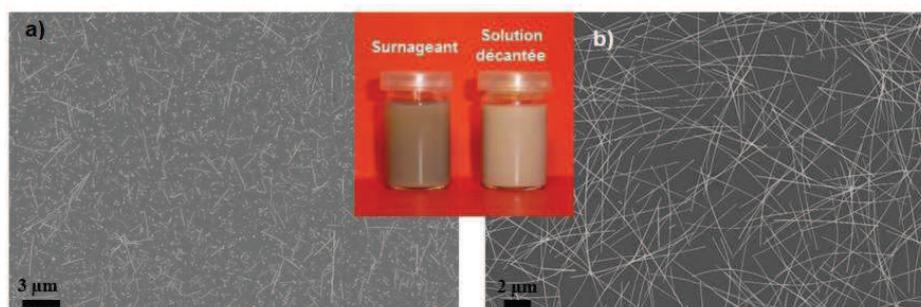


Figure IV - 10 : Clichés MEB: a) du surnageant, b) de la solution décantée¹⁴

B) STRATEGIES D'INTEGRATION DES NANOFILS

Les deux types de nanofils métalliques synthétisés dans la partie précédente sont alors mélangés avec des polymères afin d'obtenir des solutions aux propriétés viscoélastiques compatibles avec l'électrofilage. Deux types de montage vont être utilisés en fonction du type de fil. Les résultats concernant l'obtention de nanofibres composites polymère/nanofils sont détaillés dans la partie suivante.

Deux stratégies ont été imaginées dans cette partie. Premièrement, dans le cadre des nanofils d'or, les concentrations en fils étant très faibles, nous avons opté pour un filage en co-extrusion afin d'aboutir à des structures cœur-coquille. L'objectif est de réussir à insérer les nanofils au cœur de la gaine de polymère pour maximiser les probabilités de contact entre eux. Cette technique semble avantageuse car le cœur ne contenant pas de polymère, les fils ne seront donc pas dilués et malgré une concentration peu élevée on peut espérer atteindre la percolation. Par le biais de cette technique, nous espérons pouvoir concentrer au maximum les fils dans un espace de dimension réduite. ²

Dans le second cas, pour les fils d'argent, leur concentration importante nous permet de disperser un polymère filable directement au sein de la solution. Cependant, nous devons auparavant réussir à filer des fibres sans argent et vérifier par la suite si l'ajout des nanomatériaux impacte la qualité des filaments obtenus. D'après la littérature, il est inédit de travailler avec des nanomatériaux de si grande dimension au sein de solutions polymères pour l'électrofilage. L'étude Zhang *et al*¹⁵, reporte des résultats intéressants mais avec des bâtonnets d'or de facteur d'aspect inférieur à 5. Le maintien de la stabilité colloïdale va donc être la clé de la réussite de la dispersion des nanofils.

1) NANOFILS D'OR : ELECTROFILAGE PAR CO-EXTRUSION

Dans cette partie, nous avons décidé de travailler avec la solution de nanofils sans ajout de polymère, et une solution extérieure composée de PVP à 7wt% dans l'éthanol. L'objectif est de se servir de la viscosité de la solution de PVP pour tirer la solution centrale de nanofils dans le cône de filage et maintenir une structure core-shell. L'objectif final est d'obtenir une contraction de la coquille sur le cœur par évaporation très rapide du solvant central et ainsi concentrer les fils au sein de la gaine polymère.

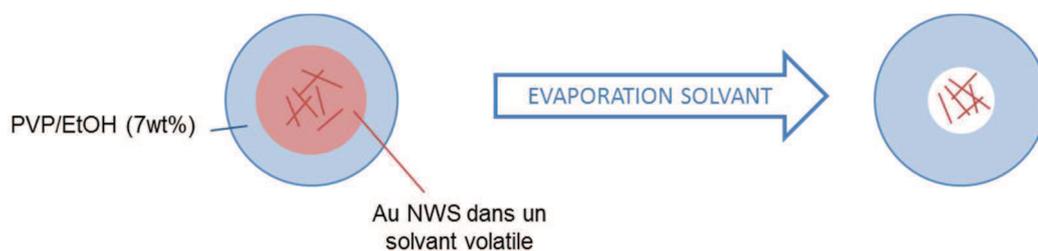


Figure IV - 11: Schéma de concentration des nanofils par électrofilage coaxial

D'un point de vue expérimental, la miscibilité des solutions internes et externes devra être étudiée avec attention car elle régit en partie l'aspect cœur-coquille final des nanostructures. Pour rappel, nous avons utilisé une aiguille de co-extrusion dont le schéma est donné ci-après.

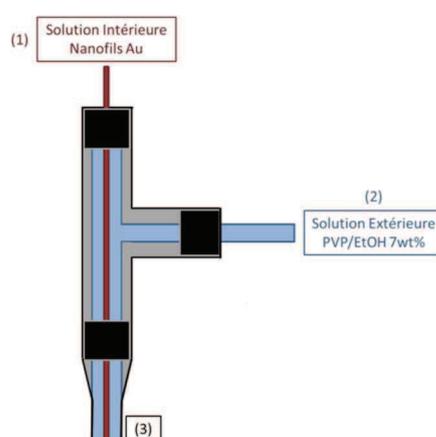


Figure IV - 12: Schéma de l'aiguille de filage par co-extrusion

a) Influence de la nature du solvant

Nous nous sommes particulièrement intéressés à deux solvants très volatils qui permettent des dispersions de nanofils d'or stables : le chloroforme et le cyclohexane.

	Polarité (μ)	Volatilité (P_{sat})	Constante diélectrique	Miscibilité EtOH	Solubilité PVP
Ethanol	1,66	5,8 kPa	24,3		Excellente
Chloroforme	1,15	21,2 kPa	4,81	Bonne	Bonne
Cyclohexane	0	12,7 kPa	2,02	Moyenne	Nulle

Tableau IV - 4 : Propriétés physico-chimiques des solvants utilisés pour le filage en co-extrusion

Ils possèdent des pressions de vapeur saturante élevées ce qui va rendre leur évaporation au cours du filage assez rapide. Le chloroforme solubilise très bien le PVP, contrairement au cyclohexane qui présente peu d'affinité avec ce polymère et qui est moyennement miscible avec l'éthanol. Ainsi, il sera intéressant d'étudier le comportement de ces 2 solutions.

1. Chloroforme

Avec le chloroforme, on parvient à obtenir un jet assez stable sur plusieurs minutes. On observe cependant par le biais de la caméra, un mélange des deux solutions et la formation d'une goutte de couleur pourpre uniforme. Cette coloration est apportée par l'absorption de plasmon de surface des nanofils d'or et met donc en avant la migration des nanofils dans la solution centrale. Afin de démontrer le mélange des 2 solutions, nous avons interverti la position des 2 liquides (interne et externe).

Dans les 2 cas, les nanofils d'or semblent se disperser dans la solution de polymère. Les filaments obtenus avec une distance de 10 cm, un voltage de 9,6kV et des débits de 0,3 et 0,6 mL/h (intérieur et extérieur respectivement) sont assez hétérogènes et ne présentent pas de structure cœur-coquille. On met cependant en avant un alignement des nano-objets dans la direction du filament sur des distances de plusieurs μm .

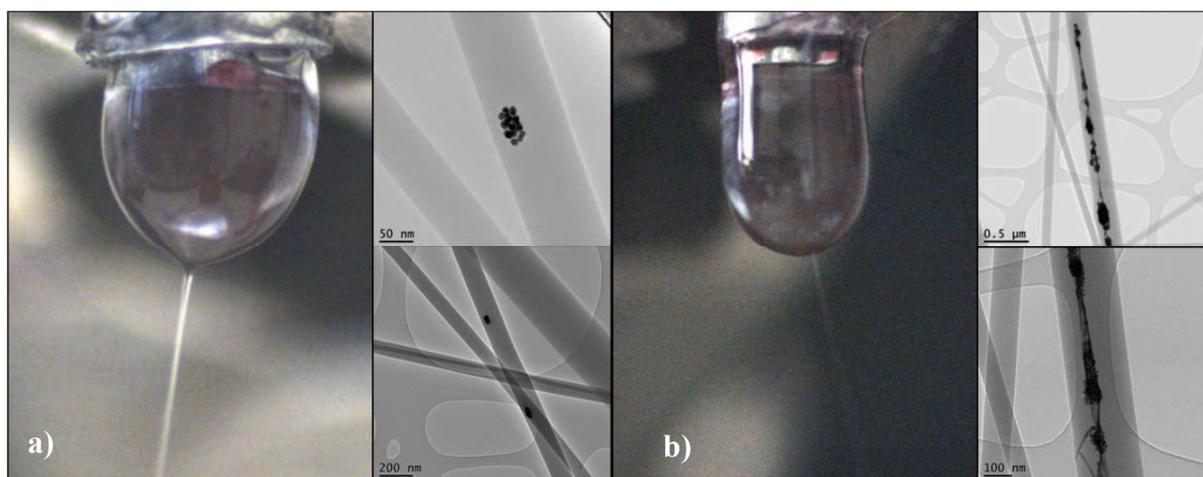


Figure IV - 13 : Photos des aiguilles durant la coextrusion AuNWs-PVP dans le chloroforme avec a) le PVP en solution intrérieure, b) le PVP en solution extérieure

Ces essais ont été accompagnés de changement dans les débits des deux solutions pour essayer d'obtenir une structure cœur-coquille mais leur mixtion au bout de l'aiguille annule totalement l'utilité du mécanisme de co-extrusion. L'objectif initial n'est donc pas vraiment atteint avec le chloroforme. Dans la littérature, l'utilisation de solutions semi-miscibles en

cœur et en coquille peut permettre de faciliter le filage^{16,17}, mais dans notre cas, la trop grande miscibilité des deux solutions induit une mauvaise morphologie finale. Plusieurs groupes ont aussi montré que lors de l'utilisation de solutions miscibles, aucune structure creuse ne peut être obtenue^{18,19}.

2. Cyclohexane

Comme l'illustre le tableau IV-4, les propriétés physico-chimiques du cyclohexane semblent être plus compatibles avec le maintien de la structure cœur-coquille. Pour parvenir à un échange de solvant, les nano-objets sont centrifugés à 5000rpm, le chloroforme est alors enlevé à la pipette et remplacé par un volume identique de cyclohexane. Ce cycle est répété 3 fois afin de s'assurer d'avoir enlevé les traces de chloroforme. Dans cette configuration, la solution de fils n'a été utilisée qu'en solution intérieure.

En utilisant cette configuration et en optimisant les paramètres de filage (distance 15cm, voltage 8,1kV, $d_{int}=0,6\text{mL/h}$, $d_{ext}=0,8\text{mL}$), les filaments ainsi obtenus possèdent une structure core-shell assez bien définie. En effet, on observe des nanofibres avec un diamètre interne inférieur à 300nm et un diamètre total de 630nm. Ce maintien de la structure n'est pas visible à la pointe du cône de Taylor mais confirmé par microscopie.

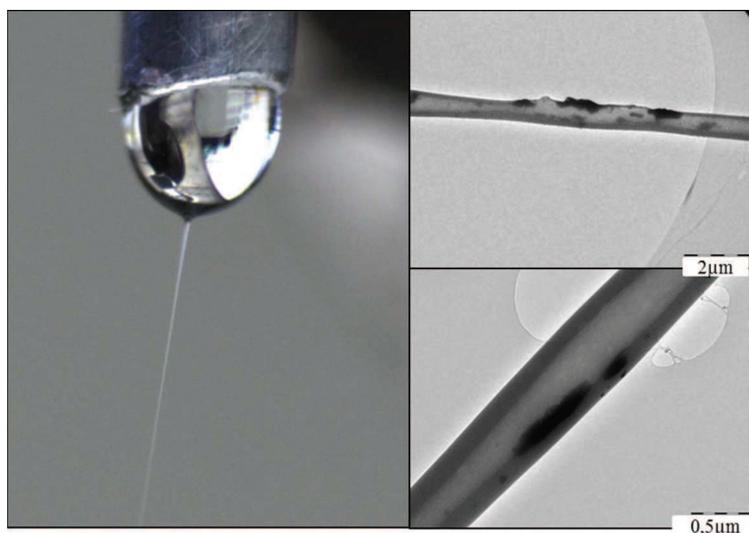


Figure IV - 14 : Photos de l'aiguille durant la coextrusion du mélange AuNWs-PVP dans le cyclohexane et clichés de microscopie en transmission de fibres coaxiales

Ce résultat est intéressant d'un point de vue morphologique et mécanistique car il permet d'appuyer la thèse que le filage est amélioré par des solutions semi-miscibles. Cependant, on note un diamètre interne assez important qui induit une faible concentration volumique de

nano-objets au cœur des fibres. Paradoxalement, les nanoparticules et fils se retrouvent sur les parois internes des fibres, ce qui ne les concentre pas vraiment au cœur des fibres. De plus, il apparaît évident que la concentration linéique est relativement faible et ne permet pas une percolation globale de l'échantillon.

b) Diminution du diamètre interne

La maîtrise du diamètre interne est donc le paramètre de choix à étudier pour obtenir une percolation entre les différents nano-objets. De nombreux essais ont été effectués avec pour objectif l'obtention de diamètres centraux inférieurs à 100nm. Nous nous sommes attachés à étudier l'importance des débits des phases intérieures et extérieures. Le débit total a été maintenu fixe à 1,4mL/h. Trois cas de figure sont à considérer.

