



HAL
open science

Mise en forme de matériaux carbonés biosourcés par voie liquide

Julien Roman

► **To cite this version:**

Julien Roman. Mise en forme de matériaux carbonés biosourcés par voie liquide. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0202 . tel-02456468

HAL Id: tel-02456468

<https://theses.hal.science/tel-02456468>

Submitted on 27 Jan 2020

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
Spécialité : Chimie - Physique

Par Julien ROMAN

**Mise en forme de matériaux carbonés biosourcés
par voie liquide**

Sous la direction de Philippe POULIN et la co-direction d'Alain DERRE

Soutenue le 5 Novembre 2019

Devant la commission d'examen formée de :

M. Sylvain DEVILLE	Directeur de Recherche – CNRS, Cavaillon	Rapporteur/Président
Mme. Martine MAYNE	Directrice de Recherche – CEA-CNRS, Paris-Saclay	Rapporteur
Mme. Céline LARGEAU	Chef de projet R&T – IRT Jules Verne, Bouguenais	Examinatrice
M. Alain DERRE	Chargé de Recherche – CNRS, Bordeaux	Co-directeur de thèse
M. Philippe POULIN	Directeur de Recherche – CNRS, Bordeaux	Directeur de thèse

Remerciements

Le bon déroulement de mes travaux de thèse n'aurait pas pu être réalisé avec succès sans de nombreux acteurs que je me dois de remercier.

Je voudrais tout d'abord remercier l'IRT Jules Verne pour avoir financé mes travaux de thèse. Je remercie également l'ensemble des partenaires industriels du projet FORCE : la plateforme technologique CANOE, Arkema, Chomarat, Décathlon, Faurecia, PSA, Mersen, Plastic Ommium, Renault, Stelia Composites, Tembec et Total.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres du jury : Mr Sylvain Deville, Mme Martine Mayne, Mme Céline Largeau, Mr Cuong Pham-Huu d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Merci pour vos commentaires et vos questionnements permettant une discussion très enrichissante.

J'aimerais sincèrement remercier mes directeurs de thèse Philippe Poulin et Alain Derré pour votre disponibilité, vos conseils, et votre bonne humeur, permettant de très bons échanges scientifiques (et pas que ! Oui le goût pour le vin rouge bordelais a également fait l'objet de plusieurs discussions). Vous avez été très importants pour ma progression scientifique, je vous en remercie grandement. Merci de m'avoir fait confiance pour ce sujet de thèse. C'était un réel plaisir de travailler avec vous. Je vous souhaite le meilleur pour la suite aussi bien scientifiquement que personnellement. Au plaisir de se revoir autour d'une bonne bouteille de vin !

Je remercie également l'ensemble des membres de l'IRT Jules Verne et de CANOE que je j'ai pu côtoyer. Je remercie plus particulièrement Philippe Le Bot, Sandy Moisan, Céline Largeau, Alexandre Hauck (bon courage pour ta thèse) de l'IRT Jules, et Célia Mercader, Simon Jestin ainsi que Marie Föllmer de CANOE avec qui j'ai pu très facilement collaborer et échanger durant ma thèse. Pour ce qui est des collaborations, je remercie Alain Celzard et son équipe de l'université de Lorraine pour les mesures de BET et leur expertise sur les carbones poreux. Je remercie également Jing Zhong pour les discussions sur l'impression 3D d'oxyde de graphène.

Je remercie Cécile Zakri, directrice du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) qui a été mon laboratoire d'accueil pendant ces trois dernières années. Plus particulièrement, j'aimerais adresser un très grand merci à l'ensemble des membres de l'équipe Nanotubes et Graphène (NTG) ! Un grand merci à Wil, l'ingénieur d'étude du groupe sans qui la plupart des manips n'auraient jamais pu voir le jour. Merci à toi pour ta bonne humeur, ta disponibilité, les nombreuses commandes de tubes à centrifuger, le bon café du matin franchement moulu, et de m'avoir inculqué la mentalité de la « grosse équipe ». On a vraiment bien rigolé ! Je voudrais également remercier les autres permanents

Remerciements

du groupe et plus particulièrement Jinkai Yuan et Alain Pénicaud pour vos conseils et discussions très enrichissantes, me permettant d'étoffer mes connaissances scientifiques. Enfin j'aimerais remercier l'ensemble des doctorants et post-doctorants actuels et passés du groupe NTG pour la bonne ambiance et l'aide collective au quotidien. Merci à Fernando (mon duo dans le projet FORCE), Cintia, Franco (« saluuuuuut »), Katerina, Ferdinand, Marie et Marco (« vendredi is a big day for the Science ») de m'avoir accueilli et aidé lorsque je suis arrivé dans le groupe. Merci à Manu, « alias le moniteur du permis bière » (ps : je m'excuse encore des explosions imprévues dans le four !). Merci à Sarah pour sa bonne humeur et ses conseils lors des répétitions de soutenance, le labo 113 est à toi ! Merci à Sara pour l'ensemble de ses conseils. Merci à Joao pour les discussions très intéressantes (la tradition du mercredi sera maintenue !). Bon courage à vous tous pour la fin de votre thèse, et à bientôt !

Je remercie également l'ensemble des services du laboratoire qui permettent de faciliter au quotidien les tâches administratives et matérielles des doctorants. J'aimerais remercier plus particulièrement Corinne Amengual, Caroline Legrand, Béatrice Dupin, Elizabeth Hortolland et Evangéline Lounissi pour avoir toujours répondu à mes questionnements administratifs, pour l'organisation des missions et la venue des membres de mon jury de thèse. Merci beaucoup à Nathalie pour sa gentillesse et son aide au quotidien pour conseiller tous les doctorants du laboratoire. Je remercie Pascal Merzeau du service instrumentation ainsi que Philippe Barboteau et Emmanuel Texier de l'atelier mécanique pour leurs aides précieuses sur le montage d'électrofilage. Je remercie Jean Paul Chapel et Christophe Schatz pour m'avoir pris en stage deux années consécutives et m'avoir recommandé à Philippe ! Un grand merci à Isabelle Ly pour les superbes images MEB. Également, un grand merci à Éric Laurichesse pour son aide au quotidien, et pour m'avoir formé sur tout un tas de techniques de caractérisation, plus particulièrement pour m'avoir laissé utiliser l'ultracentrifugeuse de manière intensive (je pense que j'ai bien amorti la machine). Je remercie Ahmed Bentaleb mon voisin de bureau alias « le chef du sous-sol » pour les nombreuses mesures de DRX et discussions footballistiques, automobiles, politiques à l'heure du goûter autour d'un financier. Ahmed je te laisse volontiers les enjoliveurs pour ta future voiture (j'espère que tu vas bientôt l'acheter !). D'ailleurs, j'attends toujours ma Golf 7R pour mon cadeau de thèse ! Tant que nous sommes au sous-sol, je voudrais remercier Etienne mon co-bureau et accessoirement mon partenaire et adversaire de ping-pong bureau (désolé je resterai toujours le champion incontesté). Merci à lui pour avoir réussi à me supporter pendant la période de rédaction. Je plains le prochain arrivant dans le bureau lorsque tu rédigeras, bon courage à lui ou elle.

Je remercie l'ensemble des doctorants et post-doctorants du CRPP avec qui j'ai pu échanger. Je voudrais remercier plus particulièrement l'ensemble des doctorants de ma promotion : Penny, Romain Dezert, MC Cooper (+ Armand), Raju, Maxime et Angela. Merci pour ces super cadeaux de thèse, vous êtes géniaux ! Merci Jérémy ainsi que tous les membres du groupe de Nicolas Mano pour

Remerciements

vos conseils. Je remercie Sylvain, Quentin et Romain Poupart membres de la ligue MPG (le FC Sale United toujours leader !). Je n'oublie pas les personnes avec qui j'ai pu déjeuner le midi dans la salle du thé : Rafael, Hélène, Artem, Maëva, Joanna, Vincent, Pierre Etienne, merci à vous.

Au niveau sportif je voudrais tout d'abord remercier l'équipe de Foot 5 CTVVMB : Vincent, Saïd, Bastien, Adrien, Louis. Comment ne pas remercier l'ensemble des membres du TC Brivazac ? Un grand merci à tous ses adhérents et plus particulièrement à sa présidence : Christophe et Stéphane ! Notre petit déplacement à Monségur un jour de tempête m'a bien aidé à décompresser avant la soutenance, merci à vous deux. Je remercie également l'ensemble des autres partenaires avec qui j'ai pu jouer que ce soit à l'entraînement ou en match par équipe : Romain, Éric, Thomas, JC, Samy, Victor. Bon courage pour les futures saisons, je suivrai cela de prêt sur le Hangouts du club !

A présent, j'aimerais remercier l'ensemble des personnes de mon entourage familial, les amis de longue date qui étaient présents lors de ma soutenance et pour leur aide lors du pot de thèse. J'aimerais également remercier mes amis d'enfance : Nicolas, Antoine, Sami, Louis, Kevin. Un grand merci à vous, on se revoit très bientôt !

Je remercie l'ensemble des membres de ma famille : oncles, tantes, cousins et cousines. Merci à vous tous pour vos messages d'encouragement. Je remercie grandement mes grands-mères pour leur soutien. J'aimerais remercier de tout cœur Penny que j'ai rencontré durant ma thèse. Merci de m'avoir supporté pendant ces trois ans, un grand merci à toi et félicitation pour ta thèse ! Se agapo poli !! Enfin, je voudrais dédier cette thèse à mes parents qui m'ont toujours aidé et soutenu tout au long de cette aventure. Je ne serais comment vous remercier, merci du fond du cœur.

TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations.....	i
Introduction générale.....	1
<u>CHAPITRE I : Contexte Général et Etude Bibliographique.....</u>	5
I.1 <u>La Lignine.....</u>	6
I.1.1 Origine et structure de la lignine.....	6
I.1.2 Procédés d'extraction de la lignine.....	8
I.1.3 Applications de la lignine.....	10
I.2 <u>Les nanofibres de carbone.....</u>	11
I.2.1 Généralités sur les fibres et nanofibres de carbone.....	11
I.2.2 Synthèse des nanofibres de carbone.....	13
I.2.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur.....	13
I.2.2.2 L'Electrofilage.....	14
a) Généralités et paramètres d'électrofilage.....	14
b) Précurseurs et traitements thermiques.....	20
c) Applications et domaines de recherche.....	22
I.2.3 Etat de l'art de l'élaboration de nanofibres de carbone ex-lignine.....	23
I.3 <u>L'oxyde de graphène pour l'élaboration de matériaux nanocomposites.....</u>	30
I.3.1 Structure et synthèse de l'oxyde de graphène.....	30
I.3.2 Propriétés et applications générales pour l'oxyde de graphène.....	32
I.3.3 Etat de l'art de l'élaboration de matériaux nanocomposites carbonés à base d'oxyde de graphène.....	33
I.4 <u>L'impression 3D pour l'élaboration de matériaux carbonés structurés.....</u>	38
I.4.1 Généralités sur l'impression 3D.....	38
I.4.2 Principe de l'impression 3D pour des fluides visqueux.....	40
I.4.3 Etat de l'art de l'élaboration de matériaux carbonés par impression 3D.....	44
I.5 <u>Conclusion et objectifs de la thèse.....</u>	48
Références.....	49
<u>CHAPITRE II : Matériels et Méthodes.....</u>	59
II.1 <u>Produits et composés chimiques.....</u>	60
II.2 <u>Préparation des systèmes de formulations.....</u>	62
II.2.1 Dispersions de lignine/alcool polyvinylique dans le DMSO.....	62
II.2.2 Dispersions de lignine/alcool polyvinylique/oxyde de graphène dans le DMSO.....	62
II.2.3 Gels d'oxyde de graphène dans l'eau.....	64
II.2.4 Gels d'oxyde de graphène/lignine dans l'eau.....	65

II.3 Procédés d'élaboration des échantillons.....	66
II.3.1 Electrofilage.....	66
II.3.2 Tressage des nanofibres.....	67
II.3.3 Impression 3D.....	69
II.4 Traitements chimiques et thermiques.....	70
II.4.1 Lyophilisation.....	70
II.4.2 Réduction sous hydrazine.....	70
II.4.3 Thermostabilisation oxydative.....	71
II.4.4 Carbonisation.....	71
II.4.5 Graphitisation.....	72
II.5 Caractérisations.....	73
II.5.1 Thermiques.....	73
II.5.2 Rhéologiques.....	75
II.5.3 Mécaniques.....	77
II.5.4 Structurales.....	78
II.5.5 Electriques et électrochimiques.....	85
Références.....	88

CHAPITRE III : Elaboration de nanofibres de carbone à base de lignine.....

III.1 Formulation des solutions de filage.....	92
III.1.1 Solubilité des gammes de lignine.....	92
III.1.2 Diagramme de phase ternaire.....	93
III.1.3 Propriétés rhéologiques.....	96
III.2 Elaboration des nanofibres polymères précurseurs.....	98
III.2.1 Relation entre formulation et morphologie des nanofibres.....	98
III.2.2 Relation entre procédé de filage et morphologie des nanofibres.....	100
III.2.3 Miscibilité des composants solides.....	102
III.2.4 Propriétés des nanofibres précurseurs.....	105
III.3 Elaboration de mats de nanofibres de carbone ex-lignine.....	107
III.3.1 Cycles de carbonisation.....	107
III.3.2 Morphologie des nanofibres de carbone.....	110
III.3.3 Propriétés mécaniques.....	112
III.3.4 Propriétés structurales.....	114
III.3.5 Propriétés électrochimiques.....	117
III.3.6 Influence de la graphitisation sur la microstructure.....	118

III.4 <u>Elaboration de tresses de nanofibres de carbone ex-lignine pour des applications potentielles de microélectrodes</u>	121
III.4.1 Morphologie des tresses de nanofibres de lignine.....	121
III.4.2 Propriétés mécaniques des tresses de nanofibres de carbone.....	122
III.4.3 Propriétés structurales des tresses de nanofibres de carbone.....	123
III.4.4 Propriétés électrochimiques des tresses de nanofibres de carbone.....	124
III.5 <u>Conclusion</u>	127
Références	128

CHAPITRE IV : Elaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de lignine et d'oxyde de graphène.....131

IV.1 <u>Formulation des solutions de filage</u>	132
IV.1.1 Solubilité du GO dans le DMSO.....	132
IV.1.2 Diagramme de phase des mélanges lignine/GO/PVA/DMSO.....	133
IV.1.3 Propriétés rhéologiques.....	136
IV.2 <u>Elaboration des nanofibres polymères nanocomposites</u>	137
IV.2.1 Relation entre formulation et morphologie des nanofibres.....	137
IV.2.2 Miscibilité des composants solides.....	139
IV.2.3 Propriétés des nanofibres polymères nanocomposites.....	140
IV.3 <u>Elaboration de mats de nanofibres de carbone ex-lignine-GO</u>	143
IV.3.1 Morphologie des nanofibres de carbone.....	143
IV.3.2 Propriétés structurales.....	145
IV.3.3 Propriétés mécaniques	147
IV.3.4 Propriétés électrochimiques.....	148
IV.4 <u>Conclusion</u>	150
Références	151

CHAPITRE V : Impression 3D de matériaux composites carbonisés.....153

V.1 <u>Elaboration de structure 3D carbonisées à base de GO</u>	154
V.1.1 Formulation et rhéologie des encres de GO.....	154
V.1.2 Relation entre rhéologie et procédé d'impression.....	156
V.1.3 Morphologie et structure des objets 3D.....	157
V.1.4 Propriétés microstructurales.....	160
V.1.5 Densité et propriétés surfaciques.....	167
V.1.6 Propriétés mécaniques.....	169

V.2 <u>Elaboration de structures 3D composites carbonisées à base de GO-lignine</u>	171
V.2.1 Formulation et rhéologie des encres composites GO-lignine.....	171
V.2.2 Relation entre rhéologie et procédé d'impression.....	173
V.2.3 Propriétés thermiques.....	173
V.2.4 Morphologie et structure des objets 3D composites.....	174
V.2.5 Propriétés microstructurales.....	176
V.2.6 Densité et propriétés de conductivité électrique.....	180
V.2.7 Propriétés mécaniques.....	182
V.3 <u>Conclusion</u>	184
Références	185
Conclusion générale et Perspectives	187

Liste des abréviations

ABS	Acrylonitrile butadiène styrène
ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Brunauer, Emmett et Teller
CV	Voltamétrie cyclique
CVD	Croissance chimique en phase vapeur
DMA	Analyse mécanique dynamique et thermique
DMAc	Diméthylacétamide
DMEU	Diméthyle éthylène urée
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
EDX	Spectroscopie dispersive en énergie X
Ex-	A base de
FFT	Transformation de Fourier rapide
GO	Oxyde de graphène
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
NTCs	Nanotubes de carbone
PA-6	Polyamide 6
PAN	Polyacrylonitrile
PCU	Polycarbonate d'uréthane
PI	Polyimide
PLA	Acide polylactique
POE	Poly(oxyde d'éthylène)
PVA	Alcool polyvinylique
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
PVP	Polyvinylpyrrolidone
rGO	Oxyde de graphène réduit
T _g	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
3D	Tridimensionnelle

Introduction générale

Les matériaux à base de carbone suscitent un énorme intérêt en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques. La grande variété de matériaux carbonés (diamant, graphite, fullerène, nanotube, graphène) permet leur utilisation dans de nombreuses applications telles que le transport, le stockage d'énergie et la protection de l'environnement. Par exemple, les fibres de carbone sont couramment utilisées en tant qu'éléments de structure ou de renfort dans les matériaux composites. Leur structure graphitique leur permet d'allier des performances mécaniques optimales, ainsi que des qualités en termes de légèreté et de stabilité à haute température. Ainsi, ces matériaux carbonés trouvent des applications dans l'industrie aéronautique et spatiale, et dans des domaines tels que les sports, l'automobile ou l'éolien. Les fibres de carbone sont principalement obtenues à partir de précurseur d'origine fossile avec en grande majorité le polyacrylonitrile (PAN) et le brai mésophase. Cependant la diminution des ressources pétrolières et l'augmentation de la demande en fibre de carbone font de ces matériaux un produit onéreux, et restreint au secteur industriel de haute valeur ajoutée. Des solutions alternatives sont alors nécessaires pour pallier le coût élevé de la matière première. De nombreux travaux de recherches et de projets industriels se sont alors attelés à développer des matériaux carbonés à bas coût.

Depuis plusieurs décennies la recherche pour le remplacement des précurseurs pétrosourcés par des précurseurs alternatifs tels que les biopolymères est en cours. Les récents procédés de raffinage de la biomasse ont permis d'extraire en grande quantité trois principaux composés riches en carbone que sont la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Ces composés sont déjà utilisés dans la chimie des polymères en tant qu'additif ou tensio-actif, mais également dans des applications biomédicales. Plus récemment un engouement se dégage pour l'utilisation de précurseurs biosourcés dans les composites rendant la production de matériau carboné à bas coût envisageable. La cellulose a largement été étudiée en tant que précurseur biosourcé pour les fibres de carbone. Cependant, les propriétés mécaniques obtenues sont bien inférieures à celles obtenues pour les fibres de carbone ex-PAN. De plus, le rendement carbone final après traitement thermique reste relativement faible pour la commercialisation d'un tel matériau. La lignine est un autre candidat pour la production de matériau carboné. La lignine est souvent considérée comme un déchet de l'agriculture et un co-produit de l'industrie papetière. Elle est principalement utilisée comme combustible afin de produire l'électricité nécessaire au fonctionnement des usines. Ainsi, la lignine reste un produit peu cher, encore peu valorisé et disponible en grande quantité pour la production de nouveaux matériaux. Sa structure moléculaire aromatique ainsi que sa teneur en carbone élevée font d'elle un bon candidat pour remplacer les matériaux carbonés à base de PAN.

La plupart du temps les matériaux carbonés à base de lignine utilisés en tant que renfort dans les composites sont les fibres de carbone. Ces fibres peuvent être obtenues par des procédés de filage

Introduction générale

en voies fondue, liquide ou sèche. Chacune de ces techniques permet d'obtenir des fibres précurseur de quelques micromètres de diamètre. Le traitement thermique haute température (1000°C) permet d'obtenir la fibre de carbone finale. Cependant, les propriétés mécaniques des fibres de carbone ex-lignine sont encore relativement faibles. Le carbone produit après pyrolyse de la lignine est généralement amorphe, ce qui limite l'utilisation des fibres en tant que renfort dans les composites.

L'objectif de ce travail de thèse est d'élaborer d'autres matériaux carbonés organisés et prometteurs à base de lignine tels que des nanofibres de carbone et des structures composites tridimensionnelles par voie liquide. Les procédés de synthèse innovants comme l'électrofilage et l'impression 3D permettent d'élaborer ces matériaux.

L'électrofilage permet de produire des fibres polymères en voie liquide avec des diamètres qui varient entre une centaine de nanomètres et quelques micromètres. Après traitement thermique, il est possible d'obtenir des nanofibres de carbone. Celles-ci sont habituellement étudiées pour la conversion et le stockage d'énergie, ainsi que dans les dispositifs de détection. Une approche « bottom up » peut être envisagée pour élaborer des fibres de carbone ex-lignine de diamètre micrométrique par tressage des nanofibres de lignine. L'accès aux propriétés nanométriques des nanofibres de carbone ex-lignine pourraient accroître la tenue mécanique de la fibre finale pour être utilisée comme renfort dans les composites. L'élaboration de nanofibres de carbone nanocomposites semble également prometteuse pour pallier la pauvre organisation microstructurale des fibres de carbone ex-lignine.

L'impression 3D permet d'élaborer tout type de matériaux en volume par ajout ou dépôt de matière par couches. Depuis quelques années, ce procédé de fabrication additive est très utilisé, à la fois dans le milieu industriel et dans les foyers pour des besoins ponctuels. Une large gamme de matériaux tels que les polymères thermoplastiques, les résines, les métaux, et les composés chimiques peuvent être imprimés en 3D. L'impression 3D de composés chimiques formant une encre visqueuse est nécessaire pour l'élaboration de structures carbonées 3D à base de lignine. Cette encre est généralement composée de nanocharges carbonées à très haute concentration afin d'obtenir la rhéologie adéquate pour l'impression 3D. Ainsi, des objets 3D composites biosourcés, carbonisés et résistants mécaniquement peuvent être élaborés.

Ce manuscrit de thèse détaillant l'élaboration de matériaux carbonés à partir d'un précurseur naturel tel que la lignine est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre est une introduction générale aux éléments techniques et chimiques utilisés durant cette thèse. La présentation générale des différents types de lignine et de leurs procédés d'extraction sera donnée. Une présentation plus approfondie des techniques d'électrofilage et d'impression 3D sera effectuée. Une introduction sur les matériaux nanocomposites à base de nanocharges carbonées tel que l'oxyde de graphène (GO) sera également effectuée. Enfin, les états de

Introduction générale

l'art de l'élaboration de nanofibres de carbone ex-lignine par électrofilage, et de l'élaboration d'objets 3D composites carbonés par impression 3D seront développés.

Le second chapitre fait office de chapitre « matériels et méthodes ». Il détaille l'ensemble des produits et composés chimiques, la préparation des systèmes de formulation, les procédés expérimentaux d'élaboration des matériaux, et les caractérisations mises en œuvre.

Trois chapitres résultats font suites. Chacun aborde l'élaboration d'un matériau carboné différent à base de lignine.

Le troisième chapitre présente les résultats obtenus pour l'élaboration de nanofibres de carbone à base de lignine par électrofilage. Chacune des étapes du procédé seront détaillées avec la formulation des solutions de filage, l'élaboration des nanofibres polymères précurseurs, des nanofibres de carbone, pour finir par le tressage des nanofibres de lignine. Une attention particulière sera accordée à la relation entre les paramètres de la formulation et la morphologie des nanofibres avec la réalisation d'un diagramme de phase ternaire. La microstructure des nanofibres de carbone ex-lignine sera évaluée en fonction de la température de carbonisation et de graphitisation. Enfin, les propriétés mécaniques, structurales et électrochimiques des tresses de nanofibres de carbone ex-lignine seront déterminées.

Le quatrième chapitre détaille une voie d'amélioration chimique de la microstructure des nanofibres de carbone ex-lignine. L'élaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de lignine et de GO par électrofilage sera détaillée. La formulation des solutions de filage permettra d'élaborer un diagramme de phase cristal liquide lignine/GO. Les propriétés thermiques, structurales et mécaniques des nanofibres précurseurs et carbonées nanocomposites seront évaluées pour mettre en évidence l'influence du GO sur la dégradation thermique et la microstructure des nanofibres de lignine.

Le dernier chapitre détaille l'élaboration de matériaux composites carbonisés par impression 3D directe d'encres visqueuses. La formulation et la rhéologie des encres viscoélastiques à base de GO et de GO/lignine ont pu être définies. Une attention particulière sera donnée à l'orientation des feuillets de GO lors de l'impression et dans les matériaux carbonés finaux. Les propriétés microstructurales, mécaniques et de conductivité électrique des objets 3D à base de GO et de GO/lignine ont été évaluées. Un effet composite entre la lignine et le GO pourra alors être discuté.

Le manuscrit s'achève sur une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus au cours de la cette thèse. Des perspectives de recherches sont également proposées.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet FORCE (Fibre Optimisée et Réaliste de Carbone Economique) dirigé par l'Institut de Recherche Technologique Jules Verne et en étroite collaboration avec la plateforme de transfert technologique CANOE, ainsi que de nombreux partenaires industriels tels que Arkema, Chomarat, Décathlon, Faurecia, PSA, Mersen, Plastic Omnium, Renault, Stelia Composites, Tembec et Total. Le projet FORCE a pour objectif d'obtenir

Introduction générale

une fibre de carbone « économique » à moins de 8 €/kg, dont les performances mécaniques seraient de l'ordre de 2500 MPa en résistance à la rupture et de 250 GPa en module d'élasticité. Dans le cadre de ma thèse, les travaux détaillés dans ce manuscrit sont plutôt tournés vers des techniques exploratoires d'élaboration de matériaux carbonés par rapport au projet industriel FORCE. Celles-ci ont permis d'amener une expertise sur les voies d'amélioration de la microstructure des fibres de carbone ex-lignine avec par exemple l'ajout de nanocharges carbonées ou à travers un traitement thermique très haute température de graphitisation.

CHAPITRE I :
Contexte Général et Etude
Bibliographique

CHAPITRE I : Contexte Général et Etude Bibliographique

Ce premier chapitre est une introduction aux différents éléments techniques et chimiques utilisés durant cette thèse. Différents types de lignine sont présentés, avec leurs structures, leurs propriétés, les procédés d'extraction ainsi que leurs applications. Une introduction générale sur les nanofibres de carbone est aussi donnée. Une présentation plus approfondie du procédé d'électrofilage incluant l'ensemble des paramètres du système ainsi que son application potentielle pour l'élaboration de nanofibres de carbone est détaillée. Les propriétés du cristal liquide oxyde de graphène sont introduites, en particulier pour son utilisation dans les matériaux nanocomposites. Enfin, la technique d'impression en trois dimensions est présentée avec un intérêt plus particulier sur l'impression des systèmes de matière molle pour l'élaboration d'un matériau composite carboné à base d'oxyde de graphène.

I.1	<u>La lignine</u>	6
I.1.1	<u>Origine et structure de la lignine</u>	6
I.1.2	<u>Procédés d'extraction de la lignine</u>	8
I.1.3	<u>Applications de la lignine</u>	10
I.2	<u>Les nanofibres de carbone</u>	11
I.2.1	<u>Généralités sur les fibres et nanofibres de carbone</u>	11
I.2.2	<u>Synthèse des nanofibres de carbone</u>	13
I.2.2.1	<u>Dépôt chimique en phase vapeur</u>	13
I.2.2.2	<u>L'Electrofilage</u>	14
I.2.3	<u>Etat de l'art de l'élaboration de nanofibres de carbone ex-lignine</u>	23
I.3	<u>L'oxyde de graphène pour l'élaboration de matériaux nanocomposites</u>	30
I.3.1	<u>Structure et synthèse de l'oxyde de graphène</u>	30
I.3.2	<u>Propriétés et applications générales pour l'oxyde de graphène</u>	32
I.3.3	<u>Etat de l'art de l'élaboration de matériaux nanocomposites carbonés à base d'oxyde de graphène</u>	33
I.4	<u>L'impression 3D pour l'élaboration de matériaux carbonés structurés</u>	38
I.4.1	<u>Généralités sur l'impression 3D</u>	38
I.4.2	<u>Principe de l'impression 3D pour des fluides visqueux</u>	40
I.4.3	<u>Etat de l'art de l'élaboration de matériaux carbonés par impression 3D</u>	44
I.5	<u>Conclusion et objectifs de la thèse</u>	48
	Références	49

I.1 La lignine

I.1.1 Origine et structure de la lignine

La lignine est le deuxième biopolymère le plus abondant sur terre après la cellulose. Il s'agit également du polymère aromatique le plus abondant dans la nature¹. Typiquement la lignine est présente entre 15 à 30 % dans les plantes (feuillus, résineux), et agit comme adhésif pour combiner deux autres biopolymères : la cellulose et l'hémicellulose. La lignine a pour rôle de remplir l'espace entre ces derniers afin de former un complexe lignocellulosique² (Figure I-1).