- *Débit intérieur < débit extérieur :*

Il s'agit du cas proposé précédemment. Il a été vérifié pour d'autres couples de débits que lorsque la valeur du débit interne est bien inférieure (en moyenne 2fois inférieure), la structure core-shell parvient à être maintenue, ce qui est conforme aux résultats obtenus par Elahi *et al*²⁰. Cependant, dans le meilleur de nos cas, le diamètre interne final reste bien supérieur à la valeur désirée.

- *Débit intérieur proche du débit extérieur*

Avec des débits externes et internes proches (moins de 0,2mL/h d'écart), des cônes des Taylor sont maintenus beaucoup plus difficilement (15cm, 8,4kV). Certaines gouttes sont expulsées sous l'effet du champ puis le filage reprend. D'un point de vue morphologique, on obtient des structures ayant un diamètre proche du micron avec un cœur poreux et non pas complètement creux. Le diamètre des pores est distribué de manière très hétérogène, allant de centaines de nanomètres à plusieurs microns.

	Débit interne (mL/h)	Débit externe (mL/h)
a)	0,5	0,7
b)	0,55	0,65
c)	0,65	0,55
d)	0,7	0,5

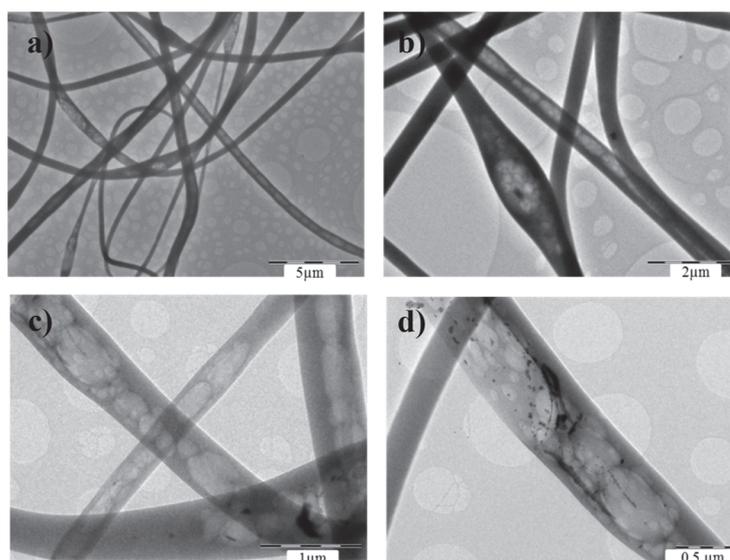


Figure IV - 15 : Tableau des différents débits étudiés, clichés TEM obtenus pour les échantillons correspondants

Ces résultats permettent d'étayer nos hypothèses concernant le processus de fabrication de fibres cœur-coquille. Un débit trop élevé de la solution interne entraîne l'augmentation du volume de la partie centrale dans le cône de Taylor et induit un déséquilibre de ce dernier. Ce phénomène se caractérise par l'obtention de cœurs à géométrie très hétérogène. Les résultats obtenus les groupes de Rutledge ou Loscertales vont également dans ce sens^{16,17,21}.

- *Débit intérieur >> débit extérieur*

Dans ce cas de figure, nous avons travaillé avec des débits intérieurs entre 2 et 3 fois supérieurs au débit externe. Le cône de Taylor devient extrêmement difficile à stabiliser puisque la solution de polymère devient minoritaire et les propriétés rhéologiques de la solution ne sont plus adaptées au filage. Il est cependant possible de réussir à obtenir quelques fibres sur la cible en maintenant un voltage un peu moins élevé (<8kV, distance 15cm). Les fibres obtenues ne possèdent plus de structure cœur-coquille car la quantité de solution extérieure n'est plus suffisante pour confiner le cœur et maintenir l'édifice. Ce cas de figure est sensiblement celui qui permet le moins de synthétiser la structure cœur-coquille désirée.

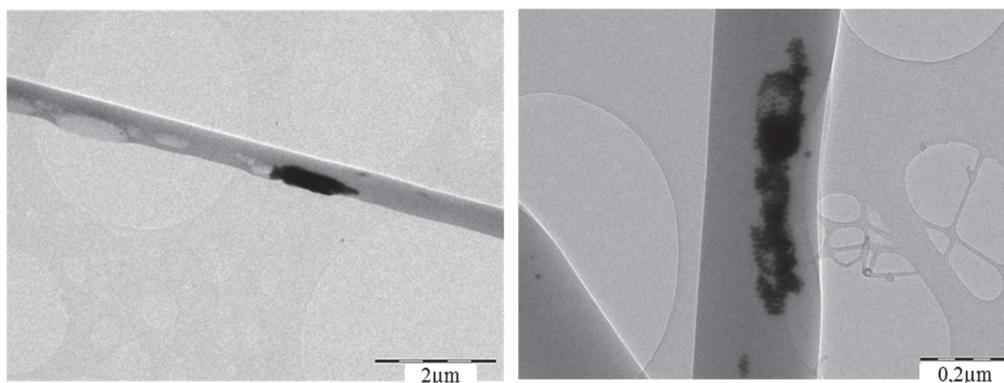


Figure IV - 16: Clichés TEM de nanofibres obtenues par coextrusion pour des débits internes >> débits externes

c) Conclusion

Nous avons démontré la faisabilité de fibres cœur-coquille par électrofilage coaxial à partir de mélange d'une solution purement polymère et d'une solution organique de nanofils d'or. La maîtrise des débits des solutions est le paramètre critique dans le maintien de la structuration. Ce type de filage reste cependant très difficile à contrôler et l'homogénéité des dépôts est discutable.

2) NANOFILS D'ARGENT : ELECTROFILAGE CONVENTIONNEL

Avant de pouvoir étudier le filage des mélanges AgNFs/PVP, nous avons tout d'abord dû optimiser les conditions de filages des solutions de polymère seul.

a) Filage des polymères seuls

1. PVP :EtOH

La fabrication de nanofibres de PVP par électrofilage dans l'éthanol est relativement développée dans la littérature²²⁻²⁷. Elle permet l'obtention d'un tapis homogène de nanofibres assez aisément. Dans notre cas, les meilleurs résultats sont obtenus pour une distance de 10cm, un débit de 0,6mL/h et un voltage de 6,5kV. Les fibres obtenues ont une distribution en diamètre comprise entre 275 et 325 nm. Le dépôt de ces filaments sur la cible s'accompagne rapidement de la présence d'un tapis blanc opaque sur la feuille d'aluminium.

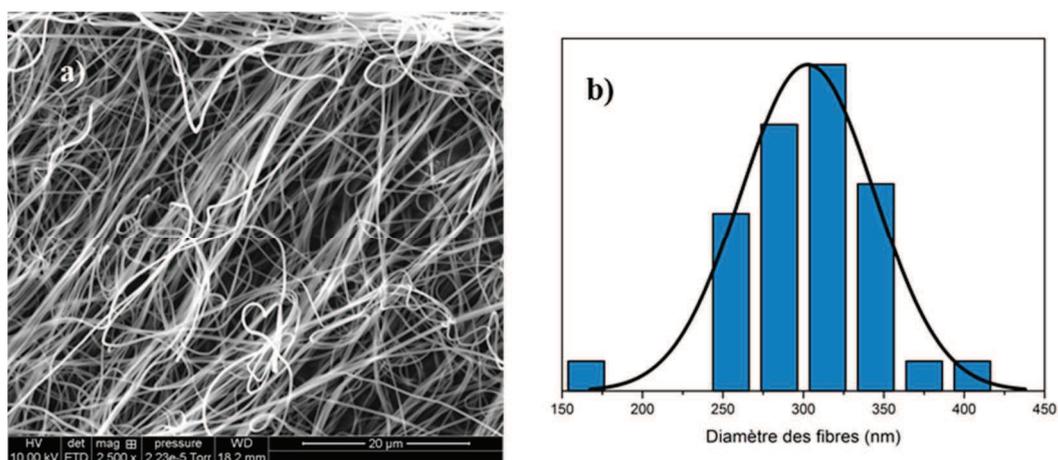


Figure IV - 17 : Cliché MEB de filaments de PVP électrofilés (a) et leur distribution en diamètre (b)

2. PVP/MeOH

Le filage du PVP dans le méthanol possède une bibliographie beaucoup moins étendue. Seule l'étude de Chuangchote *et al.*²⁸ montre la fabrication de fibres homogènes de PVP à partir de Méthanol. Ceci peut s'expliquer par le fait que le filage est très performant avec l'éthanol, qui est un solvant à la fois moins toxique et moins volatil que le méthanol. A défaut d'une raison particulière à l'utilisation du méthanol, la plupart des groupes n'ont donc naturellement pas poussé dans cette direction. Dans notre cas, les fils d'argent étant initialement dispersés dans le méthanol, nous avons souhaité nous assurer que le filage restait possible dans ce solvant, faisant le postulat qu'il est plus simple de modifier les conditions de filage que les conditions de stabilité colloïdale des fils.

De notre côté, nous avons pu mettre en évidence les zones de filage des mélanges PVP dans différentes conditions expérimentales. Ceci nous permettra de vérifier si l'ajout des fils dans la solution altère le filage ou non. Afin de limiter les variables, la distance de collection a été fixée à 10cm entre l'aiguille et le collecteur.

- *Variation du débit à champ fixe*

Il est possible de maintenir un cône de Taylor stable avec obtention de nanofibres sur des gammes de débits assez larges. En dessous de ces valeurs nous avons observé un filage intermittent et très peu constant. Au-dessus, on observe l'expulsion de grosses gouttes sur le collecteur. On note une diminution du diamètre des fibres avec une augmentation du débit ce qui est plutôt contraire à ce qui est observé dans les études paramétriques de fabrication de fibres²⁸⁻³⁰. Il est difficile de comprendre la raison de cette diminution.

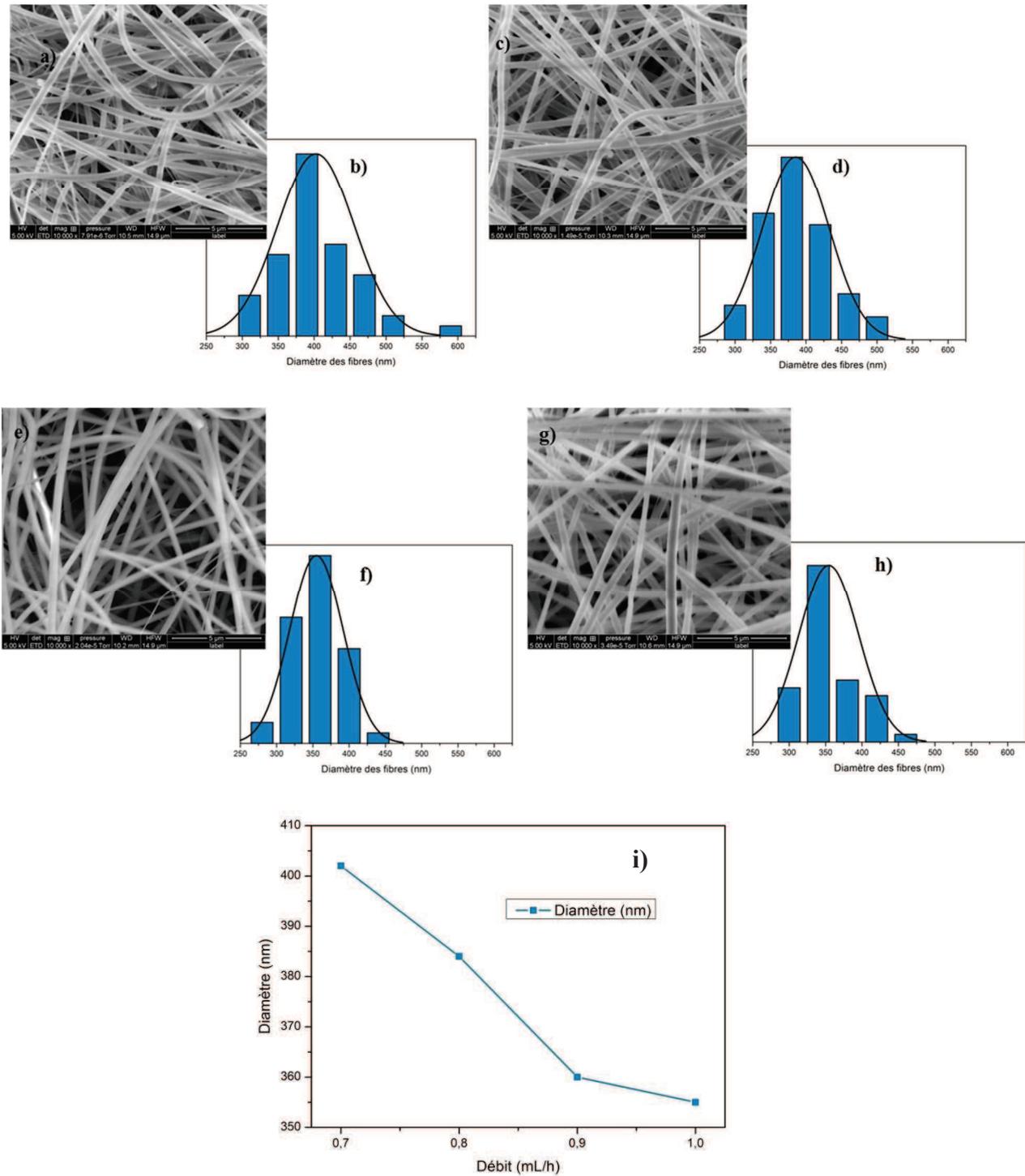


Figure IV - 18 : Clichés MEB de filaments de PVP filés à 9kV à différents débits : a) 0,7mL/h, b) 0,8mL/h, c) 0,9mL/h, d) 1mL/h; b),d),f) et h) sont les distributions des diamètres obtenus ; i) évolution du diamètre en fonction du débit de la solution

- *Variation du champ à débit fixe*

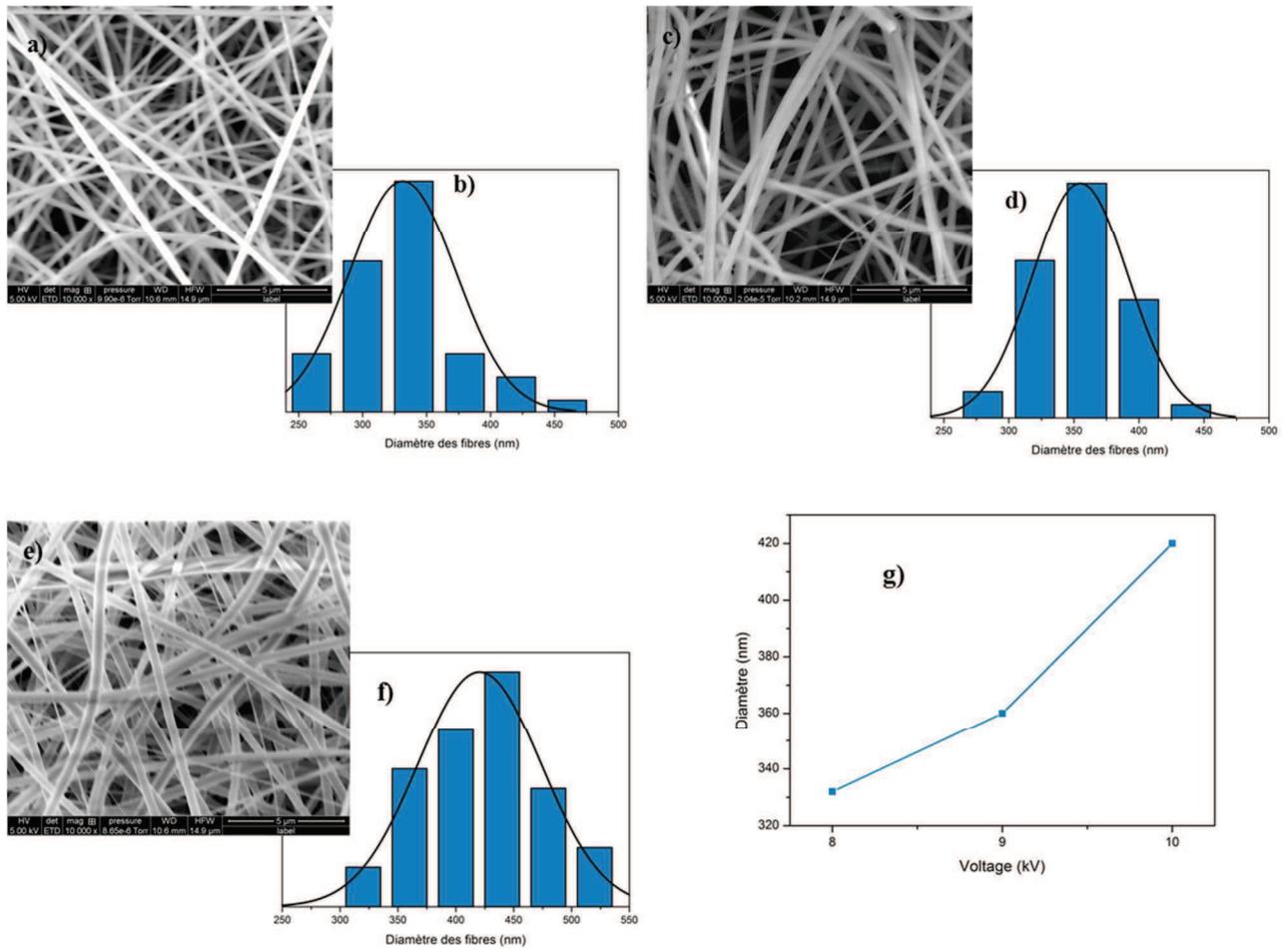


Figure IV - 19: Clichés MEB de filaments de PVP filés à 0,9mL/h à différents voltages : a)8kV, b) 9kV, c)10kV; b),d) et f) sont les distributions des diamètres obtenus ; g) évolution du diamètre en fonction du voltage de la solution

Dans cette configuration, le débit a été fixé à 0,9mL/h car nous avons vu dans la sous-partie précédente qu'il nous permet d'obtenir les fibres les plus fines avec un jet stable sans expulsion de gouttes à intervalles réguliers observé pour des débits supérieurs. On observe une dépendance quasi linéaire du diamètre final des objets obtenus, avec une augmentation corrélée à l'augmentation du voltage. Dans la littérature, les avis divergent sur l'impact du voltage sur le diamètre final des objets à tel point que certaines publications envisagent une indépendance du voltage sur le diamètre final, ce qui semblerait cependant surprenant. Les résultats de notre étude tendent à prouver le contraire et sont en accord avec l'étude de Zhang par exemple³¹. Dans notre cas, l'augmentation du voltage va induire une éjection plus rapide du jet qui a moins le temps de s'étirer au bout du cône. Cela explique ainsi la formation de fibres plus larges comme on a pu l'observer.

Les concentrations idéales de filage pour le PVP sont de 7wt% dans l'éthanol et 9,2wt% dans le méthanol et nous permettent d'aboutir à des filaments polymériques de PVP homogènes en diamètre. La fabrication de fibres composites en intégrant des nanofils d'argent va être développée dans la partie suivante.

b) Filage avec les nanofils

Nous avons préparé les solutions en dispersant le polymère à la bonne concentration dans les solutions de nanofils.

1. Stabilité des solutions

Comme il a été expliqué auparavant la stabilité colloïdale est primordiale pour le maintien des fils non agrégés. Nous avons pu observer plusieurs comportements sur différentes échelles de temps et en fonction du solvant. A court terme ($t < 2$ heures après l'ajout de PVP à la solution de fils), solutions ont un aspect grisâtre homogène caractéristique des dispersions de nanofils d'Ag. Au bout de 6 heures, dans le cas de l'éthanol, on aperçoit la formation importante de fagots de nanofils en suspension (voir image suivante). Ce phénomène est accéléré en augmentant la concentration en fils.



Figure IV - 20 : a) solution homogène de PVP:AgNFs, b) présence de fagots de nanofils d'Ag en suspension

Dans le cas du méthanol, on aperçoit une dégradation de la solution plus tardivement même dans le cas de solution extrêmement concentrées.

2. PVP:EtOH :AgNFs

Les paramètres de filage de la solution de PVP:EtOH sont conservés et permettent d'obtenir des filaments d'un diamètre moyen de 380nm. Aucun changement du comportement au filage n'est à déplorer avec l'ajout de nanofils. On peut distinguer l'insertion des nanofils d'argent au sein de la gaine de PVP sur les différents filaments synthétisés.

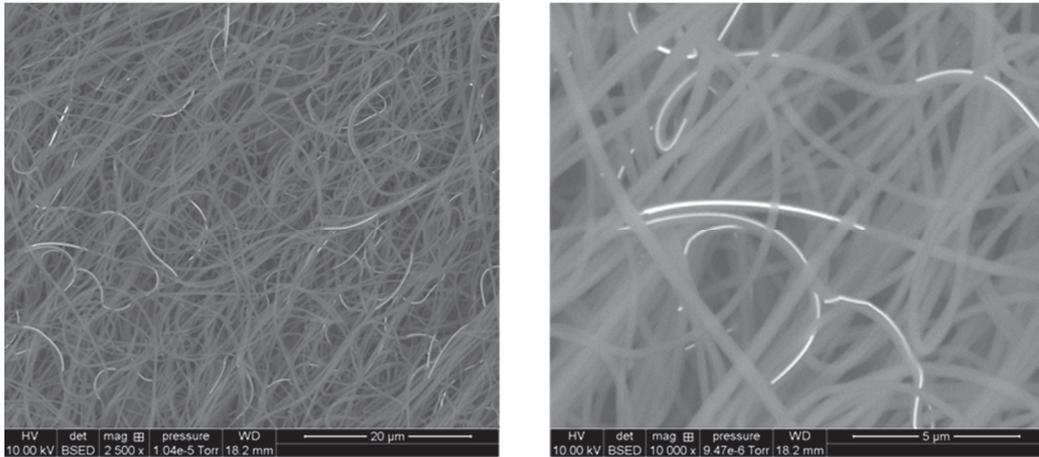


Figure IV - 21 : Clichés MEB de fibres composites AgNFs:PVP (détecteur BSED : points les plus clairs correspondent aux nanofils d'Ag intégrés dans les fibres)

La quantité de nanofils intégrée est assez faible ce qui est surprenant compte tenu de la forte concentration initiale de la solution. En effet, la fraction surfacique occupée réellement par les fils d'argent au sein des fibres, calculée sur une série de plusieurs images à différents grossissements par un logiciel d'analyse d'image, n'est que de 1,6%. Or, d'après la concentration initiale de la solution, elle devrait être de 4,9% comme l'illustre le calcul suivant :

Pour 1L de solution, on a : 4g de fils d'argent et 59g de PVP

Sachant que $\rho_{PVP}=1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_{Ag}=10,5 \text{ g.cm}^{-3}$, on obtient $V_{Ag}= 0,38 \text{ cm}^3$ et $V_{PVP}=49,1 \text{ cm}^3$

Partant du principe que les deux matériaux sont mis en forme de nanofils ou nanofibres (assimilés à des cylindres), alors leur volume est équivalent au volume d'un cylindre de rayon r et de longueur l

$V = \pi \times r^2 \times h$, qui nous permet de trouver la valeur h , la longueur théorique de fil d'argent et de fibre dans le cas d'un cylindre infini :

$$h_{fibre} = \frac{V}{\pi \times r^2} = \frac{49,1 \times 10^{-6}}{\pi \times (190 \times 10^{-9})^2} = 4,32 \times 10^8 \text{ m}$$

$$\text{et } h_{fil} = \frac{V}{\pi \times r^2} = \frac{0,38 \times 10^{-6}}{\pi \times (30 \times 10^{-9})^2} = 1,34 \times 10^8 \text{ m}$$

On peut ainsi en déduire la surface théorique couverte par les fils et les fibres par la relation de surface d'un cylindre : $S = 2\pi \times r \times h$

Ce qui donne dans notre cas :

$$S_{fibre} = 2\pi \times r \times h = 2\pi \times 190 \times 10^{-9} \times 4,32 \times 10^8 = 515,4m^2$$

$$S_{fil} = 2\pi \times r \times h = 2\pi \times 30 \times 10^{-9} \times 1,34 \times 10^8 = 25,2m^2$$

Soit un rapport de surface théorique de $R = S_{fil}/S_{fibre} = 4,89\%$.

On observe donc une perte de plus de 66% des fils d'argent. On explique ceci par la formation de fagots, qui sous l'effet de la gravité tapissent le fond de la seringue. Différents essais ont été réalisés afin de limiter cette décantation mais aucun n'a permis, dans le cas de l'éthanol de solutionner le problème à l'heure actuelle.

Ce résultat reste cependant au niveau de l'état de l'art en ce qui concerne l'intégration de nano-objets à haut facteur de forme dans des fibres électrofilées. En effet, seule l'étude de Song présente des taux de dopage proches de ceux réalisés dans le cadre de nos travaux³².