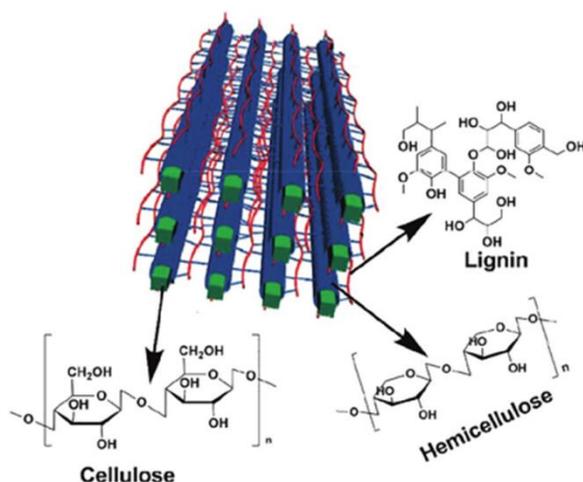


Figure I-1 : Représentation schématique d'un complexe de la biomasse lignocellulosique².

La molécule de lignine est principalement composée de trois monomères appelés monolignols : p-hydroxy-phénylpropane (H), guaiacyle (G) et syringyle (S). La lignine est obtenue par la copolymérisation de l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (Figure I-2).

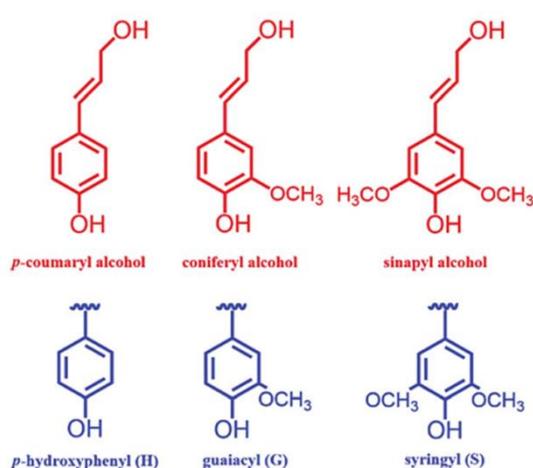


Figure I-2 : Représentations des monomères constituant la lignine (en bleu) et de leurs précurseurs respectifs (en rouge)².

La quantité de chaque monomère (H, G et S) constituant la lignine permet de définir l'origine végétale de celle-ci (Tableau I-1). La lignine peut être classifiée en différents grades en fonction de son

CHAPITRE I : Contexte Général et Etude Bibliographique

origine dans la biomasse : résineux, feuillus et pailles. Les résineux sont majoritairement composés de l'alcool coniférique, alors que les feuillus sont composés d'alcool coniférique et d'alcool sinapylique. La paille quant à elle possède de manière presque égalitaire les trois alcools coumarylique, coniférique et sinapylique³. La lignine issue des résineux possède des liaisons chimiques plus résistantes que celles de la lignine des feuillus. Ceci s'explique principalement par l'encombrement stérique situé au niveau du cinquième carbone du cycle aromatique engendré par les méthyles de l'alcool sinapylique. Cet encombrement stérique est plus prononcé dans le cas de la lignine des feuillus car cette dernière possède un taux d'alcool sinapylique plus élevé par rapport à la lignine issue des résineux. Ainsi le degré de condensation de la lignine des résineux est supérieur à celui de la lignine des feuillus. Ces différences dans leurs structures chimiques vont notamment affecter leurs propriétés de dégradation thermique⁴. La lignine d'origine des feuillus a tendance à fondre alors que celle des résineux est infusible lors du traitement thermique de carbonisation par exemple.

Tableau I-1 : Résumés des pourcentages pour les monomères de la lignine dans différents types de végétaux³.

Origines Végétales	Alcool p-coumarylique (%)	Alcool coniférique (%)	Alcool sinapylique (%)
Résineux (bois mou)	< 5	> 95	Traces
Feuillus (bois dur)	0 – 8	25 – 50	46 – 75
Paille / Herbe	5 – 33	33 – 80	20 – 54

Les interconnexions entre les monomères de la lignine sont principalement des liaisons carbone-carbone ou éther en différentes proportions suivant le grade de lignine. Ainsi les combinaisons des trois monomères font de la lignine une biomacromolécule aromatique, ramifiée, et amorphe donnant un réseau tridimensionnel⁵. Un exemple de structure possible est représenté à la Figure I-3. La structure et les propriétés de la lignine ne dépendent pas uniquement de son origine végétale mais aussi du procédé d'extraction qui a été employé.

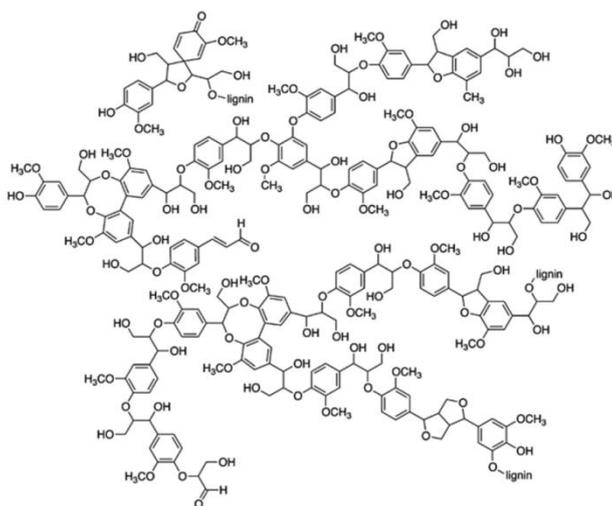


Figure I-3 : Exemple d'une structure moléculaire de la lignine⁵.

I.1.2 Procédés d'extraction de la lignine

Pour l'industrie des pâtes à papier, la lignine est le composé non désiré du bois qui provoque la coloration du papier. Le principal objectif est donc d'éliminer la lignine de la paroi cellulaire des plantes revenant ainsi à extraire la lignine de la cellulose. Pour cela, de nombreux procédés d'extraction ont été développés dans l'industrie papetière. De manière générale, ces procédés font intervenir des réactifs fortement alcalins ou acides afin d'extraire et solubiliser la lignine. Ces processus vont par conséquent impacter les propriétés de la lignine isolée telles que les groupements chimiques, le poids moléculaire et la distribution de taille des molécules.

- **Kraft**

Le procédé d'extraction Kraft est le plus répandu avec une production annuelle de 130 millions de tonnes à partir des résineux, ce qui représente actuellement plus de 50 % de la production totale de lignine⁶. Pour ce procédé, des solutions d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium réagissent avec les copeaux de bois à environ 170 °C pendant 2 à 5 heures. Après ce processus, 90 % de la lignine totale est extraite des copeaux de bois et est dissoute dans une solution appelée liqueur noire⁷. Cette dernière comprend alors un mélange de lignine et d'impuretés inorganiques en quantité très élevée. La liqueur noire initialement basique (pH 12-13) est alors acidifiée afin de récupérer la lignine en tant que précipité. Au cours de ce traitement, les différents composés soufrés présents réagissent avec la lignine. Ainsi la lignine Kraft présente une certaine quantité de soufre (estimée entre 1 et 3%) pouvant être considérée comme une impureté inorganique. Depuis une vingtaine d'années, des processus de purification de la lignine kraft appelés LignoBoost⁸ ont été mis en place par des entreprises suédoises permettant d'obtenir une lignine de haute qualité. Dans ce procédé, la lignine présente dans la liqueur noire est précipitée dans du dioxyde de carbone en diminuant petit à petit son pH jusqu'à une valeur de pH = 9. Après précipitation, la suspension de lignine est filtrée, lavée à l'acide sulfurique et enfin séchée pour obtenir

la lignine en poudre⁹. De nos jours, des entreprises nord-américaines telle que Domtar Inc se sont spécialisées dans la production industrielle de lignines LignoBoost (appelées BioChoice et Indulin AT) avec une production de 75 tonnes par jour¹⁰.

- **Procédé au sulfite**

Le procédé au sulfite permet d'obtenir la lignine sulfonate ou lignosulfonate via un procédé de réduction au sulfite en milieu aqueux impliquant des métaux alcalins (magnésium, sodium ou ammonium). Les réactions sont conduites entre 140 et 160 °C avec un pH très acide d'environ 1,5-2¹¹. Par ce procédé, la lignosulfonate possède généralement un poids moléculaire supérieur par rapport aux autres grades de lignine en raison de l'incorporation de groupement sulfonate dans sa structure moléculaire. Ce type de lignine possède donc une teneur relativement élevée en soufre (3 à 8%) pouvant être considérée comme une impureté inorganique, mais rendant cette lignine très soluble dans l'eau¹¹. Cette lignine est souvent valorisée par sa modification chimique via ses nombreux sites actifs de soufre⁵.

- **Soda**

Le procédé Soda est une méthode d'extraction alcaline de la lignine donnant ainsi le produit final appelé lignine Soda. Cette voie d'extraction est généralement utilisée pour la biomasse issue de la paille et de l'herbe¹¹. La biomasse est chauffée à 140 – 170 °C dans une solution aqueuse de soude à 13 – 16 % en masse¹¹. La principale différence avec le procédé Kraft est le fait que la liqueur noire ne contient pas ou très peu de soufre. Ainsi la lignine Soda est proche de sa composition native avec une pureté plus élevée. Cependant son poids moléculaire relativement faible par rapport à la lignine Kraft limite son application. Celle-ci est principalement utilisée dans la production de résine phénolique, ou encore dans la synthèse de polymères et d'autres molécules de faible masse molaire.

- **Organosolvant**

Le procédé Organosolvant utilise des solvants organiques tels que l'éthanol, le méthanol, l'acide formique, l'acide acétique dans l'eau et des catalyseurs acides afin de solubiliser la lignine et d'isoler la cellulose et l'hémicellulose¹². Ce procédé est considéré comme le plus écologique par rapport aux procédés alcalin ou au soufre car tous les effluents sont capturés et traités¹². De plus, cette lignine dite organosolve a une pureté élevée car elle ne contient pas de soufre. La structure de cette lignine se distingue par une faible masse moléculaire et une faible polydispersité de taille. Le procédé organosolvant reste assez coûteux en raison de l'utilisation de solvant organique et est limité à une faible production annuelle comme détaillé dans le Tableau I-2 par rapport aux autres procédés d'extractions¹¹.

CHAPITRE I : Contexte Général et Etude Bibliographique

Tableau I-2 : Quantités et principaux producteurs de lignine à l'échelle mondiale.

Type de Lignine	Production annuelle (million T/an)	Principaux producteurs
Kraft	130	MeadWestvaco, Domtar (Etats Unis)
Sulfonate	90	Tembec (Etats Unis, Canada, France)
Soda	5 – 10	Green value (Suisse)
Organosolve	3	CIMV, Fraunhofer (Suède, Allemagne)

I.1.3 Applications de la lignine

Il existe un intérêt croissant pour le remplacement des carburants, produits chimiques, et matériaux issus de composés pétrosourcés par des produits d'origine naturelle et renouvelable^{13,14}. Cependant seulement un faible pourcentage de lignine (moins de 2%), parmi la centaine de millions de tonnes produites par l'industrie papetière, est utilisé pour de telles applications. Le reste est utilisé comme combustible pour les usines, et considéré comme un déchet¹⁵. Les applications actuelles des lignines industrielles (majoritairement Kraft et lignosulfonate) comprennent les dispersants, les stabilisants d'émulsions, les additifs pour béton, les tensio-actifs et les liants¹⁴ (Figure I-4). Pour toutes ces applications, la lignine est utilisée sans modification ou transformation représentant ainsi une valorisation relativement faible.

Cependant, de nombreuses recherches actuelles vont vers l'utilisation de la lignine comme un nouveau matériau précurseur pour les fibres de carbone^{2,5}. En effet, la structure moléculaire de la lignine est majoritairement composée de cycles aromatiques, recherchés pour la microstructure des systèmes graphéniques. De plus, la faible valeur marchande de la lignine permettrait d'accroître l'intérêt du développement de fibres de carbone à bas coût avec par exemple une application dans les matériaux composites (Figure I-4). L'utilisation de la lignine comme précurseur de matériaux carbonés est l'objectif de cette thèse. L'ensemble des études pour la fabrication de nanofibres de carbone ex-lignine seront détaillés plus particulièrement dans la suite de ce chapitre.

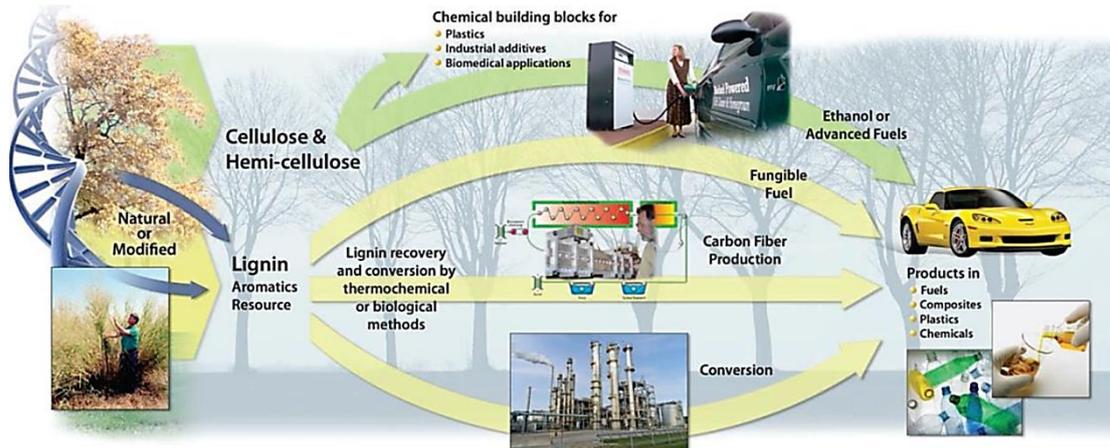


Figure I-4 : Représentation schématique des principales applications pour les produits issus de la biomasse, et plus particulièrement de l'avenir prometteur de la lignine².