3. PVP :MeOH :AgNFs

L'étude réalisée sur le filage du PVP dans le méthanol seul nous a permis de connaître les zones de filage de ce mélange. L'ajout de nanofils ne change pas non plus les paramètres de filage de telles solutions. Ainsi, des filaments composites PVP :AgNFs sont fabriqués pour un champ électrique de 0,9kV/cm et un débit de 0,9mL/h. On obtient de cette façon des filaments nanométriques avec un diamètre moyen de 365nm.

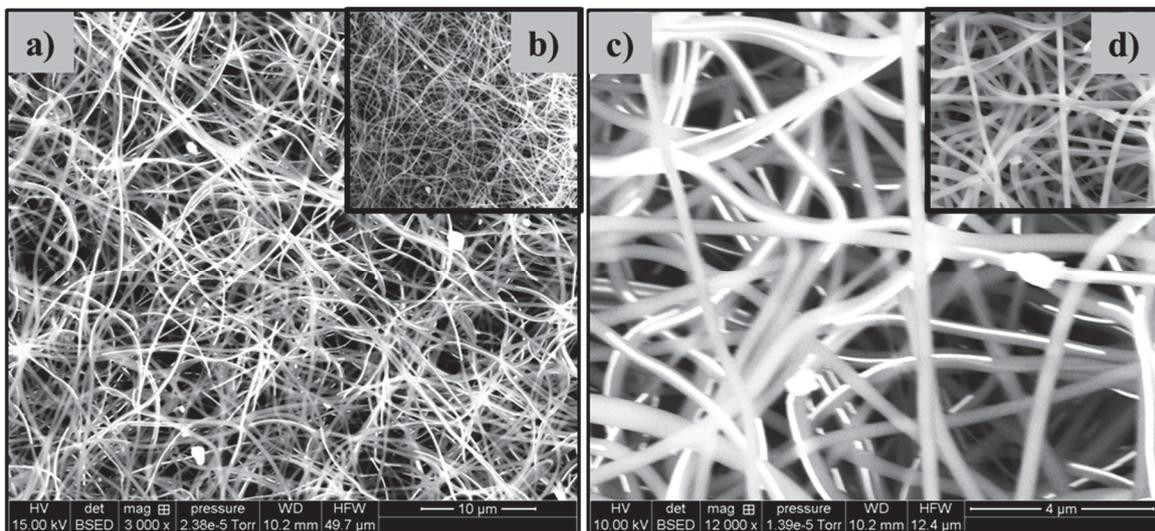


Figure IV - 22 : Cliché MEB de nanofibres composites PVP:AgNFs électrofilées dans le méthanol à $4g.L^{-1}$: a) et c) clichés avec détecteur BSED, b) et d) clichés identiques avec un détecteur ETD classique

Dans ce cas-là, plusieurs choses sont à noter. On observe un remplissage linéaire quasi-continu des nanofibres par les fils d'argent, bien supérieur à ce que l'on a pu observer lors du filage avec l'éthanol. De plus, la fraction volumique occupée par les fils est très proche de la valeur théorique qui est de 16% ce qui confirme une stabilité accrue des fils en solution concentrée dans le méthanol.

Afin d'optimiser la probabilité de percolation volumique des fils au sein de la gaine de polymère, la concentration des fils en solution a été multipliée par 2 et 3 par centrifugation de la solution initiale puis redispersion dans la quantité de solvant nécessaire. A titre d'exemple, pour la solution à 8g/L, 10 mL de solution de nanofils à 4g.L⁻¹ sont centrifugés puis dispersés dans 5mL de solvant. Le filage de telles solutions, dans des conditions similaires (0,9KV/cm, 0,9mL/h) a une nouvelle fois permis l'obtention de filaments submicroniques avec des diamètres moyens de 380nm et 360nm pour des concentrations initiales en fils de 8g.L⁻¹ et 12g.L⁻¹ respectivement. La concentration limite des fils en solutions est proche de 12g.L⁻¹ comme nous avons pu le mettre en évidence dans nos expériences, car au-delà de cette valeur la précipitation des fils est quasi immédiate.

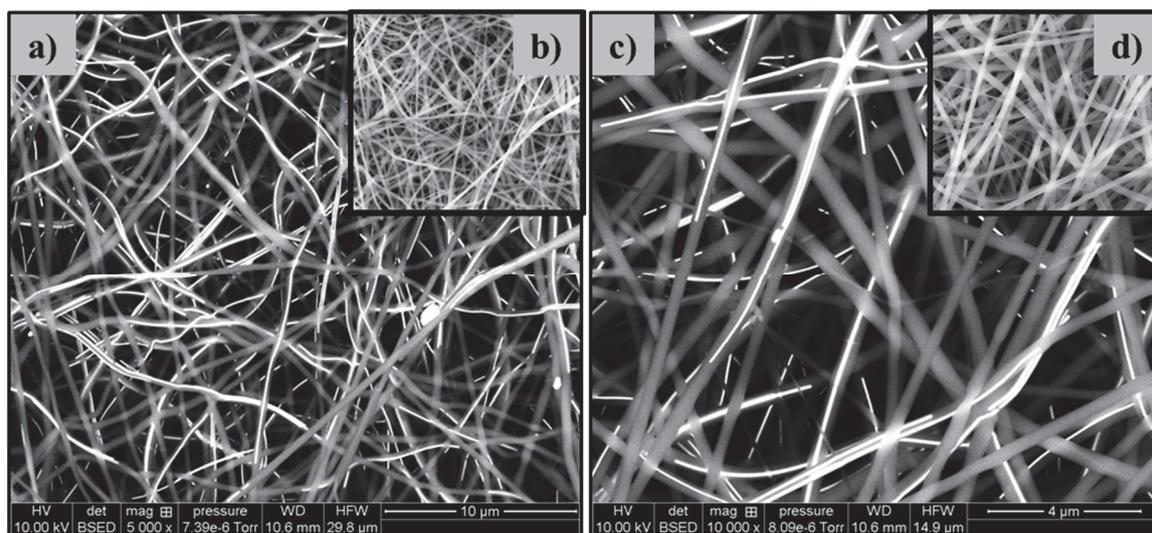


Figure IV - 23 : Cliché MEB de nanofibres composites PVP:AgNFs électrofilées dans le méthanol à 8g.L⁻¹ : a) et c) clichés avec détecteur BSED, b) et d) clichés identiques avec un détecteur ETD classique

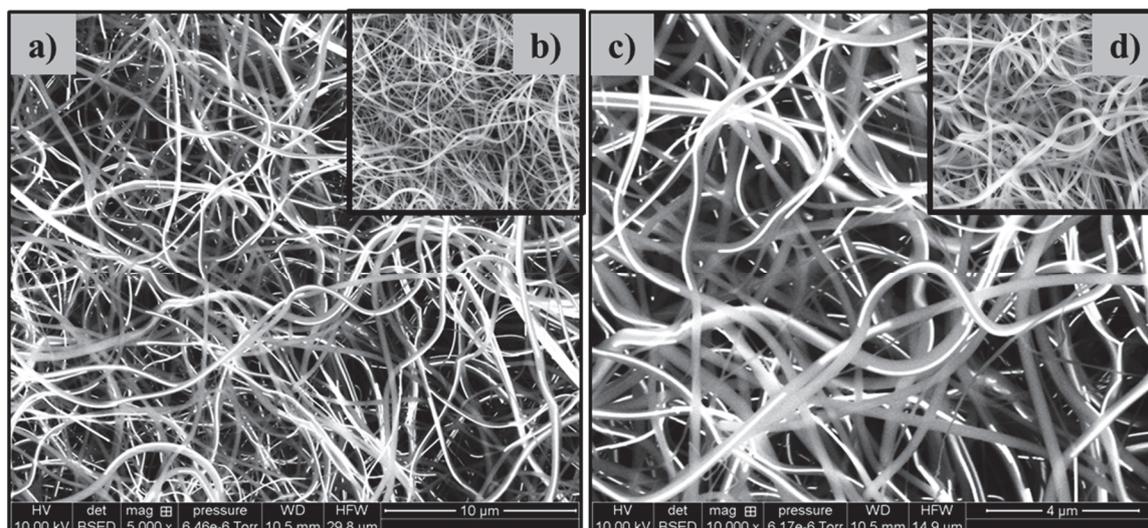


Figure IV - 24 : Cliché MEB de nanofibres composites PVP:AgNFs electrofilées dans le méthanol à 12g.L⁻¹ : a) et c) clichés avec détecteur BSED, b) et d) clichés identiques avec un détecteur ETD classique

Les résultats de cette partie sont très supérieurs à ceux observés dans la littérature, notamment dans les études de Song³² ou de Yang³³ où le taux de couverture surfacique occupé par les nanofils d'argent au sein des fibres est de 6,3% . En effet, dans notre cas, on peut observer un taux de couverture surfacique (calculé par le biais d'un logiciel de traitement d'image), de 17,9% pour le filage avec le MeOH et seulement 1,6% avec l'EtOH. Si l'on compare les résultats obtenus avec les deux solvants, il apparaît clair que la stabilité colloïdale des solutions est donc le facteur le plus important pour l'intégration massive des nanofils dans les fibres composites. Nous avons pu mettre en avant un excellent dopage pour des solutions PVP:AgNFs:MeOH de près de 18%, ce qui est bien supérieur à la littérature. Dans le cas du filage avec l'EtOH, les résultats sont comparables à la littérature.

C) APPLICATION DES NANOFIBRES COMPOSITES

La maîtrise de la reproductibilité de ces fibres permet d'envisager leur utilisation dans certaines applications. Cette partie va traiter des résultats obtenus avec les fibres précédemment synthétisées.

a) Electrode transparente

L'objectif initial de ce travail de thèse est d'étudier les nanofibres composites synthétisées en tant que matériau transparent et conducteur. Pour se faire, les fibres ont été déposées sur des substrats flexibles de type PET et verre.

- *Fils d'or*

Pour la partie fils d'or, d'après les images TEM et MEB des différents échantillons synthétisés, la percolation est inatteignable. Nous nous sommes concentrés sur la caractérisation des échantillons à base de fils d'argent pour leur concentration beaucoup plus élevée.

- *Fils d'argent*

Les performances optoélectroniques de réseaux « as-spun » sont relativement faibles quel que soit le taux de dopage des fibres, et quelle que soit la durée des dépôts. En effet, la valeur de résistance carrée mesurée sur les échantillons est toujours supérieure à $10^6 \Omega$. La raison principale de ce résultat réside dans le fait que les fils restent entourés de leur matrice polymère et que ce dernier est à la fois isolant et facteur de diffusion de la lumière. La littérature reporte plusieurs techniques pour améliorer les performances électroniques de réseaux de nanofils d'argent. Parmi celles-ci, Sachse³⁴ reporte une amélioration notable des performances par traitement thermique, Lee³⁵ met en avant une synergie entre fils d'argent et polymère conducteur (PEDOT :PSS) alors que Coskun utilise la combinaison des deux afin d'optimiser les performances de ses réseaux³⁶. Dans le cadre de nos travaux, ces techniques ont été étendues aux fibres composites électrofilées.

Des traitements thermiques à basse température ont d'abord été réalisés avec comme objectif de faire fluer localement le PVP pour améliorer les jonctions entre les fils d'argent. Il est important de noter que la température de transition vitreuse du substrat est assez faible (70°C). Aucun changement de résistance n'est observé entre 25°C et 65°C après 30minutes. Une analyse DSC a permis de montrer que la température de fluage des composites est trop élevée pour améliorer les performances par le biais de cette technique. En effet, on observe le fluage de ces fibres vers 170°C, alors que le substrat est déjà fortement dégradé à de telles températures.

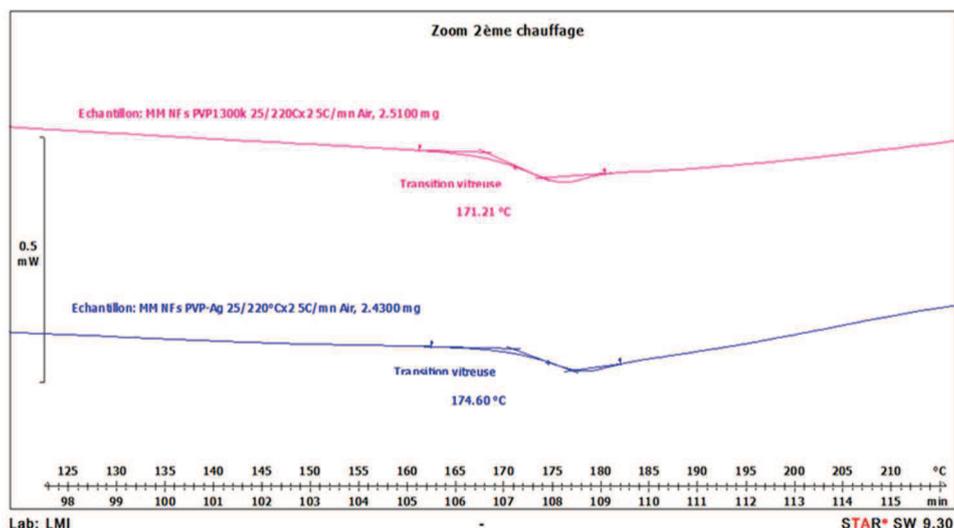


Figure IV - 25 : Courbes DSC de nanofibres composites: PVP:AgNFs en bleu, PVP seul en rose

D'après les résultats du chapitre précédent, nous avons tenté d'ajouter des nanofils d'argent au sein de la solution de PEDOT:PSS. Le polymère conducteur permet d'assurer une conduction entre les fils d'argent qui ne se touchent pas et assurer une conduction homogène au réseau. Dans le cadre de nos travaux, aucune dispersion stable de nanofils d'argent n'a pu être obtenue. La solution de PEDOT:PSS est composée de nombreuses espèces chimiques qui déstabilisent totalement les fils d'argent qui précipitent immédiatement malgré l'ajout de différents stabilisants.

b) Impression 3D

Cette partie présente des résultats préliminaires obtenus au cours des travaux de thèse sur l'importation d'un processus d'électrofilage sur une imprimante 3D. L'objectif est de pouvoir obtenir un réseau dont le motif est contrôlé sur des substrats de grande dimension. Dans le cadre de notre étude, cela revient à maîtriser la disposition des fibres les unes par rapport aux autres et ainsi contrôler la répartition des fils d'argent.