I.2 Les nanofibres de carbone

I.2.1 Généralités sur les fibres et les nanofibres de carbone

Les fibres de carbone sont obtenues à partir d'une fibre polymère précurseur traitée thermiquement ou via déposition contrôlée d'une forme allotropique du carbone. Généralement, les fibres de carbone sont connues pour présenter des propriétés mécaniques élevées tout en ayant une densité très inférieure à celle de l'acier (Figure I-5-a). Historiquement, c'est en 1879 après carbonisation d'une fibre de coton que Thomas Edison élaborait la première fibre de carbone. Depuis ce jour, la recherche fondamentale s'est considérablement développée faisant des fibres de carbone un produit commercial¹⁶⁻¹⁹. Actuellement, les précurseurs les plus utilisés pour la production de fibres de carbone sont le polyacrylonitrile (PAN) (environ 90 %) et du brai mésophase (environ 9 %), tous deux d'origines pétrolières. Les fibres de carbone obtenues à partir de ces précurseurs sont les plus performantes du marché (Figure I-5-b).

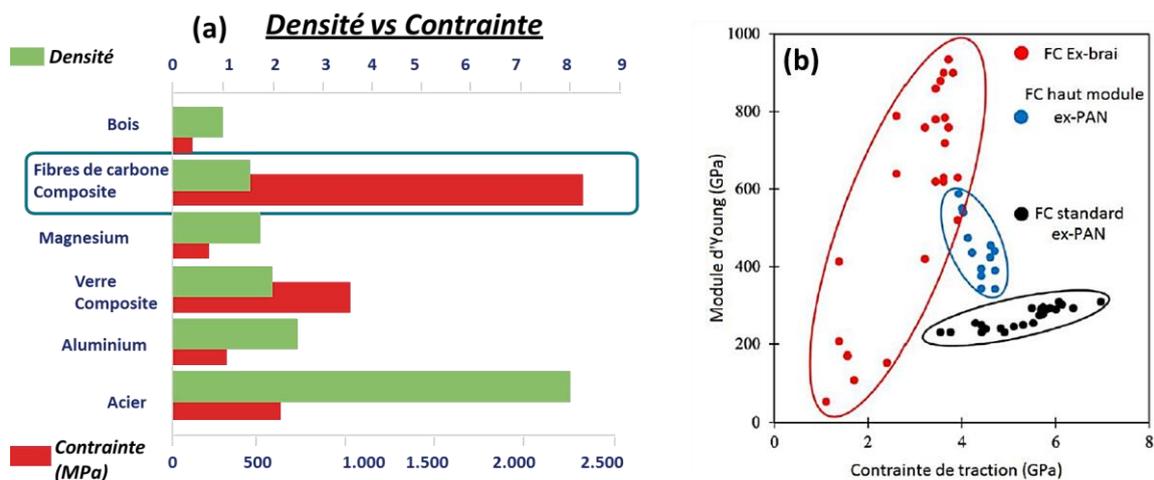


Figure I-5 : Données (a) comparatives de la densité et de la contrainte mécanique maximale pour différents types de matériaux, (b) propriétés mécaniques de fibres de carbone ex-PAN et ex-Brai²⁰.

CHAPITRE I : Contexte Général et Etude Bibliographique

Les nanofibres de carbone font parties intégrantes des fibres de carbone et sont déjà appliquées dans de nombreux domaines tels que la conversion et le stockage d'énergie, le renforcement des composites et dans les dispositifs de détection²¹⁻²³. Cependant, il existe certaines différences entre les fibres et les nanofibres de carbone. La première, qui est la plus évidente est leur taille. Les fibres de carbone classiques ont des diamètres de plusieurs micromètres, alors que celui des nanofibres de carbone varie typiquement de 100 nm jusqu'à 1 µm suivant le procédé de synthèse.

Outre la dimension, la structure interne des fibres est souvent différente. Celle-ci est appelée microstructure et est majoritairement dépendante du procédé de synthèse utilisé. Par exemple, la majorité des fibres de carbone ex-PAN possède une microstructure bien organisée avec une orientation moléculaire suivant l'axe de la fibre¹⁹. De manière générale, la microstructure des nanofibres de carbone est peu organisée sans aucune orientation préférentielle suivant l'axe de la fibre²⁰. Bien évidemment, l'organisation de la structure des nanofibres peut être modifiée via les différents procédés de filages et de traitements thermiques qui seront détaillés par la suite.

Le plus fréquemment, les fibres de carbone sont utilisées dans les composites pour les secteurs aérospace, militaire, bâtiment, éolien, automobile, médical et sportif. Il existe une demande croissante en fibre de carbone depuis maintenant une vingtaine d'année. Elle est estimée à 116 milliers de tonnes en 2021 (Figure I-6). Les principaux acteurs du marché sont localisés au Japon (Toray, Toho Tenax, Mitsubishi Rayon), et aux Etats-Unis (Hexcel). Des filiales se sont également développées en Europe (Toray et Hexcel en France, Groupe SGL en Allemagne). Cependant, la fabrication de masse des fibres de carbone reste tout de même freinée par le coût élevé des précurseurs non renouvelables (environ 50 % du prix de la fibre de carbone finale $\approx 35 \text{ \$.kg}^{-1}$). Ainsi, les précurseurs naturels et renouvelables telles que la cellulose et la lignine sont au centre de toutes les attentions pour la production de fibres de carbone biosourcées^{2,6,24,25}. Un des objectifs de cette thèse est donc d'élaborer des nanofibres de carbone à partir de lignine.

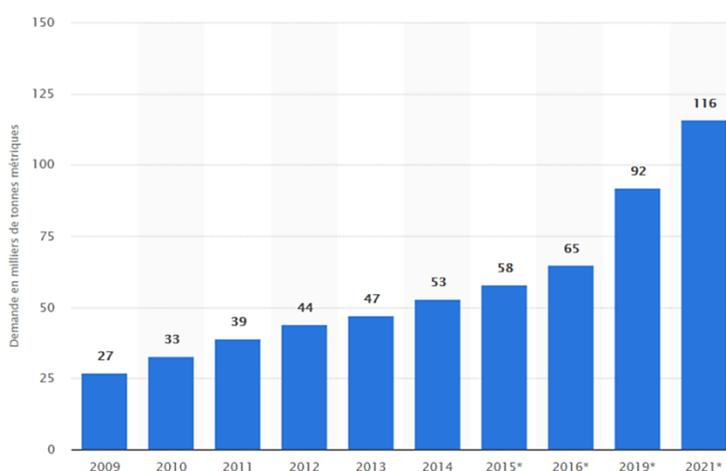


Figure I-6 : Demande mondiale en fibre de carbone (obtenue sur le portail mondial des statistiques).

I.2.2 Synthèse des nanofibres de carbone

Actuellement, il existe deux procédés pour l'élaboration de ces matériaux. Le premier est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le second est le procédé d'électrofilage d'une solution de polymère suivie d'un traitement thermique. Dans le cadre de cette thèse le procédé utilisé pour élaborer les nanofibres est l'électrofilage. Ainsi celui-ci sera plus amplement détaillé par rapport au procédé CVD.

I.2.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur

Le procédé CVD (chemical vapor deposition en anglais) existe depuis les années 70. Il s'agit d'une méthode de dépôt sous pression réduite pour l'élaboration de films minces à partir d'un précurseur gazeux. Ce procédé est majoritairement utilisé dans le domaine des semi-conducteurs pour la production de films minces de dioxyde de silicium (SiO_2). Depuis peu, cette technique a été adaptée pour l'élaboration de matériaux carbonés²⁶⁻²⁹ : fibres, nanofibres, nanotubes de carbone, graphène et diamant. Dans le cas des nanofibres de carbone, le procédé fait intervenir un métal de transition (fer, nickel, cobalt, cuivre) comme particule catalytique, couplé à un gaz tel que le monoxyde de carbone ou un hydrocarbure comme précurseur carboné. Tout cela est réalisé à des températures comprises entre 500 et 1200 °C³⁰. Le mécanisme de dépôt pour les nanofibres se fait par précipitation des hydrocarbures à la surface des nanoparticules métalliques sous forme de structure graphitique³⁰. Deux types de microstructures sont généralement obtenues lors du dépôt par CVD pour les nanofibres de carbone : l'empilement en « tasse » et l'empilement en nanoplaquette (Figure I-7)^{31,32}. Les différences de croissances de la microstructure ainsi que le diamètre des nanofibres de carbone dépendent de la morphologie initiale de la particule catalytique²⁹.

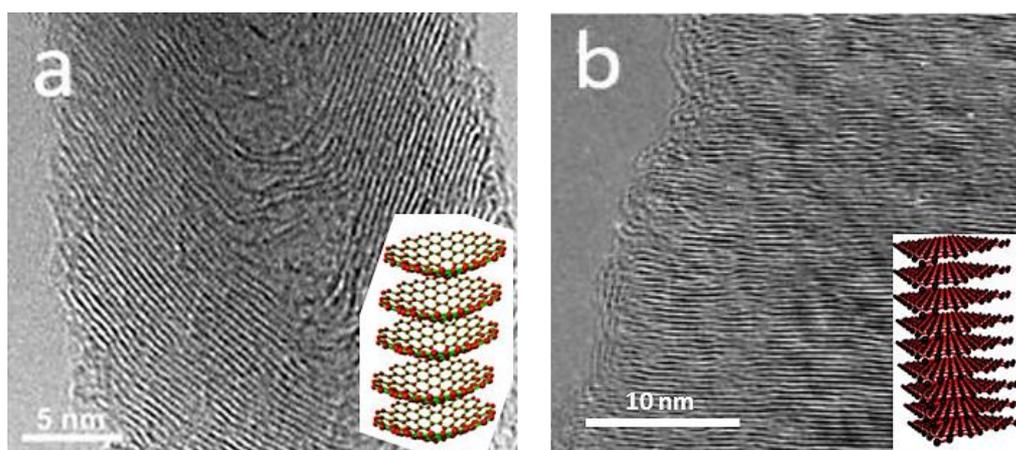


Figure I-7 : Images de microscopie électronique à transmission d'une nanofibre de carbone organisée (a) avec un empilement en « tasse »³¹, (b) nanoplaquette³².

I.2.2.2 L'Electrofilage

L'électrofilage est l'une des techniques les plus utilisées pour la production de nanofibres de carbone. Cette voie d'élaboration de nanofibres de carbone est divisée en deux étapes. La première étape correspond à l'électrofilage d'une solution polymère afin d'obtenir les nanofibres précurseurs. La seconde étape est la pyrolyse de ces nanofibres polymères pour obtenir les nanofibres de carbone. Dans cette sous partie, les deux étapes seront détaillées incluant une présentation détaillée du procédé d'électrofilage.

a) Généralités et paramètres d'électrofilage

De manière générale, l'électrofilage est une méthode de synthèse de nanofibres par voie électrostatique reposant sur l'élongation d'un jet de polymère à l'aide de charges électriques. Cette technique de filage est un procédé de type « voie solvant » du fait que le composé à électrofiler nécessite d'être initialement mis en solution. Les systèmes précurseurs issus de ce procédé correspondent à des revêtements de fibres continues et interconnectées dont le diamètre varie de quelques dizaines de nanomètres à un micromètre. Ces nanofibres présentent donc une très grande surface spécifique. De par ses propriétés innovantes, il existe un véritable engouement pour l'électrofilage depuis les années 2000. Le nombre de publications a été multiplié de trois ordres de grandeur en l'espace de vingt ans (Figure I-8).

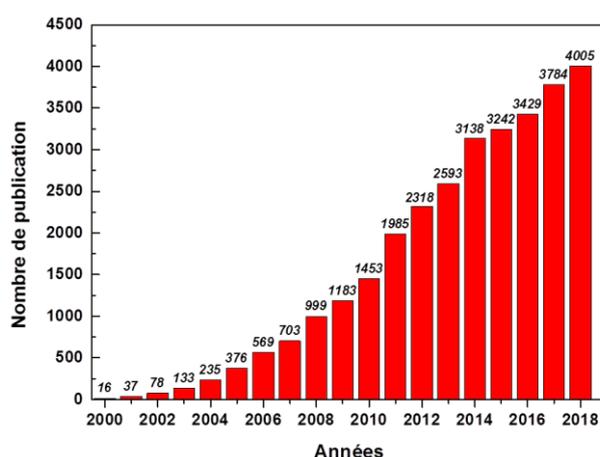


Figure I-8 : Nombre de publications sur l'électrofilage par année.

Aujourd'hui, l'électrofilage s'inscrit comme une technique incontournable dans le domaine du textile mais aussi dans le domaine des matériaux innovants tel que les nanofibres de carbone³³. L'électrofilage est à ce jour reconnu comme la technique la plus opérationnelle pour l'obtention de nanofibres polymères à la vue des nombreuses revues qui lui sont dédiées³⁴⁻³⁸. Cette technique est donc largement répandue dans le milieu universitaire et dans bon nombre de laboratoires de recherche qui possèdent leur propre dispositif d'électrofilage. Des entreprises se sont également spécialisées dans la vente de modèles commerciaux de machines d'électrofilage, aussi bien destinés au laboratoire (Figure

I-9-a) qu'au milieu industriel (Figure I-9-b). Il s'agit de l'entreprise tchèque Elmarco qui conçoit la première machine à dimension industrielle pouvant produire jusqu'à 50 millions de mètre carré par an de nanofibres polymères (Figure I-9-b). Le marché de l'électrofilage est en plein essor avec un chiffre d'affaire annuel de 927 millions de dollars en 2018 et une estimation de plus de 2 milliards de dollars en 2023.



Figure I-9 : Exemple d'appareils commerciaux de la société Elmarco (a) modèle de laboratoire NS Lab, (b) Modèle industriel Nanospider (clichés issus du site commercial d'Elmarco).

Expérimentalement, le dispositif d'électrofilage est assez simple d'un point de vue technique et est facilement modulable en fonction des solutions que l'on veut filer. Celui-ci est constitué d'une alimentation haute tension de polarité positive ou négative, d'un système d'injection comprenant seringue, pousse-seringue, tubulures et aiguille métallique, et enfin d'un collecteur métallique pouvant être de différente morphologie, plat, circulaire ou tubulaire (Figure I-10). Lors du procédé, la solution de polymère présente dans la seringue est injectée avec un débit contrôlé (en $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$) à travers l'aiguille métallique de diamètre variant de 400 à 800 μm . Une haute tension, de l'ordre de plusieurs milliers de Volts est appliquée entre l'aiguille et le collecteur. Ainsi, au fur et à mesure que la solution de polymère est injectée, la goutte de solution va se charger en surface. Cette goutte va se déformer pour former un cône plus communément appelé cône de Taylor^{39,40} (Figure I-10).