Le dispositif ainsi utilisé se décompose en 2 parties distinctes : l'imprimante 3D et le système d'électrofilage. Une imprimante 3D TAZ pouvant se déplacer selon les 3 directions, pilotée par ordinateur avec les logiciels Slicr et Repetier Host, contrôle le déplacement de la tête d'impression (en x,y,z) et du lit (en x,y). Un système d'électrofilage conventionnel (pompe, générateur, collecteur) a pu être ajouté en détournant l'imprimante de son utilisation initiale. Ainsi, la tête d'impression (imprimée spécialement sur une autre imprimante 3D au laboratoire) permet d'y placer une aiguille. La solution de filage est acheminée de la pompe à l'aiguille par un tuyau téflon flexible de faible diamètre. Afin d'éviter tout problème lié à

l'environnement de filage, notamment les vapeurs de solvant et le contrôle de l'humidité relative, tout le dispositif est intégré dans une boîte à gants. Pour des raisons de place dans la boîte à gants, le générateur de tension est placé à l'extérieur et relié à l'aiguille par un passage étanche. Le montage peut être simplifié par le schéma suivant.

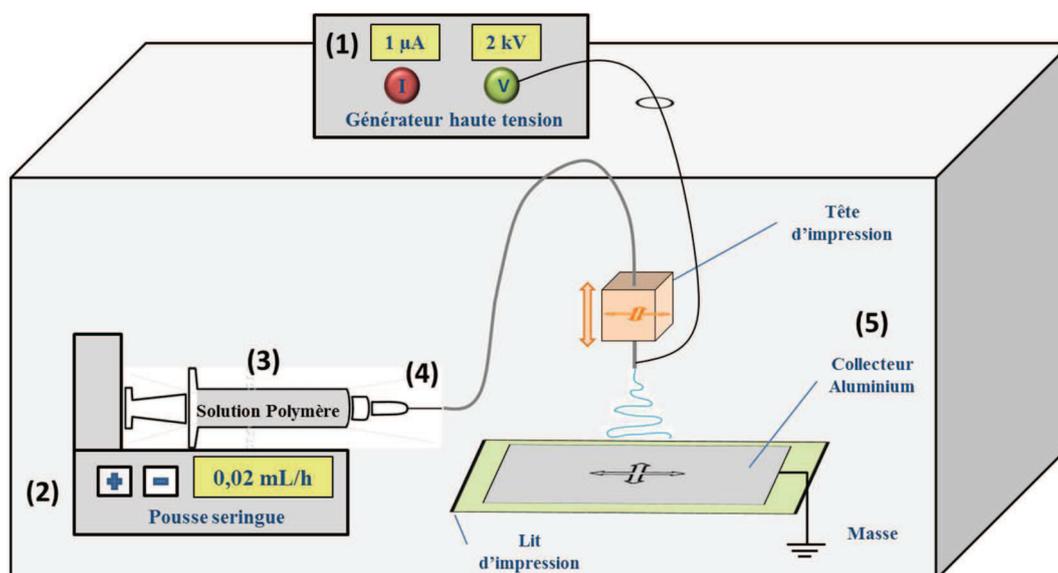


Figure IV - 26 : Représentation schématique du montage d'électrofilage 3D en boîte à gants

D'un point de vue expérimental, les paramètres de filage sont totalement différents du filage classique. La distance entre le collecteur et l'aiguille est réduite au maximum à moins de un cm afin d'éviter la zone de turbulence lors de l'éjection de la fibre et maintenir un jet stable et unidirectionnel. Ceci va donc nécessiter l'utilisation de champs similaires, mais des débits très bas qui favorisent une vitesse d'éjection faible par diminution de la quantité de matière disponible au bout de l'aiguille. Une période d'optimisation des paramètres et des solutions a donc été nécessaire (sous sorbonne mais hors boîte à gants pour faciliter la manipulation). Le suivi du jet a été observé par caméra CCD. Lorsque les paramètres sont optimisés, on peut observer un jet continu non turbulent (pendant plusieurs minutes) entre l'aiguille et le collecteur pour une distance de 5 à 10mm comme l'illustrent les images suivantes. Les premiers essais ont été réalisés sans ajout de fils, mais il a été vérifié qu'aucun changement n'apparaît en présence de fils. A titre de comparaison, pour des voltages plus importants, l'effet turbulent du jet s'observe particulièrement bien par notre technique de suivi.

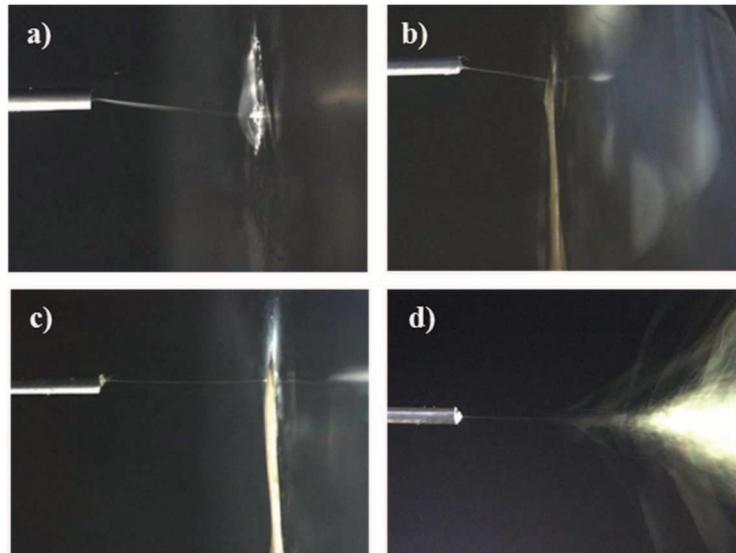


Figure IV - 27 : Photos de la zone de filage continu pour: a) PVP seul 5mm, b) PVP+AgNFs 5mm, c) PVP+AgNFs 10mm, d) Filage turbulent

Lors de l'importation du procédé sur l'imprimante, deux types de motifs simples ont été recherchés : des lignes parallèles et des lignes perpendiculaires. De nombreuses optimisations des paramètres de l'imprimante et des paramètres de filage ont été réalisées. Concernant l'imprimante, nous nous sommes focalisés sur la variation de la vitesse de déplacement, l'infill (ou remplissage) et la dimension des objets. Chaque échantillon est vérifié par microscopie optique puis MEB dans le cas des échantillons les plus prometteurs. En utilisant les conditions précédemment définies (0,12mL/h et 2,2kV), un déplacement de 250mm/s et une longueur de piste de 20cm, nous avons obtenues des morphologies très hétérogènes avec des diamètres supérieurs à la vingtaine de microns.

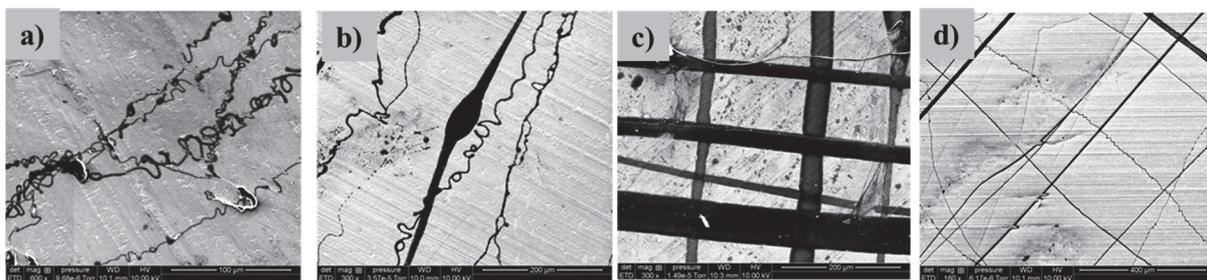


Figure IV - 28 : Clichés MEB de pistes de polymère filées par impression 3D: a) et b) lignes parallèles; c) et d) lignes perpendiculaires

Le filage bouclé peut être attribué à une vitesse de déplacement trop faible qui limite l'élongation du jet. La formation de pistes très larges est expliquée par le fait que les fibres qui atteignent le collecteur ne sont pas toujours totalement sèches compte tenu de la faible durée du temps de vol et s'étalent au contact du support en aluminium.

La modification de tous les paramètres nous a permis, après de très nombreux essais, d'obtenir des morphologies beaucoup plus intéressantes. Des filaments alignés sur des surfaces de plusieurs millimètres carrés ont été fabriqués par cette technique. Une augmentation significative de la vitesse de déplacement (de 250mm/s à 400mm/s) et une diminution du débit et du champ électrique permettent d'atteindre des diamètres proches de 5 μ m. Les paramètres utilisés sont les suivants : débit = 0,05mL/h, distance = 5mm, voltage = 1,6 à 1,8kV, vitesse de déplacement = 400mm/s, longueur = 20cm, infill = 40%.

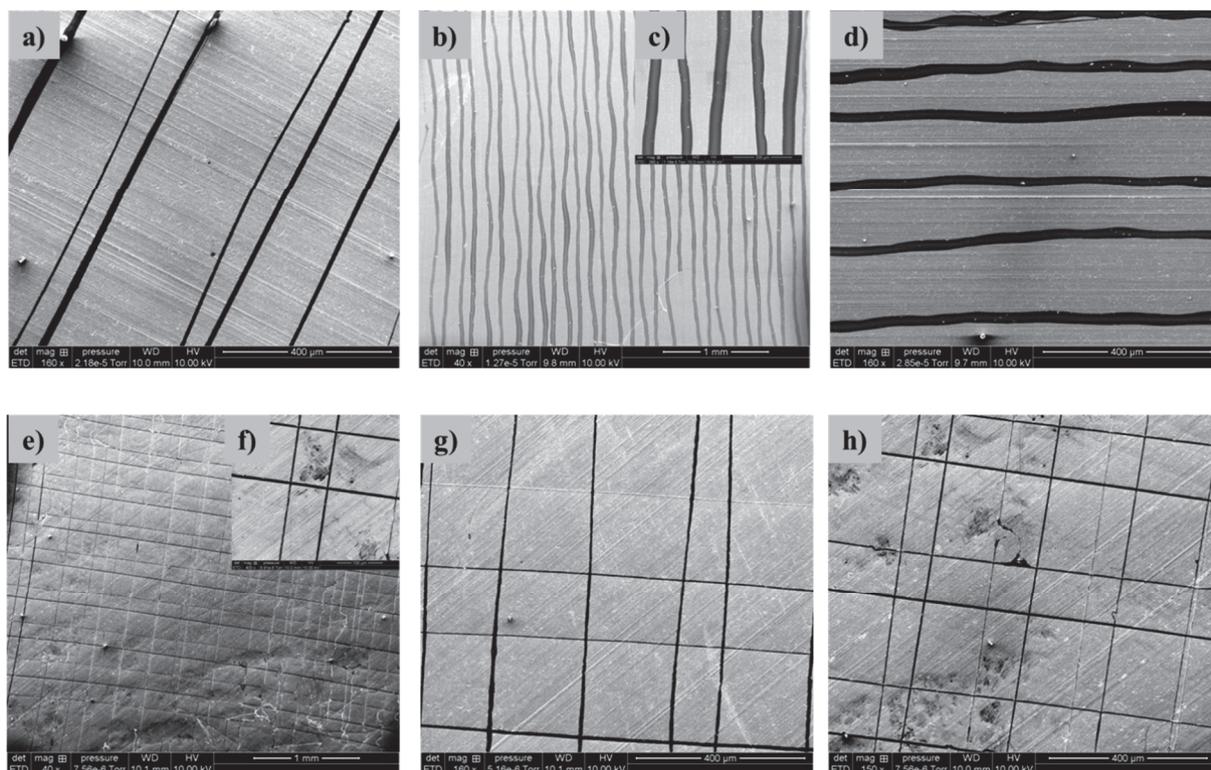


Figure IV - 29 : Clichés MEB de différents échantillons filés par impression 3D après optimisation, a),b),d) : lignes parallèles, c) image rapprochée de b) échelle 200 μ m ; e),g),h) : lignes perpendiculaires, f) image rapprochée de e) échelle 100 μ m

Si l'on se réfère à littérature, plusieurs publications font l'état de dépôt localisée de fibres micrométriques à nanométriques par des techniques d'impression³⁷⁻³⁹. L'étude de Bisht³⁷ diffère de la nôtre par l'utilisation de polymère fondu, ce qui permet d'obtenir des fibres plus fines car ne dépendant pas de l'évaporation du solvant.