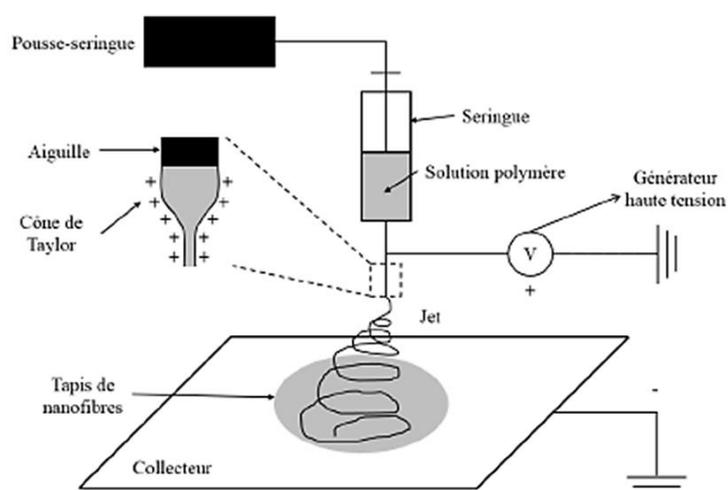


Figure I-10 : Représentation schématique du montage d'électrofilage.

Lors du procédé, le fluide est soumis principalement à deux forces : la force exercée par le champ électrostatique et la force de résistance à la déformation liée à la tension de surface du fluide. Au-dessus d'une certaine tension seuil, la force électrostatique de répulsion est prépondérante devant la tension de surface du fluide. Ce dernier va alors s'étirer pour former un filament mince, continu et orienté vers le collecteur. Lors de son trajet, le filament subit des forces d'élongation et de déformation reliées à l'augmentation de la densité de charges en surface. Le filament va alors éclater et former ainsi un jet multiple vers le collecteur (Figure I-11-a). Cette grande augmentation de la surface du jet suite à son éclatement entraîne l'évaporation du solvant et donc la solidification du système. Les nanofibres solides résultantes sont déposées sur le collecteur et forment un mat constitué de segments de fibres orientées de manière aléatoire (Figure I-11-b).

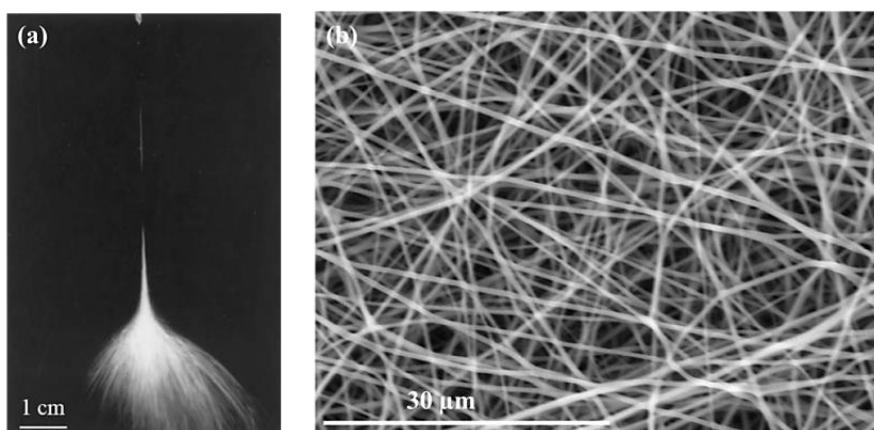


Figure I-11 : (a) Photographie de la zone d'instabilité d'un filament de polymère lors de l'électrofilage, (b) image MEB d'un mat de nanofibres d'alcool polyvinylique réparties aléatoirement.

L'orientation aléatoire et la morphologie des nanofibres sont directement reliées à l'interaction entre le champ électrique qui tend à étirer le jet, et la tension de surface du fluide qui a tendance à produire des gouttelettes afin de minimiser son énergie de surface. Cette interaction est gouvernée par différents paramètres classés généralement en trois catégories : les propriétés intrinsèques de la solution, les paramètres du procédé et les paramètres ambiants⁴¹ (Tableau I-3).

CHAPITRE I : Contexte Général et Etude Bibliographique

Tableau I-3 : Paramètres de travail influençant la morphologie des nanofibres obtenues par électrofilage⁴¹.

Famille	Paramètres
Paramètres de la solution	Concentration
	Masse moléculaire
	Viscosité
	Tension de surface
	Conductivité de la solution
Paramètres du procédé	Voltage / Champ électrique
	Débit d'injection
	Type de collecteur
	Distance aiguille - collecteur
Paramètres ambiants	Température
	Humidité

Les nombreuses études théoriques et expérimentales sur les paramètres listés précédemment ont apporté une avancée considérable sur la compréhension du mécanisme d'obtention des nanofibres et sur leurs propriétés (morphologie, diamètre, porosité, etc...)⁴²⁻⁴⁶. Quelques exemples de l'effet des paramètres de travail peuvent alors être donnés :

- **Paramètres de la solution**

Le paramètre le plus important à contrôler pour l'obtention de nanofibres uniformes est la viscosité. Celle-ci est directement reliée à d'autres paramètres tels que la concentration et la masse moléculaire du polymère. Il a été prouvé qu'il est impossible de filer une solution de très faible viscosité, celle-ci résulte en la formation de gouttelettes. A l'inverse, une solution de viscosité très élevée est également impossible à filer, des problèmes d'éjection sont observés entraînant une instabilité au niveau du jet de polymère. L'existence d'une gamme de viscosité optimale pour la formation de filaments uniformes a été mise en évidence^{34,47}. De manière générale, celle-ci se trouve entre 0,01 et 20 Pa.s⁻¹. Bien évidemment, cette plage de viscosité est différente pour chaque couple polymère/solvant, et peut être contrôlée par la masse moléculaire et la concentration du polymère en solution⁴⁸. Par exemple, Fong *et al.*⁴⁹ ont étudié l'influence de la viscosité sur la morphologie des nanofibres après électrofilage de solutions d'oxyde de polyéthylène (PEO) dans un mélange eau/éthanol (Figure I-12). En fonction de la viscosité de la solution à filer, il est possible d'observer des billes de polymères (Figure I-12-a), des fibres perlées (Figure I-12-b-e) et des fibres uniformes (Figure I-12-f-h). Les filaments perlés vont avoir

tendance à se former à viscosité plus faible. Il est possible de constater que la taille des perles, et l'espacement entre chacune d'entre elles augmentent avec la viscosité. Les solutions de hautes viscosités ont un temps de relaxation plus long, ce qui tend à diminuer la probabilité de rupture du jet lors du filage. Pour des solutions de viscosité réduite, la viscosité de la solution ne permet pas d'assurer une cohésion assez forte au jet, la tension de surface sera dans ce cas-là le facteur dominant et favorisant la formation de fibres perlées.

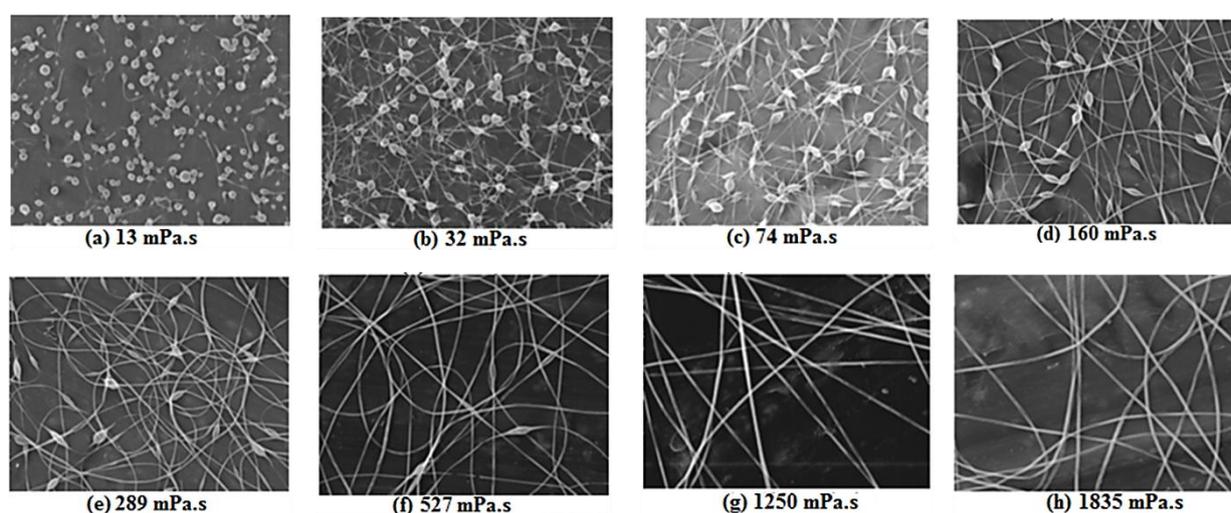


Figure I-12 : Images MEB montrant l'influence de la viscosité des solutions de PEO sur la morphologie des nanofibres électrofilées, échelle définie par le bord horizontale de chaque image mesurant 20 μm de long⁴⁹.

- **Paramètres du procédé**

La tension appliquée lors du filage est le paramètre majeur du procédé. En effet, ce n'est qu'une fois que les charges électriques à la surface de la goutte parviennent à surpasser la tension de surface que s'initie la formation de nanofibres. Actuellement plusieurs avis divergent sur l'effet de la tension appliquée. La première étude menée par Fong *et al.*⁴⁹ a mis en évidence que l'augmentation de la tension lors du filage augmente la force de répulsion électrostatique sur le jet de solution, favorisant ainsi le rétrécissement du diamètre des filaments. Expérimentalement, ceci se traduit par un étirement plus important du jet, entraînant une diminution du diamètre des fibres avec une plus grande probabilité de former des fibres perlées (Figure I-13).

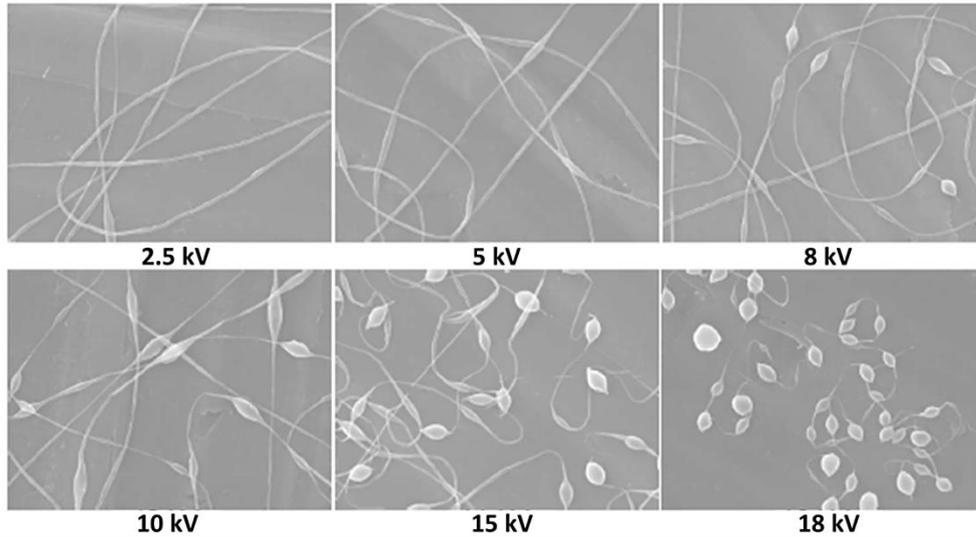


Figure I-13 : Images MEB de nanofibres électrofilées à partir de solution de POE pour différentes tensions (kV) de filage, échelle définie par le bord horizontale de chaque image mesurant 20 μm de long ⁴⁹.

En revanche, Zhang *et al.*⁵⁰ ont mis en évidence qu’une augmentation de la tension tend à augmenter la quantité de solution de polymère injectée et donc de produire des diamètres plus importants (Figure I-14). Cette étude menée sur des nanofibres PVA montre que le diamètre moyen des fibres augmente de 218 à 260 nm avec une tension de 5 à 13 kV. Il a également été constaté une augmentation de la polydispersité des diamètres lorsque la tension augmente. En effet, une quantité non négligeable de fibres d’un diamètre inférieur à 150 nm est formée pour des tensions appliquées supérieures à 10 kV, donnant ainsi une distribution plus élargie. A l’inverse, cette distribution tend à s’amincir lorsque la tension appliquée diminue. Les auteurs ont conclu que l’augmentation de la tension appliquée va accentuer l’élongation du jet de polymère avant l’éclatement et donc favoriser la formation de fibres plus minces.

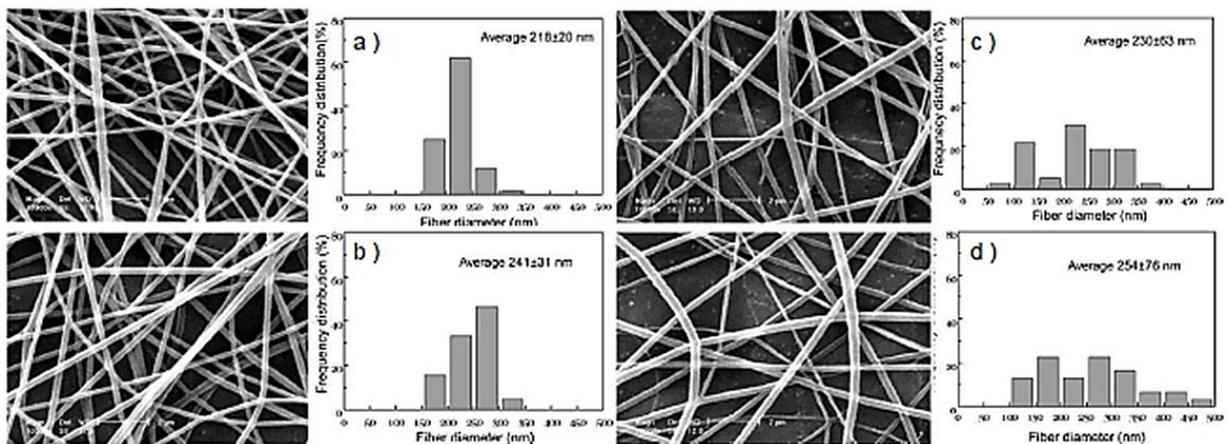


Figure I-14 : Images MEB et distributions des diamètres de nanofibres électrofilées à partir d’une solution de PVA pour (a) 5 kV, (b) 8kV, (c) 10 kV, et (d) 13 kV, échelle 2 μm ⁵⁰.