A l'heure actuelle, nous ne pouvons présenter de tels réseaux avec des solutions possédant des nanofils d'argent. Les travaux préliminaires entrepris montrent la fabrication de réseaux faiblement alignés et avec une distribution non homogène en nanofils d'argent. L'utilisation d'un débit très faible et la stabilité des fils en solution sont les verrous à lever pour fabriquer

des réseaux comparables à ceux obtenus sans fils d'argent. Cette partie reste encore à développer car l'obtention de réseaux très alignés et homogènes est un travail délicat qui nécessite de très nombreux essais, mais n'a pu être développé par manque de temps.

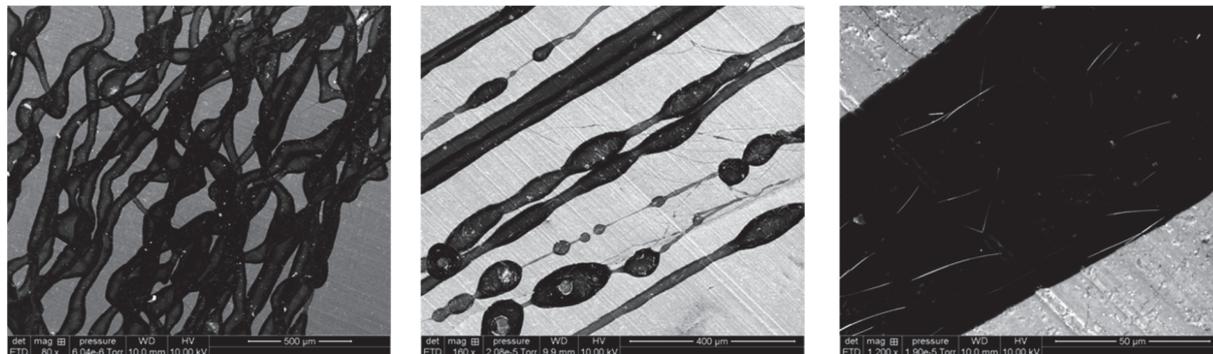


Figure IV - 30 : Clichés MEB des essais préliminaires de différents échantillons filés par impression 3D en présence de nanofils d'argent

D) CONCLUSION CHAPITRE 4

Dans ce chapitre, les différents paramètres de la synthèse de nanofils d'argent et d'or ont d'abord été étudiés. Nous avons pu montrer que différents paramètres régissent la croissance 1D de ces nanomatériaux. Des fils d'or, de facteur d'aspect proche de 200 ont pu être synthétisés en contrôlant les paramètres de synthèse.

Ces nanofils métalliques ont pu être intégrés en quantité inédite dans des fibres composites par 2 techniques d'électrofilage. Un filage coaxial a permis de fabriquer des filaments de PVP/AuNFs. Nous avons pu démontrer que la miscibilité des solutions internes et externes anéantit la structure cœur-coquille (dans le cas du chloroforme), mais est maintenue avec l'utilisation de solutions peu miscibles (avec le cyclohexane). Des fibres cœur-coquille de 630nm de diamètre externe et 295 nm de diamètre interne ont été synthétisées en maîtrisant le débit des 2 solutions. L'électrofilage conventionnel a permis la synthèse de réseaux de fibres PVP/AgNFs hautement dopées. Nous avons pu montrer une dépendance de la stabilité colloïdale des solutions en fonction du solvant et de la concentration en polymère. Une étude paramétrique a démontré un comportement au filage original de la solution de PVP dans le méthanol.

Enfin, les performances de ces réseaux de fils en tant qu'électrode transparente ont été discutées. L'incorporation importante de fils ne permet cependant pas d'obtenir une conduction globale dans le matériau. Le dépôt localisé des fibres par électrospinning guidé par impression 3D, pourrait permettre de lever ce verrou en favorisant le nombre de contacts entre les fibres.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4

1. Scaletti, F., Kim, C. S., Messori, L. & Rotello, V. M. Rapid purification of gold nanorods for biomedical applications. *MethodsX* **1**, 118–123 (2014).
2. Thai, T. *et al.* Facile gold nanorod purification by fractionated precipitation. *Nanoscale* **6**, 6515–6520 (2014).
3. Khanal, B. P. & Zubarev, E. R. Purification of High Aspect Ratio Gold Nanorods: Complete Removal of Platelets. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12634–12635 (2008).
4. Wang, C., Hu, Y., Lieber, C. M. & Sun, S. Ultrathin Au Nanowires and Their Transport Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8902–8903 (2008).
5. Halder, A. & Ravishankar, N. Ultrafine Single-Crystalline Gold Nanowire Arrays by Oriented Attachment. *Adv. Mater.* **19**, 1854–1858 (2007).
6. Kura, H. & Ogawa, T. Synthesis and growth mechanism of long ultrafine gold nanowires with uniform diameter. *J. Appl. Phys.* **107**, (2010).
7. Varón, M., Arbiol, J. & Puntès, V. F. High Aspect Ratio Gold Nanorods Grown with Platinum Seeds. *J. Phys. Chem. C* **119**, 11818–11825 (2015).
8. Franklin Kim, Jae Hee Song & Yang*, and P. Photochemical Synthesis of Gold Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14316–14317 (2002).
9. Wang, Y.-N., Wei, W.-T., Yang, C.-W. & Huang, M. H. Seed-Mediated Growth of Ultralong Gold Nanorods and Nanowires with a Wide Range of Length Tunability. *Langmuir* **29**, 10491–10497 (2013).
10. Mayousse, C. Transparent and flexible electrodes based on metallic nanowires. (Thèse de doctorat de l'Université Grenoble Alpes, 2014).
11. Coskun, S., Aksoy, B. & Unalan, H. E. Polyol Synthesis of Silver Nanowires: An Extensive Parametric Study. *Cryst. Growth Des.* **11**, 4963–4969 (2011).
12. Sun, Y. & Xia, Y. Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires Through a Soft, Self-Seeding, Polyol Process. *Adv. Mater.* **14**, 833–837 (2002).
13. Yugang Sun, †, Yadong Yin, ‡, Brian T. Mayers, †, Thurston Herricks, ‡ & Younan Xia*, †. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone). *Chem. Mater.* **14**, 4736–4745 (2002).
14. Mayousse, C. *et al.* Improvements in purification of silver nanowires by decantation and fabrication of flexible transparent electrodes. Application to capacitive touch sensors. *Nanotechnology* **24**, 215501 (2013).

15. Zhang, C.-L., Lv, K.-P., Cong, H.-P. & Yu, S.-H. Controlled Assemblies of Gold Nanorods in PVA Nanofiber Matrix as Flexible Free-Standing SERS Substrates by Electrospinning. *Small* **8**, 648–653 (2012).
16. Díaz, J. E., Barrero, A., Márquez, M. & Loscertales, I. G. Controlled Encapsulation of Hydrophobic Liquids in Hydrophilic Polymer Nanofibers by Co-electrospinning. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 2110–2116 (2006).
17. Yu, J. H., Fridrikh, S. V. & Rutledge, G. C. Production of Submicrometer Diameter Fibers by Two-Fluid Electrospinning. *Adv. Mater.* **16**, 1562–1566 (2004).
18. Jiang, H. *et al.* A facile technique to prepare biodegradable coaxial electrospun nanofibers for controlled release of bioactive agents. *J. Controlled Release* **108**, 237–243 (2005).
19. Li, D. & Xia, Y. Direct Fabrication of Composite and Ceramic Hollow Nanofibers by Electrospinning. *Nano Lett.* **4**, 933–938 (2004).
20. Elahi, M., Lu, W., Guoping, G. & Khan, F. Core-shell Fibers for Biomedical Applications-A Review. *J Bioeng Biomed Sci* **3**, 121 (2013).
21. Mao Wang, †, Jian H. Yu, †, David L. Kaplan, ‡ & Gregory C. Rutledge*, †. Production of Submicron Diameter Silk Fibers under Benign Processing Conditions by Two-Fluid Electrospinning. *Macromolecules* **39**, 1102–1107 (2006).
22. Zhao, Z. *et al.* Alumina nanofibers obtained via electrospinning of pseudo-boehmite sol/PVP solution. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **70**, 72–80 (2014).
23. Xin, M. *et al.* Preparation and electrochemical sensing application of electrospun porous organosilica fibers. *Electrochem. Commun.* **48**, 123–126 (2014).
24. Solcova, O. *et al.* New Preparation Route of TiO₂ Nanofibers by Electrospinning: Spectroscopic and Thermal Characterizations. *Sci. Adv. Mater.* **6**, 2618–2624 (2014).
25. Enculescu, M., Evangelidis, A. & Enculescu, I. Influence of morphology on the emissive properties of dye-doped {PVP} nanofibers produced by electrospinning. *J. Phys. Chem. Solids* **75**, 1365–1371 (2014).
26. Lamastra, F. R., Nanni, F., Menchini, F., Nunziante, P. & Grilli, M. L. Transparent nanostructured electrodes: Electrospun NiO nanofibers/NiO films. *Thin Solid Films* **601**, 54–58 (2016).
27. Nasouri, K., Shoushtari, A. M. & Mojtahedi, M. R. M. Evaluation of effective electrospinning parameters controlling polyvinylpyrrolidone nanofibers surface morphology via response surface methodology. *Fibers Polym.* **16**, 1941–1954 (2015).

28. Chuangchote, S., Sagawa, T. & Yoshikawa, S. Electrospinning of Poly(vinyl pyrrolidone): Effects of Solvents on Electrospinnability for the Fabrication of Poly(p-phenylene vinylene) and TiO₂ Nanofibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **114**, 2777–2791 (2009).
29. Lee, D. K. *et al.* Titania Nanofibers Prepared by Electrospinning. *J. Korean Phys. Soc.* **48**, (2006).
30. Zong, X. *et al.* Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer* **43**, 4403–4412 (2002).
31. Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y. & Sheng, J. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. *Eur. Polym. J.* **41**, 423–432 (2005).
32. Song, J. *et al.* Direct electrospinning of Ag/polyvinylpyrrolidone nanocables. *Nanoscale* **3**, 4966–4971 (2011).
33. Yang, T. L. *et al.* Synthesis and fabrication of silver nanowires embedded in {PVP} fibers by near-field electrospinning process. *Opt. Mater.* **39**, 118–124 (2015).
34. Sachse, C. *et al.* Transparent, dip-coated silver nanowire electrodes for small molecule organic solar cells. *Org. Electron.* **14**, 143–148 (2013).
35. Lee, J. *et al.* Room-Temperature Nanosoldering of a Very Long Metal Nanowire Network by Conducting-Polymer-Assisted Joining for a Flexible Touch-Panel Application. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 4171–4176 (2013).
36. Coskun, S., Ates, E. S. & Unalan, H. E. Optimization of silver nanowire networks for polymer light emitting diode electrodes. *Nanotechnology* **24**, 125202 (2013).
37. Hochleitner, G. *et al.* Additive manufacturing of scaffolds with sub-micron filaments via melt electrospinning writing. *Biofabrication* **7**, 35002 (2015).
38. Bisht, G. S. *et al.* Controlled Continuous Patterning of Polymeric Nanofibers on Three-Dimensional Substrates Using Low-Voltage Near-Field Electrospinning. *Nano Lett.* **11**, 1831–1837 (2011).
39. Min, S.-Y. *et al.* Large-scale organic nanowire lithography and electronics. *Nat Commun* **4**, 1773 (2013).

CONCLUSION GENERALE

Ce manuscrit de thèse présente une étude basée sur la fabrication de réseaux de nanomatériaux par la technique d'électrofilage pour leurs propriétés de conduction et de transparence.

Deux types de nanostructures ont été synthétisés par le biais d'un procédé stable et reproductible grâce à l'étude des paramètres expérimentaux et environnementaux : des nanofibres 100% polymériques à base de mélange de PEDOT:PSS et d'un copolymère de filage et des nanofibres composites métal/polymère à base de nanofils métalliques. La technique utilisée nous a permis d'obtenir des filaments avec un facteur de forme important, et des objets submicroniques de haute pureté.