Afin de clarifier l'effet de la tension sur la morphologie des nanofibres, Yordem *et al.* ont effectué l'électrofilage du PAN en solution dans le DMF tout en faisant varier l'ensemble des paramètres du procédé⁵¹. Ils ont montré que le diamètre des nanofibres varie bien avec la tension du champ appliqué, mais que cette influence de la tension est aussi guidée par la concentration de la solution de polymère et la distance entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur. Il en a été conclu que la tension appliquée est un facteur négligeable lorsque la concentration en polymère est importante. En effet, pour une concentration de PAN à 8% massique en solution, le diamètre est multiplié de trois ordres de grandeur pour une variation de 20kV. Pour ces mêmes conditions de filage, une concentration en PAN de 16 % massique voit l'augmentation du diamètre s'estomper.

• Paramètres ambiants

Outre les propriétés de la solution et les paramètres de la machine d'électrofilage, les paramètres ambiants tels que la température et l'humidité peuvent avoir une influence sur le processus de filage. Mituppatham *et al.* ont étudié cet effet de la température en chauffant initialement les solutions de polyamide-6 (PA-6) ainsi que l'enceinte de filage entre 30 et 60°C⁵². Les observations MEB des nanofibres montrent que la morphologie et la structure globale sont identiques, seul le diamètre moyen est différent (Figure I-15). Le diamètre des nanofibres de PA-6 passe d'une centaine de nanomètres pour la solution filée à 30°C, à 80 nm lorsque la température de 60°C est atteinte. Dans ces conditions expérimentales, certaines propriétés physico-chimiques telles que la viscosité et la tension de surface peuvent évoluer. Les auteurs ont relié cette diminution du diamètre moyen des nanofibres à la réduction de la viscosité des solutions sous l'effet de la température.

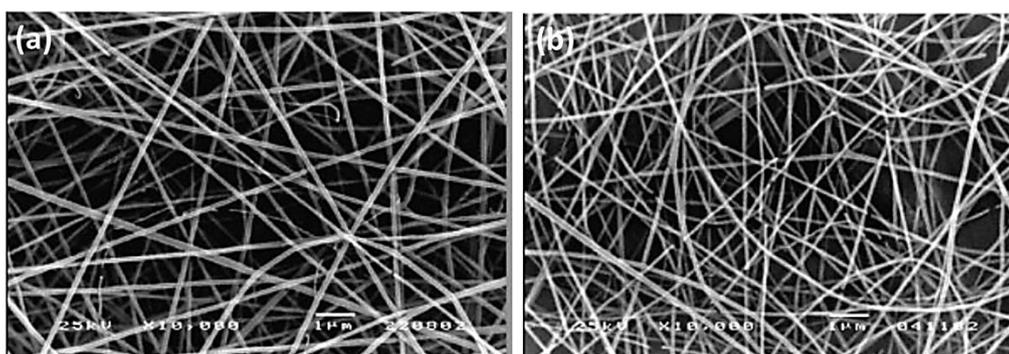


Figure I-15 : Images MEB de nanofibres de PA-6 électrofilées à (a) 30°C et (b) 60°C, échelle 1 µm.

b) Précurseurs et traitements thermiques

L'ensemble des travaux précédents ont montré que presque tous les polymères pouvant être mis en solution peuvent donner des nanofibres via le bon contrôle des paramètres expérimentaux. Dans le cas de l'élaboration de nanofibres de carbone par électrofilage, les polymères précurseurs utilisés sont le polyacrylonitrile (PAN), le polyimide (PI), l'alcool polyvinylique (PVA), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), et le brai. En 2012, Inagaki *et al.*³³ ont listé l'ensemble des couples polymère/solvant étudiés

pour l'élaboration de nanofibres de carbone. Cette liste non exhaustive montre que le PAN mis en solution dans le N,N diméthylformamide (DMF) est le système le plus étudié pour la préparation de nanofibres de carbone par électrofilage⁵³⁻⁶⁵. Le choix majoritaire du précurseur PAN est dû au fait qu'il est largement utilisé pour la production de fibres de carbone industrielles. Les étapes de transformation des nanofibres précurseurs en nanofibres de carbone nécessitent d'être détaillées afin de comprendre les propriétés finales de celles-ci. Cette transformation de nanofibre polymère en nanofibre de carbone nécessite plusieurs étapes de traitements thermiques, dans l'ordre : la thermostabilisation, la carbonisation et suivant les applications une étape de graphitisation. Les effets de chacune de ces étapes sont détaillés en suivant :

- **Stabilisation oxydative ou thermostabilisation**

Au cours de ce processus, les fibres de précurseur sont traitées entre 200°C et 300°C sous atmosphère oxydante. Cette étape comprend des réactions intermoléculaires hautement exothermiques. Dans le cas des fibres de carbone ex-PAN, la thermostabilisation permet la réorganisation des chaînes linéaires de polymère en structure plus cyclisée. Il en découle alors des réactions exothermiques de réticulation en chaînes, assurant la tenue mécanique des fibres lors des étapes suivantes^{19,66}. De tels comportements pourront également être observés lors de l'élaboration de nanofibres de carbone ex-lignine.

- **Carbonisation**

Le procédé de carbonisation pour les fibres de carbone consiste en une pyrolyse thermique sous atmosphère inerte (argon ou azote) à des températures allant de 1000 à 1500°C. Lors du traitement thermique, les éléments non carbonés sont évacués sous la forme de composés volatils tels que : HCN, H₂O, O₂, H₂, NH₃, CH₄, etc.. Cette élimination entraîne la diminution du diamètre des fibres ainsi qu'une perte de masse majeure pouvant atteindre 50% de la masse initiale de la fibre⁶⁶. Les paramètres tels que la vitesse de chauffe et le temps de séjour à température maximale sont déterminants pour la morphologie finale des fibres de carbone. Dans le cas du PAN, le réarrangement moléculaire débute autour de 400 et 500°C par des réactions de déshydrogénation, le PAN cyclique forme alors une structure en ruban. Entre 600 et 1200°C, les rubans vont se combiner afin de former une structure plane par des réactions de dénitrogénéation, formant ainsi des domaines graphitiques.

- **Graphitisation**

La graphitisation est le traitement thermique final pour l'obtention de système hautement organisé. Celui-ci consiste à traiter les fibres déjà carbonisées à très hautes températures, jusqu'à 3000°C sous argon. Cette étape accentue l'organisation cristalline du matériau via l'orientation et la réduction des distances entre les plans graphitiques. Cette étape est généralement effectuée pour accroître le module élastique des fibres de carbone.

c) Applications et domaines de recherche

Les principales thématiques de recherche menées sur l'élaboration de nanofibres de carbone ex-PAN sont : l'étude fondamentale de la structure des nanofibres, leurs utilisations comme dispositifs de stockage d'énergie tels que les supercondensateurs ou comme électrode dans les dispositifs de batterie lithium-ion, et enfin les systèmes nanocomposites avec les mélanges nanofibres et nanotubes de carbone.

Par exemple, Zhou *et al.* ont été les premiers à mettre en évidence l'effet de la température sur la microstructure des nanofibres de carbone ex-PAN (Figure I-16)⁶¹. Leurs clichés de microscopie couplés aux mesures de DRX et de spectroscopie RAMAN ont montré un alignement préférentiel de la structure graphitique suivant l'axe des nanofibres lorsque la température de pyrolyse augmente.

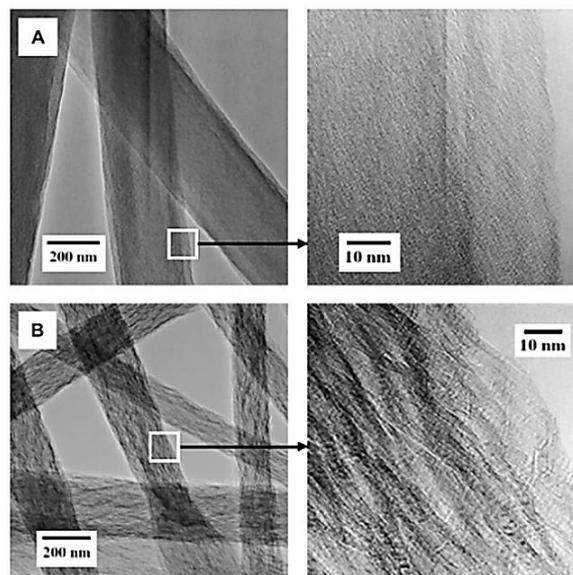


Figure I-16 : Images MET représentant la microstructure des nanofibres de carbone ex-PAN après traitement thermique à 1000°C (A) et 2200°C (B)⁶¹.

En 2004, Kim *et al.* ont introduit l'utilisation de nanofibres de carbone électrofilées en tant que super-condensateur électrochimique⁶⁷. Depuis, les recherches sur le développement de super-condensateurs à base de nanofibres de carbone ne cessent de croître^{55-57,64}.

L'élaboration de nanofibres de carbone nanocomposites a également été étudiée. Il a été mis en évidence que l'addition de nanocharges telles que des nanotubes de carbone dans les nanofibres de PAN permet d'améliorer la microstructure de ces fibres^{20,54,60,68}. La dernière étude en date de Papkov *et al.* a montré que l'addition d'une petite quantité (1,2% en masse) de nanotubes de carbone (NTCs) doubles parois dans la solution de PAN permet d'accentuer grandement les propriétés structurales des nanofibres de carbone⁶⁸. Les auteurs ont démontré que les NTCs jouent le rôle de matrice pour la structure cristalline. Ces derniers servent également de points de nucléation lors de la croissance de la microstructure qui tend à croître préférentiellement suivant l'axe des nanofibres (Figure I-17)⁶⁸.

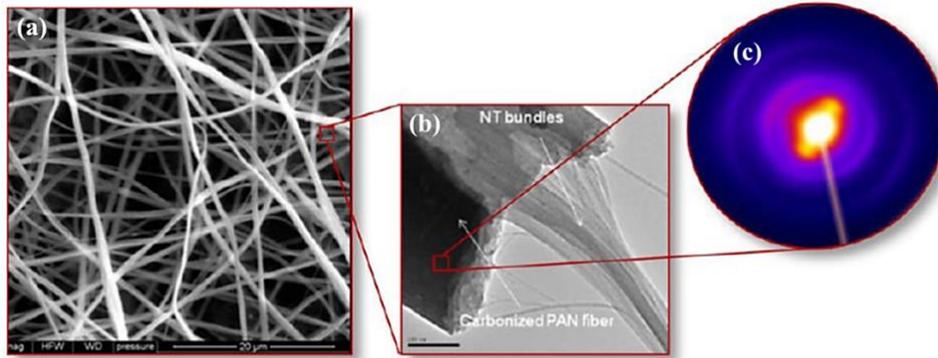


Figure I-17 : (a) Image MEB de nanofibres nanocomposites à base de PAN et de nanotubes de carbone doubles parois (échelle 20μm), (b) image TEM d'une section de nanofibre de carbone (échelle 10 nm), (c) figure de diffraction de rayons X sur un détecteur 2D indiquant l'orientation préférentielle des plans graphitiques suivant l'axe de la fibre⁶⁸.

I.2.3 Etat de l'art de l'élaboration de nanofibres de carbone ex-lignine

La lignine est un précurseur prometteur pour remplacer les nanofibres de carbone ex-PAN obtenues par électrofilage. Cependant, le choix du précurseur nécessite de prendre en compte plusieurs critères pour l'obtention de nanofibres de carbone : une organisation moléculaire la plus linéaire possible, le taux de cristallinité, ainsi qu'une masse moléculaire et une teneur en carbone les plus élevées possibles. En se reportant à la structure moléculaire de la lignine (Figure I-3), la production de nanofibres de carbone ex-lignine apparaît comme un défi. En effet, l'architecture moléculaire de celle-ci ne semble pas appropriée à l'élaboration de nanofibres de carbone (manque de linéarité, et un faible taux de cristallinité). Malgré tout, le taux de carbone élevé et la nature aromatique de la lignine font d'elle un candidat attractif comme précurseur pour les nanofibres de carbone^{2,69}. Généralement, la conversion de la lignine en nanofibres de carbone comprend quatre étapes (Figure I-18).



Figure I-18 : Représentation schématique des étapes pour l'élaboration de nanofibres de carbone à base de lignine.

La première étape est l'extraction de la lignine issue de la biomasse (voir le Paragraphe I.1.2). La seconde est la préparation des solutions pour le filage. Ces solutions sont plus communément appelées dopes et désignent la formulation finale avant le filage. Ainsi, l'étude du comportement de la lignine dans différents solvants est donc nécessaire (seconde étape). De plus, l'ensemble des paramètres de l'électrofileuse sont à optimiser pour chacune des formulations (détaillé au Paragraphe I.2.2.2), ce qui correspond à la troisième étape du procédé. Deux cas de figures ont été reportés dans la littérature pour l'électrofilage de la lignine : le filage de la lignine seule et le filage de la lignine mélangée avec un plastifiant.

- **Electrofilage de la lignine seule**

L'électrofilage de la lignine seule a été très peu reporté dans la littérature. Seules les études menées par Lallave *et al.* ont montré qu'il est possible d'élaborer par électrofilage des nanofibres uniformes sans ajout de plastifiant et sans modification chimique de la lignine^{70,71}. Pour ces études, la lignine utilisée est l'Alcell issue du procédé organosolvant (voir Paragraphe I.1.2.4). Son faible taux d'impuretés permet de la rendre soluble dans l'éthanol à concentration élevée pour obtenir une viscosité suffisante à la réalisation de l'électrofilage. Cependant, l'électrofilage de solutions très concentrées et l'utilisation de solvants très volatils comme l'éthanol tend à déstabiliser le système, avec une séparation de phase et la formation d'un surnageant solide lié à l'évaporation de l'éthanol. Cette solidification de la solution peut rendre l'électrofilage éventuellement impossible par l'occlusion de l'aiguille après un certain temps. Pour surpasser cela, le montage classique d'électrofilage (Figure I-10) peut être amélioré via l'utilisation d'un système coaxial d'injection comme l'ont décrit Lallave *et al.* (Figure I-19-A)⁷⁰. Ce système d'électrofilage coaxial présente deux systèmes d'injection pour une seule aiguille. La solution de lignine est injectée dans la partie centrale de l'aiguille alors que le solvant est injecté dans la gaine entourant l'aiguille centrale. La circulation de l'éthanol dans la gaine externe jusqu'au cône de Taylor

permet de compenser les pertes de solvant par évaporation et donc d'éviter la solidification de la solution en sortie d'aiguille. Via ce système, les auteurs ont obtenu des nanofibres uniformes de diamètre allant de 400 nm à 2 μm , et composées uniquement de lignine (Figure I-19-B). Cependant, ce système se voit limité à la gamme de lignine utilisable, seules les lignines les plus « pures » et solubles dans des solvants très volatiles comme l'éthanol peuvent être utilisées. De plus, les nanofibres de carbone ex-lignine résultantes sont très fragiles et difficiles à manipuler.