Dans le cadre de la partie PEDOT:PSS, plusieurs copolymères de filage ont été étudiés. Le PVP a été écarté rapidement car il n'a pas été possible de trouver des fenêtres de filabilité. Un effet Corona a été mis en avant à partir d'un voltage critique d'environ 10kV, qui empêche le cône de Taylor de se stabiliser. En revanche, nous avons pu obtenir des filaments de morphologie intéressante en utilisant le PVA ou le PEO. Dans les 2 cas, nous nous sommes appuyés sur des mesures de rhéologie pour définir les modules visqueux et élastiques nécessaires à l'obtention d'un procédé stable. En couplant ces analyses avec des caractérisations morphologiques par microscopie des filaments obtenus, nous avons pu déterminer les concentrations idéales en PVA et PEO permettant le filage qui sont de 7wt% et 2,3wt% respectivement pour des nanofibres de 240 et 180nm.

Des analyses de routine sur des échantillons filés de PEO/PEDOT:PSS nous ont permis de nous apercevoir d'une modification du procédé de filage en fonction du jour de l'expérience. Ainsi, nous avons pu démontrer une sensibilité importante de la morphologie des nanofibres vis-à-vis de l'humidité. En effet, nous avons pu mettre en évidence qu'à basse humidité relative, l'évaporation de l'eau se fait de manière beaucoup plus rapide et permet d'obtenir des fibres parfaitement homogènes. La qualité des fibres obtenues se dégrade rapidement en augmentant la valeur du %RH, la valeur critique d'apparition des perles se situant à environ 10%RH, par le fait d'instabilités de type Rayleigh-Plateau. Il s'agit d'un résultat intéressant car il permet d'apporter de la compréhension au mécanisme de filage et de la robustesse au procédé.

Par la suite, nous avons étudié les performances optoélectroniques des réseaux ainsi synthétisés. Les résultats obtenus avec le PVA font état de nanofibres totalement isolantes (supérieur à $1M\Omega$) ce qui est expliqué par un ratio PVA:PEDOT très défavorable en termes de conduction électronique. L'utilisation du PEO a permis d'obtenir des fibres résistives (environ $100k\Omega$) après le filage mais dont les propriétés peuvent être améliorées par un procédé d'immersion dans des solvants. L'ajout d'une étape de stabilisation en température (10 minutes à $70^{\circ}C$) nous a permis de rendre les fibres inertes vis-à-vis des solvants utilisés. Notre étude reporte une amélioration sensible des performances de conductivité et de transparence par trempage dans l'éthanol et l'éthylène glycol tout en maintenant la structure des nanofibres. Un modèle théorique permettant de relier %T et R_{\square} a été développé et colle assez bien aux valeurs expérimentales.

Différentes hypothèses vis-à-vis du mécanisme de dopage sont fournies. Des changements de conformation des chaînes de PEDOT, une amélioration des contacts entre les fibres, la solubilisation en surface du PEO et du PSS sont autant de phénomènes pouvant expliquer la migration vers des réseaux plus conducteurs et plus transparents. L'étude de la diffusion de la lumière a aussi été menée. Il en résulte la lumière transmise de manière diffuse est une contribution non-négligeable. Ainsi, la transmission totale des réseaux synthétisés est nettement plus importante que celle envisagée au départ. En moyenne, après traitement, les réseaux possèdent un couple $R_{\square}/T\%$ proche de 1000Ω pour 85%T.

Enfin, nous avons pu montrer tout l'intérêt d'utiliser l'électrofilage plutôt qu'une autre technique de dépôt en voie liquide par la fabrication d'électrodes sur des substrats à motifs. Différentes morphologies de substrats ont été étudiées et nous avons pu montrer, que pour des conditions similaires, l'électrospinning présente deux avantages majeurs : la conformabilité et le coût en matière première. En effet, là où le spray ne permet pas un recouvrement uniforme des défauts du substrat, amenant à une résistance de surface infinie, nous avons pu démontrer des performances de conduction à travers des défauts à dimensions très supérieures à la taille des nanofibres. Ceci permet d'envisager la fabrication de réseaux très conducteurs quel que soit la géométrie du substrat. Nous avons finalement pu fabriquer des réseaux auto-supportés de nanofibres conductrices ce qui pourrait être une avancée intéressante dans le domaine de l'électronique nomade.

Le second volet de mon travail de thèse a consisté en l'étude de la fabrication de nanofibres composites à base de nanofils métalliques et de leurs propriétés. Nous avons

concentré nos efforts sur la synthèse de nanofils d'or. De nombreux paramètres de synthèse ont été étudiés et il nous est apparu très délicat de maîtriser totalement la synthèse de ces nano-objets en des quantités applicables. Nous avons finalement pu utiliser des nanofils d'argent en quantité très importante par un procédé polyol développé lors d'une thèse précédente au laboratoire.

Deux stratégies d'intégration des fils métalliques ont été menées de front : concentrer les fils au centre d'une fibre cœur-coquille par électrospinning co-axial pour maximiser la probabilité de contact entre eux (fils d'or) ou tenter d'intégrer des quantités très importantes de fils en maîtrisant leur stabilité colloïdale par filage conventionnel (fils d'argent). Pour la partie fils d'or, le filage par co-extrusion, nous a permis d'obtenir des fibres cœur-coquille de 630nm de diamètre externe et 295nm de diamètre interne avec la présence de nano-objets métalliques au cœur. Cependant, leur quantité est relativement faible et la structure core-shell est difficile à maintenir.

Nous avons pu fabriquer des fibres composites PVP:Nanofils d'argent par filage conventionnel, avec un taux de dopage inédit dans la littérature pour ce genre de nanostructures. La stabilité colloïdale de tels édifices semble cependant le critère primordial permettant un dopage important. D'un point de vue performances, les réseaux sont peu conducteurs car malgré un taux de remplissage linéaire des fibres quasi-continu, les résistances de contact induites par le PVP sont trop importantes. Ce genre de structure est tout de même intéressant car la gaine de PVP peut servir de barrière de protection aux fils pour y éviter toute réaction parasite en surface. Des essais de dépôt localisé des fibres par électrospinning assisté par impression 3D laissent présager de résultats intéressants en permettant d'augmenter le nombre de contact entre les fils.

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Introduction - Figure 1 : Candidats potentiels au remplacement de l'ITO et évolution de leur marché par l'IDTechEx.....	2
CHAPITRE I :	
Figure 1 : Principe de la résistance carrée d'une couche mince.....	6
Figure 2: Structures de bandes d'un TCO non dopé (à gauche), dopé N (au centre), dopé P (à droite)	7
Figure 3: Film d'ITO transparent sur du verre ⁵	8
Figure 4: Fracture progressive d'un film d'ITO (100nm) pendant un test de traction horizontal (dans le sens de la flèche), a)ITO non tracté, b)1,28% de traction, c)1,42%, d)3,42% ¹²	8
Figure 5 : Principe de la percolation électrique pour des nano-objets 1D ²¹ : a) régime non percolant, b) régime percolant.....	10
Figure 6 : Clichés de microscopie en transmission de feuillets de graphène (a et b) ²⁷ et de nanotubes de carbone ²⁸	11
Tableau 1 : Propriétés optoélectroniques de différents réseaux de nanotubes de carbone.....	12
Figure 7 : Performances optoélectroniques ($R=f(T)$) des différentes alternatives à l'ITO ³⁵	12
Figure 8 : Mécanisme de croissance des nanofils d'argent proposé par Sun ⁵⁵	14
Figure 9 : Clichés MEB après décantation de nanofils d'argent : (a) produit décanté, (b) surnageant ⁵⁸	14
Figure 10 : Cliché MEB de nanofils de cuivre. Insert : Germes sphériques de nanofils de Cu ⁶⁴	15
Figure 11 : Clichés TEM de nanofils d'or obtenus a) par voie aqueuse ⁷² , b) par voie organique ⁶⁵	16
Figure 12 : Evolution des performances optoélectroniques de dépôts de nanofils d'argent en fonction du facteur d'aspect des fils et de la densité du réseau ²⁴	17
Figure 13: Evolution de R_{\square} en fonction de la transmittance à 550 nm de films minces de nanomatériaux ⁸¹ ...	17
Figure 14 : Evolution de R_{\square} en fonction du temps (en jours) pour des fils de cuivre, d'argent et de curponickel ⁸⁴	18
Figure 15 : Evolution de la conductivité d'élastomères à base de nanofils de cuivre : (a) flexion vers le haut, (b) flexion vers le bas, (c) flexion verticale, (d) étirement ⁸⁹	19
Figure 16 : Procédé de fabrication d'électrodes transparentes à base de nanofils d'or par méthode « template » ⁹³	20
Figure 17 : Structures chimiques des différents polymères conducteurs : (a) polypyrrole, (b) polythiophène, (c) polyaniline.....	21
Figure 18 : (a) Réaction de polymérisation du monomère EDOT selon De Leuw ¹⁰⁹ , (b) structure du PEDOT:PSS	21
Figure 19 : (a) Courbes $T=f(R)$ pour des films minces de PEDOT:PSS rincés par différentes solutions, (b) spectres UV des films minces dopés ¹¹⁴	22
Figure 20 : Evolution de l'efficacité de la cellule solaire organique (IFOSC) et la cellule en ITO (OSC) au cours de tests de flexion (rayon de courbure 8mm) ¹¹⁶	23
Figure 21: Nombre de publications obtenues par année sur le terme 'electrospinning' sur la base de données Sci-Finder	25

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 22: Configuration classique d'un système d'électrospinning.....	26
Figure 23 : Premières observations du cône de Taylor lors de l'application d'un champ électrique à un liquide ¹²⁷	26
Tableau 2: Différents couples Polymère/Solvant pour l'électrospinning et leur application.....	27
Figure 24 : Recouvrement des chaînes de polymère en fonction de la concentration (a) régime dilué, b) début de recouvrement, c) semi-dilué, d) concentré ¹⁴¹).....	28
Figure 25: Evolution de la morphologie de fibres de PDLA dans le DMF en fonction de la concentration massique en PDLA ¹⁴²	29
Figure 26 : Evolution de la morphologie des fibres en fonction du poids moléculaire du Polyamide (à gauche 17kDa, au centre 20kDa, à droite 32kDa) ¹⁴⁵	30
Figure 27 : Evolution exponentielle du diamètre des fibres en fonction de la viscosité de la solution ¹⁴⁵	30
Figure 28: Morphologies obtenues après filage de PS à 20wt% dans le a)THF b) Chloroforme c)DMF ¹⁴⁶	31
Figure 29 : Variation des différents paramètres en fonction de l'ajout de NaCl, LiCl et MgCl2 à une solution de PA à 32wt% ¹⁴⁵	31
Figure 30: Morphologie de fibres de PDLA après ajout de a) KH ₂ PO ₄ b) NaH ₂ PO ₄ c) NaCl ¹⁴²	32
Figure 31 : Evolution des diamètres des fibres en fonction du tension, à gauche PVP/EtOH ¹⁴⁸ , à droite Nylon et SLPF/Acide formique ¹⁴⁹ , en bas PVA/Eau.....	33
Figure 32 : Evolution de la morphologie de fibres de nylon à faible distance de travail a) 2cm b) 0,5cm.....	34
Figure 33 : Evolution de la morphologie de fibres de gélatine à grande distance de travail à gauche 7,5cm et à droite 20cm ¹⁵¹	34
Figure 34: Evolution du diamètre des fibres de PVP en fonction du débit de la solution ¹⁴⁸	35
Figure 35: Evolution de la morphologie de fibres de PHBV en fonction du débit de la solution : a) 2mL/h, b) 3,5mL/h, c) 5,6mL/h, d) 9mL/h ¹⁵³	35
Figure 36: Evolution du diamètre des fibres de PVP en fonction de la température (les différentes formes représentent différentes humidités), pour deux distances de travail ¹⁵⁵	36
Figure 37 : Nanofils de PAN filés à 32°C (en haut) et à 88°C (en bas) ¹⁵⁶	37
Figure 38: Diamètre des pores de nanofibres de Polystyrène filées en variant l'humidité de la chambre d'électrospinning.....	38
Figure 39: Surface de nanofibres de PS filées à a) 50%RH, b) 30%RH et c) 20%RH.....	38
Figure 40: Apparition de perles sur des fibres de PEO à humidité variable et évolution du diamètre des fibres ainsi fabriquées.....	39
Figure 41 : Procédé de fabrication de nanofibres de métal par électrofilage ¹⁶⁶	41
Figure 42 : Fabrication d'électrodes transparentes par électrofilage selon Cui : (a) différentes étapes du procédé, (b) Images MEB de la morphologie des nano-objets obtenus.....	41
Figure 43 : Courbes T=f(R) pour les réseaux à base de nanotuites par électrofilage ¹⁶⁷	42
Figure 44 : (a) Clichés MEB de nanocables de PVP:Ag (2,8wt% en Ag), (b) Courbes I(V) de nanofibres PVP:Ag ¹⁷¹	42
Figure 45 : Courbes I(V) en fonction de l'ajout de DMSO à la solution à filer.....	44