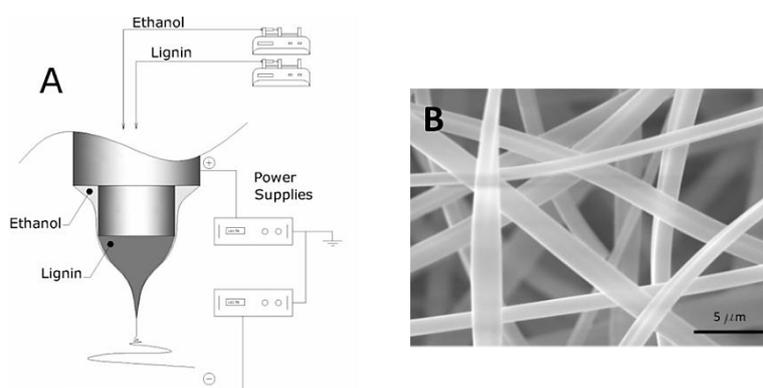


Figure I-19 : (A) Représentation schématique du procédé d'électrofilage coaxial pour l'élaboration de nanofibres de lignine, (B) image MEB de nanofibres pure lignine Alcell, échelle 5 μm ⁷⁰.

• Electrofilage de la lignine avec un plastifiant

De manière générale, l'ajout d'un polymère plastifiant permet d'accroître la viscosité des solutions de lignine, et d'améliorer les propriétés mécaniques des fibres. Le caractère Newtonien de la solution de lignine tend alors vers un caractère non Newtonien via l'ajout d'un polymère plastifiant (Figure I-20)⁷². Comme détaillé dans le Paragraphe I.2.2.2, l'étude des paramètres intrinsèques de la solution va permettre de contrôler la viscosité et d'assurer ainsi la formation de nanofibres uniformes de lignine. De nombreuses études se sont donc intéressées à l'ajout d'un plastifiant dans la solution de lignine pour assurer l'électrofilage⁷²⁻⁷⁹ (Tableau I-4). Cependant de tels mélanges lignine, plastifiant, solvant ne sont pas triviaux puisqu'il est nécessaire de trouver un plastifiant compatible avec l'électrofilage et soluble dans le même solvant que la lignine. Pour ces systèmes de formulation, il s'agit de la lignine issue du procédé d'extraction Kraft qui est majoritairement utilisée. A l'inverse des lignines organosolvant, celle-ci n'est que très peu, ou non soluble, dans l'eau ou l'éthanol. La plupart du temps, elles sont dissoutes dans un solvant organique tel que le DMF. Ce solvant présente une excellente compatibilité avec la lignine et les polymères synthétiques habituellement utilisés pour l'électrofilage tels que le PAN^{72,78,79} et le POE^{73,74,77}. Cependant le prix élevé, ainsi que l'origine non-durable, du PAN apparaissent comme un frein pour son utilisation en tant que plastifiant dans l'élaboration des nanofibres de carbone d'origine bio-sourcées. Egalement, le DMF est un solvant relativement nocif. L'utilisation d'un solvant moins nocif ainsi que d'un plastifiant moins onéreux pourrait être un progrès significatif pour l'élaboration de nanofibres de carbone ex-lignine. Dans cette optique, l'électrofilage de la lignine sulfonate, soluble dans l'eau, a ainsi fait l'objet d'études^{75,76}. Ceci

assure un électrofilage plus économique et plus respectueux de l'environnement avec l'utilisation du PVA comme plastifiant au lieu du PAN. Cependant la lignine sulfonate contient une quantité élevée d'impuretés inorganiques qui peut réduire grandement les propriétés finales des nanofibres de carbone⁸⁰. Ainsi, l'élaboration d'un système de formulation lignine, plastifiant, solvant avec peu d'impureté inorganique, un solvant non nocif et un plastifiant différent du PAN apparaît comme un défi, qui sera développé dans la suite du manuscrit (Chapitre III).

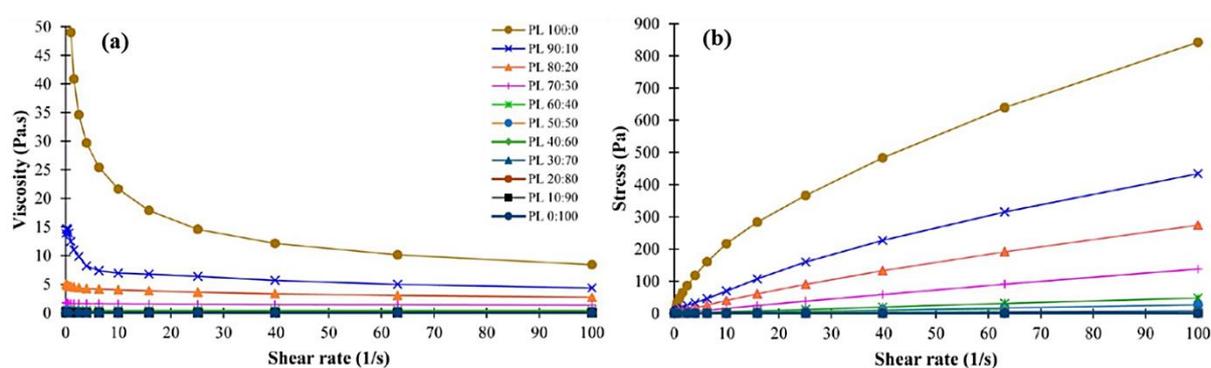


Figure I-20 : Comportement rhéologique sous cisaillement (a) de la viscosité, (b) de la contrainte pour différentes dopages PAN : lignine concentrées à 18% en masse⁷².

La dernière étape pour l'élaboration de nanofibres de carbone ex-lignine est le traitement thermique à haute température. Tout comme pour les nanofibres de carbone ex-PAN (Paragraphe I.2.2.2), le traitement thermique pour les nanofibres de lignine comprend deux étapes : la thermostabilisation et la carbonisation (Tableau I-4). Cependant, à la différence du PAN, la structure complexe de la molécule de lignine amène des différences réactionnelles lors du traitement thermique.

Lors de la thermostabilisation, une série de réactions chimiques : oxydation radicalaire, réarrangement moléculaire, déshydrogénation, condensation assurent la réticulation entre les molécules de lignine^{81,82}. Egalement, la transition vitreuse de la lignine va évoluer lors de la thermostabilisation. Braun *et al.* ont montré qu'une vitesse lente de montée en température permet d'accroître la température de transition vitreuse de la lignine jusqu'à dépasser la température du traitement thermique ($T_g > T$)⁸¹. Ce critère permet aux nanofibres de lignine de conserver leur intégrité morphologique lors de la carbonisation (caractère infusible). Dans le cas où la vitesse de montée est trop rapide, la température de transition vitreuse de la lignine ne sera que très peu affectée. Ainsi la transition vitreuse de la lignine sera inférieure à la température de traitement thermique ($T_g < T$)⁸¹. Les nanofibres de lignine auront alors un état liquide-caoutchouteux qui ne leur permettra pas de conserver leur morphologie lors de la carbonisation (caractère fusible). L'avantage de la lignine kraft est son comportement infusible lors de la carbonisation. Une étape de thermostabilisation n'apparaît pas nécessaire. Cependant, Brodin *et al.* ont montré que la thermostabilisation de fibres de lignine Kraft permet d'accroître le rendement carbone après pyrolyse à 1000°C^{82,83}. Cette amélioration du rendement carbone a été attribuée à l'augmentation de la quantité d'oxygène dans le matériau, permettant d'accroître les réactions de réticulation entre les

CHAPITRE I : Contexte Général et Etude Bibliographique

molécules de lignine et le plastifiant. Les nanofibres résultantes de cette étape de stabilisation apparaissent plus stables vis-à-vis des dégradations thermiques.

Lors de la carbonisation, les éléments non carbonés tels que l'oxygène, l'hydrogène et le soufre issus de la lignine sont éliminés et le taux de carbone augmente. A la différence des structures graphitiques ou turbostratiques connues pour les nanofibres de PAN, la microstructure issue de la lignine après carbonisation n'a été que peu étudiée. Chatterjee *et al.* ainsi que Dallmeyer *et al.* ont reporté la formation de domaines nanocristallins intégrés dans une matrice de carbone amorphe^{73,84}. La formation de ces nanodomains cristallins correspond aux agrégats des cycles aromatiques générés lors de la pyrolyse. L'évolution de la microstructure des nanofibres de carbone ex-lignine en fonction de la température sera détaillée dans la suite de ce manuscrit (Chapitre III).

Tableau I-4 : Tableau récapitulatif des principaux travaux menés sur l'électrofilage de mélanges lignine/plastifiant pour l'élaboration de nanofibres de carbone ex-lignine.

Type de Lignine + Plastifiant	Paramètres électrofilage	Solvant et concentration totale (% massique)	Diamètres des fibres	Traitement thermique Thermostabilisation (T, temps, vitesse) Carbonisation (Atmosphère, T, temps, vitesse)	Références
Organosolvant + PAN	Tension = 20 – 30 kV Distance = 15 cm Injection = 0.6 – 4 mL.h ⁻¹	DMF / 25%	600 nm – 2.2 µm	Non carbonisé	Oroumei et al. ⁷²
Kraft + PAN	Tension = 15 kV Distance = 10 cm Injection = 2 mL.h ⁻¹	DMF / 50%	700 – 900 nm	Thermostabilisation (250°C, 1h, 1°C.min ⁻¹) Carbonisation (N ₂ , 1000°C, 1h, 10°C.min ⁻¹)	Choi et al. ⁷⁸
Copolymère à bloc Kraft-PAN	Tension = 8.5 – 10 kV Distance = 10 cm Injection = 0.8 – 1.5 mL.h ⁻¹	DMF / 15 – 18%	400 nm – 1.5 µm	Thermostabilisation (250°C, 2h, 1°C.min ⁻¹) Carbonisation (N ₂ , 600, 800, 1000, 1200, 1400°C, 2h, 10°C.min ⁻¹)	Youe et al. ⁷⁹
Kraft + POE	Tension = 10 kV Distance = 14 cm Injection = 1.8 mL.h ⁻¹	DMF / 25%	500 – 2 µm	Thermostabilisation (250°C, 1h, 1°C.min ⁻¹) Carbonisation (N ₂ , 600, 800, 1000°C, 1h, 10°C.min ⁻¹)	Dallmeyer et al. ⁷³
Kraft + POE Ratio 95/5	Tension = 10 kV Distance = 14 cm Injection = 1.8 mL.h ⁻¹	DMF / 30%	500 – 600 nm	Thermostabilisation (250°C, 1h, 1°C.min ⁻¹) Carbonisation (N ₂ , 1000°C, 1h, 10°C.min ⁻¹)	Dallmeyer et al. ⁷⁴
Kraft + POE	Tension = 20 kV Distance = 22 cm Injection = 0.2 mL.h ⁻¹	DMF + Eau / 5 – 11% pH = 5 – 12	200 nm – 1 µm	Non carbonisé	Poursorkhabi et al. ⁷⁷
Sulfonate + PVA	Tension = 26 kV Distance = 25 cm Injection = 1.2 mL.h ⁻¹	Eau / 12%	150 nm – 300 nm	Thermostabilisation (250°C, 1h, 1°C.min ⁻¹) Carbonisation (N ₂ , 1000°C, 1h, 10°C.min ⁻¹)	Lai et al. ⁷⁶
Sulfonate + PVA + nanocristaux de cellulose	Tension = 19 kV Distance = 15 cm Injection = 0.8 mL.h ⁻¹	Eau / 2 – 20%	100 – 550 nm	Non carbonisé	Ago et al. ⁷⁵

L'évaluation des propriétés mécaniques et de conductivité électrique des nanofibres de carbone ex-lignine présente un grand intérêt en fonction des applications finales données au matériau. La plupart du temps, les propriétés mécaniques des nanofibres électrofilées sont évaluées directement à partir des mats de nanofibres de carbone sous traction^{59,61,73,85,86}. Un certain nombre de variables influent sur les propriétés telles que la densité, le diamètre des nanofibres, les propriétés mécaniques des nanofibres individuelles et les interactions dans le réseau fibreux. Ainsi, l'évaluation précise de la contrainte des nanofibres est relativement difficile. De plus il n'existe que très peu d'études sur l'évaluation des propriétés mécaniques des nanofibres de carbone ex-lignine^{73,86}. Fennessey *et al.* ont montré l'influence de la température de traitement thermique ainsi que l'organisation du réseau de nanofibres de carbone ex-lignine sur les propriétés mécaniques (Figure I-21)⁸⁶. La tenue mécanique des mats tend à s'améliorer

avec l'augmentation de la température de traitement thermique et avec l'alignement des nanofibres de carbone. Egalement, Dallmeyer *et al.* ont montré qu'une architecture de nanofibres interconnectées permet de doubler les propriétés mécaniques par rapport à des mats de nanofibres de carbone ex-lignine non pontées⁷³.

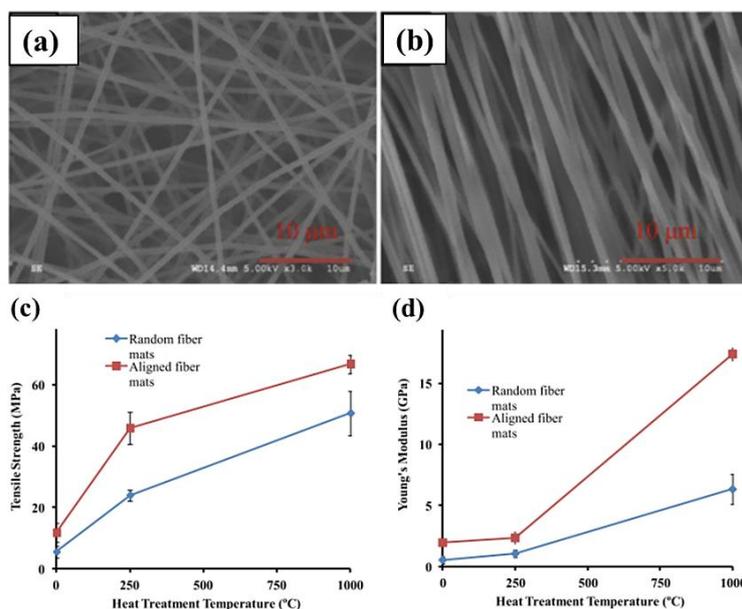


Figure I-21 : Images MEB de nanofibres de carbone ex-lignine (a) non orientées, (b) alignées et propriétés mécaniques (c) contrainte à la rupture, (d) module d'Young des mats de nanofibres de carbone non orientées et alignées en fonction de la température de pyrolyse⁸⁶.