Figure 46: Evolution des morphologies des fibres de PVA/PEDOT :PSS en fonction de l'addition de solvants : b)DMF, c) THF, d)PolyEthylèneGlycol e) DMSO, f) Ethylène Glycol. ¹⁷⁵	44
Figure 47 : Images TEM de nanotubes de carbone dans des nanofibres de PVP/PEDOT:PSS pour la détection de COV.....	45
Figure 48 : Courbes I(V) des fibres de PVP/PEDOT:PSS à différentes déformations.....	46
CHAPITRE II :	
Figure II - 1: Structure chimique des différents polymères utilisés pour le filage du PEDOT:PSS, leurs poids moléculaires et le fournisseur	64
Figure II - 2: Procédé de fabrication de nanofibres conductrices à base de PEDOT:PSS	65
Figure II - 3 : Exemple de suivi du filage par une caméra.....	66
Figure II - 4: Montage classique d'électrofilage utilisé pour la fabrication de réseaux de nanofibres de PEDOT:PSS	67
Figure II - 5 : Schéma du montage d'électrofilage sous atmosphère contrôlée.....	68
Figure II - 6 : Procédé de fabrication de nanofibres conductrices à base de nanofils d'argent et d'or	69
Figure II - 7 : Schéma du procédé polyol de synthèse de nanofils d'argent ¹	70
Figure II - 8 : Procédé de synthèse des nanofils d'or en fonction du type de solvant/tensioactif utilisé : voie organique ou aqueuse.....	72
Figure II - 9 : Schéma illustrant les voies de fabrication de solutions de PVP/Solvant/AgNFs.....	73
Figure II - 10 : Représentation schématique d'une aiguille de filage co-axial et images MEB de nanofibres obtenues dans la littérature par co-extrusion : a)fibres cœur-coquille simples, b) et c) fibres multi-canaux ⁴	76
Figure II - 11 : Phénomènes d'interactions lumière-matière observables lors de l'analyse UV-Visible.....	79
Figure II - 12 : Principe de fonctionnement d'une mesure 4P.....	80
Figure II - 13 : Géométries des différents rhéomètres les plus classiquement utilisés : a) cylindres co-axiaux, b)plan-plan, c)cône-plan ¹⁰	81
CHAPITRE III :	
Figure III - 1 : Clichés de la pointe de l'aiguille de filage montrant l'effet corona observé pour les solutions de PEDOT:PSS/PVP	86
Figure III - 2: Clichés MEB de nanofibres de PEDOT:PSS/PVA (5,6wt%) à différents grossissements, distribution du diamètre des fibres obtenues	87
Figure III - 3 : Clichés MEB de nanofibres de PEDOT:PSS/PVA (7wt%) à différents grossissements.....	87
Figure III - 4 : Evolution du module visqueux et du module élastique de solutions de PEDOT:PSS/PVA à concentration en PVA fixe	88
Figure III - 5 : Evolution du module visqueux et du module élastique des solutions de PVA seul dans l'eau à concentration variable.....	89
Figure III - 6 : Evolution du module visqueux et du module élastique des solutions de PEDOT commercial ou formulé.....	89

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure III - 7 : a),b),c), Clichés MEB de dépôts de PEDOT:PSS/PEO des échantillons précédents présentant une structure a) fortement perlée b) beads and strings, c) parfaitement fibreuse ; d),e) distribution des diamètres des fibres obtenues pour les échantillons b) et c) respectivement.....	91
Figure III - 8 : Evolution du module visqueux et du module élastique des solutions de PEDOT:PSS/PEO à différentes concentrations en PEO et à PEDOT:PSS fixe (2g).....	92
Figure III - 9 : Evolution du module visqueux et du module élastique des solutions de PEO en présence de PEDOT:PSS ou non et de DMF	92
Figure III - 10 : Mécanisme de réticulation des chaînes de PSS en présence de PEO proposé par Subramanian ⁷	93
Figure III - 11 : Clichés MEB de 3 réseaux obtenus en conditions ambiantes à différentes dates	95
Figure III - 12 : Schéma des différentes zones de filage donc nous avons modifié la température.....	96
Figure III - 13 : Clichés MEB de nanofibres de PEO/PEDOT:PSS obtenues en chauffant la solution à 35°C à différents grossissements.....	96
Figure III - 14 : Clichés MEB de nanofibres de PEO/PEDOT:PSS obtenues en chauffant la zone de filage à 35°C à différents grossissements.....	97
Figure III - 15 : Clichés MEB de nanofibres de PEO/PEDOT:PSS obtenues en chauffant le collecteur à 35°C à différents grossissements.....	97
Figure III - 16 : Clichés MEB de nanofibres obtenues à différents taux d'humidité relative dans la boîte : a),b) 7%RH ; c),d) 20%RH ; e),f) 25%RH ; g),h) 33%RH ; i),j) 44%RH ; k) 75%RH ; l) 95%RH	99
Figure III - 17 : Diamètre moyen des fibres de PEDOT:PSS/PEO électrofilées à différentes humidités	100
Figure III - 18 : Evolution de la transmission en fonction de R_{\square} pour des fils de diamètre croissant.....	Erreur !
Signet non défini.	
Figure III - 19 : (à gauche) Evolution de la résistance de surface (en noir), de la transmittance spéculaire (en rouge) et du taux de couverture (en bleu) en fonction du temps de filage ; (à droite) comparaison du modèle théorique et expérimental.....	104
Figure III - 20 : Clichés MEB de nanofibres filées pendant (a)30min, (b) 60min, (c) 90min et leurs distributions en diamètre respectives (d,e,f).....	104
Figure III - 21 : Clichés MEB (a) de nanofibres de PEDOT:PSS/PEO as-spun, (b) après EtOH sans stabilisation, (c) après EtOH avec stabilisation, (d) et (e) distribution en diamètre des filaments	106
Figure III - 22 : Clichés MEB de nanofibres de PEDOT:PSS/PEO : (a) à 70°C après 6h, (b) à 130°C pendant 10 minutes.....	107
Figure III - 23: Clichés MEB de (a,e) nanofibres de PEDOT:PSS/PEO as-spun, (c) après EtOH, (f) après EG, (c,g) distribution en diamètre des filaments as-spun, (d,h) distribution en diamètre des filaments traités	108
Figure III - 24 : Clichés MEB de (a) nanofibres as-spun, (b) nanofibres après H ₂ SO ₄ 1M, (c) nanofibres après H ₂ SO ₄ pur.....	109
Figure III - 25 : (a) Evolution des performances des T en fonction de R_{\square} en fonction du type de traitement, (b,c,d,e) images des électrodes pour des temps de traitement EtOH de 0,1,2,5 minutes respectivement.....	110
Figure III - 26 : (a) Contacts entre fibres après immersion dans l'éthanol, (b) Nanofibres initiales	110
Figure III - 27 : (a) Contacts entre fibres après immersion dans l'éthanol, (b) Nanofibres initiales	112
Figure III - 28 : Evolution du haze des électrodes en fonction du temps de traitement.....	113

Figure III - 29 : Représentation de T en fonction de R_{\square} après traitement et mesure de la transmission totale, les lignes pleines représentent $T=f(R_{\square})$ théorique non traité, les lignes pleines représentent $T=f(R_{\square})$ théorique traité	114
Figure III - 30 : Schéma des substrats à défauts fabriqués dans le cadre de notre étude	115
Figure III - 31: Clichés MEB des nanofibres de PEO/PEDOT/PSS déposées sur substrats texturés : a) sur substrat rainuré à faible grandissement b) à fort grandissement ; c) sur substrat avec marche à faible grandissement d) à fort grandissement.....	115
Figure III - 32 : Clichés MEB de nanofibres de PEO/PEDOT:PSS après traitement : a) sur substrat rainuré à fort grossissement et faible grossissement en encart, b) sur substrat à marche à fort grossissement et faible grossissement en encart.....	117
Figure III - 33 : Représentation $T=f(R_{\square})$ pour les substrats à défauts et exemple de mesure 4P au travers des défauts.....	118
Figure III - 34 : a), b) Clichés MEB de nanofibres de PEO/PEDOT:PSS déposées sur tissu.....	119
Figure III - 35 : Photo d'une membrane conductrice autosupportée fabriquée par électrofilage	120

CHAPITRE IV :

Figure IV - 1 : Evolution de R_{\square} en fonction de T pour des nanofils d'or de diamètre croissant	126
Figure IV - 2 : Clichés TEM de nanoparticules d'or servant de germes à la synthèse des fils	127
Figure IV - 3 : Spectre UV de nanoparticules d'or et de nanofils en voie aqueuse.....	127
Figure IV - 4 : Clichés TEM d'une synthèse de nanofils d'or typique, distribution taille et facteur d'aspect des nanofils synthétisés.....	128
Figure IV - 5: Modification du procédé de synthèse des nanofils d'or	129
Figure IV - 6 : Clichés TEM d'une synthèse de nanofils d'or diluée, distribution taille et facteur d'aspect des nanofils synthétisés.....	129
Figure IV - 7 : Impact de la température sur la construction des nanofils d'or ⁶	134
Figure IV - 8 : Clichés TEM de synthèses de fils d'or catalysées à l'argent et au platine	136
Figure IV - 9 : Cliché MEB de la solution de nanofils d'argent après synthèse ¹⁰	137
Figure IV - 10 : Clichés MEB: a) du surnageant, b) de la solution décantée ¹⁴	137
Figure IV - 11: Schéma de concentration des nanofils par électrofilage coaxial	139
Figure IV - 12: Schéma de l'aiguille de filage par co extrusion	139
Figure IV - 13 : Photos des aiguilles durant la coextrusion AuNWs-PVP dans le chloroforme avec a) le PVP en solution intrérieure, b) le PVP en solution extérieure	140
Figure IV - 14 : Photos de l'aiguille durant la coextrusion du mélange AuNWs-PVP dans le cyclohexane et clichés de microscopie en transmission de fibres coaxiales	141
Figure IV - 15 : Tableau des différents débits étudiés, clichés MEB obtenus pour les échantillons correspondants	143
Figure IV - 16: Clichés TEM de nanofibres obtenues par coextrusion pour des débits internes >> débits externes	144
Figure IV - 17 : Cliché MEB de filaments de PVP électrofilés (a) et leur distribution en diamètre (b)	145

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure IV - 18 : Clichés MEB de filaments de PVP filés à 9kV à différents débits : a)0,7mL/h, b) 0,8mL/h, c)0,9mL/h, d) 1mL/h; b),d),f) et h) sont les distributions des diamètres obtenus ; i) évolution du diamètre en fonction du débit de la solution	146
Figure IV - 19: Clichés MEB de filaments de PVP filés à 0,9mL/h à différents voltages : a)8kV, b) 9kV, c)10kV; b),d) et f) sont les distributions des diamètres obtenus ; g) évolution du diamètre en fonction du voltage de la solution	147
Figure IV - 20 : a) solution homogène de PVP:AgNFs, b) présence de fagots de nanofils d'Ag en suspension	148
Figure IV - 21 : Clichés MEB de fibres composites AgNFs:PVP (détecteur BSED : points les plus clairs correspondent aux nanofils d'Ag intégrés dans les fibres)	149
Figure IV - 22 : Cliché MEB de nanofibres composites PVP:AgNFs electrofilées dans le méthanol à 4g.L ⁻¹ : a) et c) clichés avec détecteur BSED, b) et d) clichés identiques avec un détecteur ETD classique.....	150
Figure IV - 23 : Cliché MEB de nanofibres composites PVP:AgNFs electrofilées dans le méthanol à 8g.L ⁻¹ : a) et c) clichés avec détecteur BSED, b) et d) clichés identiques avec un détecteur ETD classique.....	151
Figure IV - 24 : Cliché MEB de nanofibres composites PVP:AgNFs electrofilées dans le méthanol à 12g.L ⁻¹ : a) et c) clichés avec détecteur BSED, b) et d) clichés identiques avec un détecteur ETD classique.....	152
Figure IV - 25 : Courbes DSC de nanofibres composites: PVP:AgNFs en bleu, PVP seul en rose.....	154
Figure IV - 26 : Représentation schématique du montage d'électrofilage 3D en boite à gants.....	155
Figure IV - 27 : Photos de la zone de filage continu pour: a)PVP seul 5mm, b) PVP+AgNFs 5mm, c) PVP+AgNFs 10mm, d) Filage turbulent.....	156
Figure IV - 28 : Clichés MEB de pistes de polymère filées par impression 3D: a) et b) lignes parallèles; c) et d) lignes perpendiculaires.....	156
Figure IV - 29 : Clichés MEB de différents échantillons filés par impression 3D après optimisation, a),b),d) : lignes parallèles, c) image rapprochée de b) échelle 200µm ; e),g),h) : lignes perpendiculaires, f) image rapprochée de e) échelle 100µm.....	157
Figure IV - 30 : Clichés MEB des essais préliminaires de différents échantillons filés par impression 3D en présence de nanofils d'argent	158