Bien que les essais mécaniques sur les mats de nanofibres de carbone apparaissent suffisants, il est difficile de contrôler les paramètres intrinsèques d'une seule nanofibre. Par conséquent des études fondamentales et théoriques ont pour objectif de définir les propriétés mécaniques d'une seule nanofibre de carbone ex-lignine^{87,88}. Cependant la manipulation de fibres nanométriques est relativement complexe. En effet, les principaux problèmes liés à la réalisation d'un essai de traction sont la préparation de l'échantillon de taille nanométrique. A ce jour, les propriétés mécaniques de tels objets sont mesurées via des systèmes de micro-électromécanique et de microscopie à force atomique (AFM). Toutefois, ces techniques sont difficiles d'utilisation et les incertitudes sur les mesures demeurent importantes²⁵. De ce fait, l'étude menée par Hosseini *et al.* combinant un test de traction classique d'une nanofibre et des modèles statistiques, semble être le moyen le plus direct de mesurer les propriétés mécaniques d'une nanofibre de carbone (Figure I-22)⁸⁸. Enfin, l'élaboration de tresses de nanofibres de carbone permet d'accentuer les interactions entre les nanofibres et d'obtenir un système qui s'apparente à une fibre de carbone de diamètre micrométrique. Plusieurs procédés ont été développés pour l'obtention de tels objets, cependant les tresses de nanofibres de carbone se limitent à l'utilisation du PAN comme précurseur^{61,89,90}. L'élaboration de tresses de nanofibres de carbone ex-lignine apparaît comme une approche prometteuse, et sera détaillée dans la suite de ce manuscrit (Chapitre III).

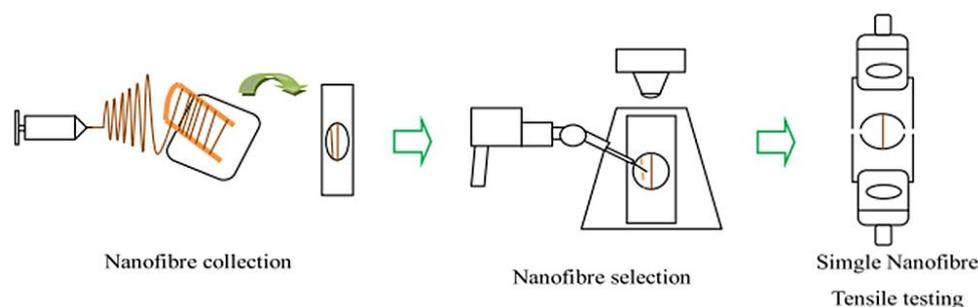


Figure I-22 : Représentation schématique d'une méthode de préparation pour la mesure mécanique sous traction d'une seule nanofibre⁸⁸.

Les nanofibres de carbone ex-lignine sont principalement utilisées comme dispositif pour le stockage d'énergie ou comme électrode pour des systèmes de batterie Lithium-ion^{76,91-95}. Compte tenu de leurs porosités et de leurs conductivités électriques intéressantes, les nanofibres de carbone ex-lignine pourraient également être utilisées comme microélectrodes dans des dispositifs de biocapteur ou biocombustibles. Aujourd'hui, les systèmes électrochimiques les plus performants sont obtenus à partir de fibres de NTCs dont la surface spécifique est gigantesque^{96,97}. Cependant leur utilisation pour des applications biologiques reste discutable compte tenu des problèmes de toxicité potentielle. De ce fait, les propriétés électrochimiques et de conductivité électrique des mats de nanofibres de carbone ex-lignine sont grandement étudiées.

Par exemple, Lai *et al.* ont reporté pour la première fois l'utilisation des mats de nanofibres de carbone ex-lignine flexibles en tant qu'électrode de supercondensateur⁷⁶. Ces nanofibres de carbone initialement composées d'un mélange lignine/PVA présentent une capacité gravimétrique de 64 F.g⁻¹ pour une densité de courant de 400 mA.g⁻¹. De plus, leur système fait preuve d'une excellente durabilité cyclique avec une capacité gravimétrique qui réduit de 10% après 6000 cycles de charge/décharge (Figure I-23)⁷⁶. L'activation des mats de nanofibres de lignine lors de la carbonisation a été étudiée par Hu *et al.*⁹². Les auteurs ont montré que l'activation du carbone ex-lignine après traitement thermique permet d'accroître grandement la porosité ; entraînant ainsi l'augmentation de la surface spécifique et les valeurs de capacité spécifique jusqu'à 344 F.g⁻¹. Enfin, ces mats de nanofibres de carbone ex-lignine peuvent trouver une application en tant qu'anode pour des systèmes de batterie Li-ion⁹⁵. Shi *et al.* ont élaboré des mats de nanofibres de carbone mésoporeux ex-lignine/PAN avec une capacité spécifique de 127,7 mAh.g⁻¹ après 400 cycles de charge/décharge. L'ensemble des travaux effectués sur les mats de nanofibres de carbone ex-lignine montre un intérêt croissant pour les propriétés électrochimiques de ces systèmes tout en conservant une bonne tenue mécanique. Ainsi, les propriétés électrochimiques des nanofibres de carbone ex-lignine seront étudiées dans la suite du manuscrit en fonction de la température de traitement thermique et de la morphologie des systèmes (Chapitre III).

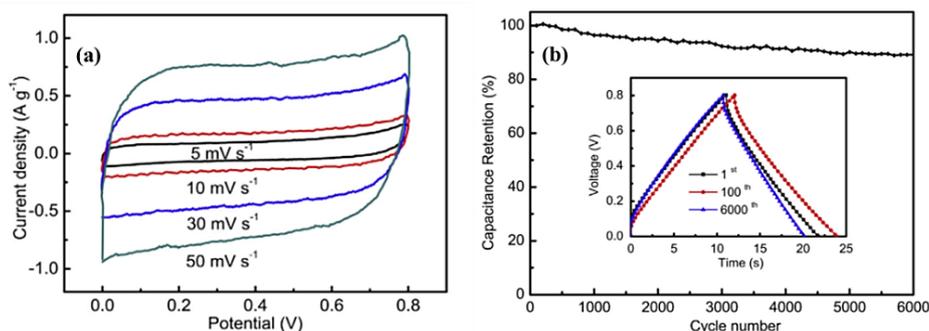


Figure I-23 : Caractérisations électrochimique (a) voltamétrie cyclique, (b) stabilité cyclique avec une densité de courant de 2000 mA.g^{-1} pour un mat de nanofibres de carbone ex-lignine électrofilé⁷⁶.

I.3 L'oxyde de graphène pour l'élaboration de matériaux nanocomposites

I.3.1 Structure et synthèse de l'oxyde de graphène

Le graphène est un cristal bidimensionnel constitué d'atomes de carbone d'hybridation sp^2 formant une simple couche sans défaut sous la forme d'un feuillet de type nid d'abeille (Figure I-24). L'empilement de ces feuillets forme le graphite. La nanostructure du graphène présente ainsi des caractéristiques très prometteuses pour son utilisation dans diverses applications. Ses remarquables propriétés chimiques et physiques telles que ses qualités de conductivité électrique, d'imperméabilité à la plupart des gaz ainsi que de son excellente tenue mécanique ont poussé à de nombreuses tentatives de synthèse en production de masse. Cependant, la production actuelle ne permet pas son utilisation à grande échelle⁹⁸. De plus, le graphène n'est pas facile à manipuler lorsqu'il s'agit de l'incorporer dans d'autres matériaux ou de le transformer sous une autre forme. Les études actuelles reconnaissent que l'oxyde de graphène (GO) est une alternative prometteuse pour atténuer ces problèmes. En effet, la solubilité du GO dans l'eau et dans d'autres solvants facilite son utilisation à grande échelle^{98,99}.

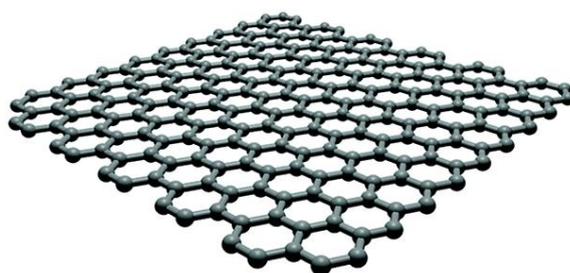


Figure I-24 : Représentation schématique d'un feuillet de graphène représentant un maillage hexagonal¹⁰⁰.

L'oxyde de graphène peut être simplement défini comme un feuillet de graphène avec des groupes fonctionnels oxygénés, époxy, carboxyle ou hydroxyle. Le GO est obtenu par exfoliation et oxydation du graphite. Ce processus fait intervenir en premier l'oxydation du graphite donnant du graphite oxydé, puis l'exfoliation de ce dernier via sonication permettant d'obtenir l'oxyde de graphène. Tout comme le graphène, le GO possède une structure en nid d'abeille avec une structure hexagonale d'atomes de carbone, liés par de solides liaisons covalentes π et σ . De manière générale, le GO peut être

synthétisé par l'une des trois méthodes : Brodie¹⁰¹, Staudenmaier¹⁰² ou Hummers¹⁰³. Ces trois voies permettent l'oxydation du graphite pour obtenir le graphite oxydé avant exfoliation. Les méthodes Brodie et Staudenmaier utilisent une combinaison de chlorure de potassium (KClO_3) avec de l'acide nitrique (HNO_3) pour oxyder le graphite. La méthode Hummers quant à elle, utilise du permanganate de potassium (KMnO_4) et de l'acide sulfurique (H_2SO_4). Cette dernière méthode est de loin la méthode la plus utilisée dans la littérature pour la préparation de l'oxyde de graphène^{68,104-106} (Figure I-25).

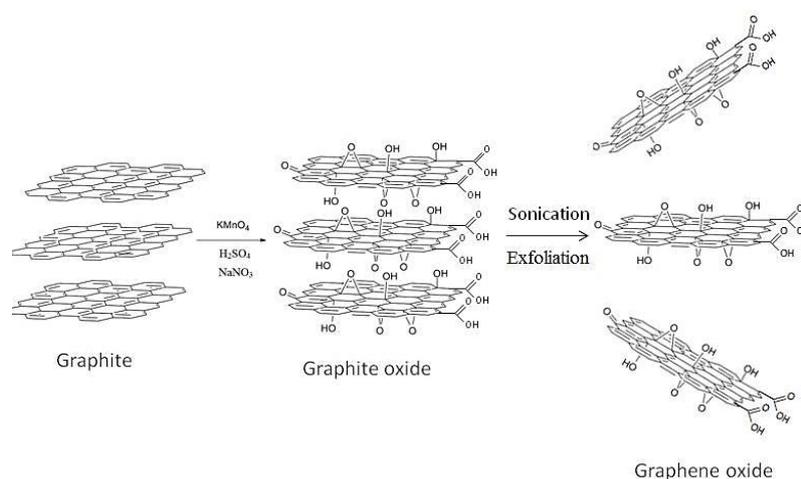


Figure I-25 : Représentation schématique pour la synthèse d'oxyde de graphène par la méthode d'Hummers¹⁰⁶.

La détermination de la structure exacte du GO constitue un domaine de recherche à part entière. La structure la plus récente et la plus acceptable a été construite par Lerf et Klinowski¹⁰⁷ (Figure I-26). Cette structure est constituée de noyaux benzéniques non oxydés et de noyaux aliphatiques à six liaisons avec des groupes époxy, hydroxyle, carbonyle sur le feuillet de graphène ou sur les bords. Les atomes de carbone sont hybridés sp^2 pour ceux qui forment les cycles benzéniques et sp^3 pour ceux reliés à des atomes d'oxygènes. La taille ainsi que la teneur en oxygène des feuillets d'oxyde de graphène vont alors influencer les propriétés et les applications finales du matériau.

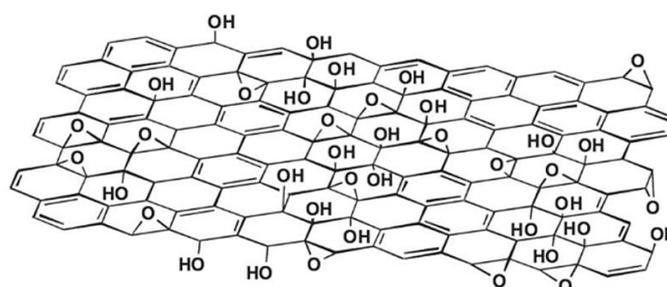


Figure I-26 : Représentation schématique de la structure d'un feuillet d'oxyde de graphène d'après Lerf-Klinowski¹⁰⁷.

I.3.2 Propriétés et applications générales pour l'oxyde de graphène

L'étude du GO a activement débuté depuis 2004 et la découverte de ses propriétés les plus intéressantes les unes que les autres qui ne font que se succéder¹⁰⁴. Sa structure proche de celle du graphite en feuillet d'atome de carbone oxydé permet de le disperser dans l'eau, dans différents solvants organiques, et dans des matrices polymères. Egalement, ses excellentes propriétés de conductivité thermique et électrique après réduction justifient l'intérêt pour ce précurseur potentiel de carbone. Le GO est alors utilisé dans diverses applications telles que les dispositifs de transistors, de détecteurs, de films transparents conducteurs, de récupération d'énergie et enfin dans l'élaboration de systèmes nanocomposites¹⁰⁴. Ces derniers seront plus amplement détaillés par la suite.

L'incorporation du graphène pour la réalisation de matériau hybride apparaît comme un défi important. En effet, l'élaboration d'un tel matériau nécessite une dispersion stable de graphène dans la matrice utilisée afin d'assurer le maintien des propriétés composites. Cependant, les liaisons covalentes constituant la molécule de graphène tendent à réduire sa réactivité et sa solubilité dans la majorité des solvants. De ce fait, l'utilisation de GO pour l'élaboration des matériaux nanocomposites est une très bonne alternative¹⁰⁸. Les groupements fonctionnels liés aux carbones hybridés sp^3 améliorent l'exfoliation du graphite oxydé en milieu aqueux ou solution organique. Plusieurs études ont été réalisées pour déterminer le comportement et la réactivité du GO dans une grande variété de solvants^{99,109}. Par exemple, Paredes *et al.* ont étudié la solubilité du GO dans une dizaine de solvant après sonication (Figure I-27)¹⁰⁹. Ils ont pu identifier des solvants organiques tels que le DMF, THF et éthylène glycol qui assurent la bonne dispersion et la stabilité du GO en solution.

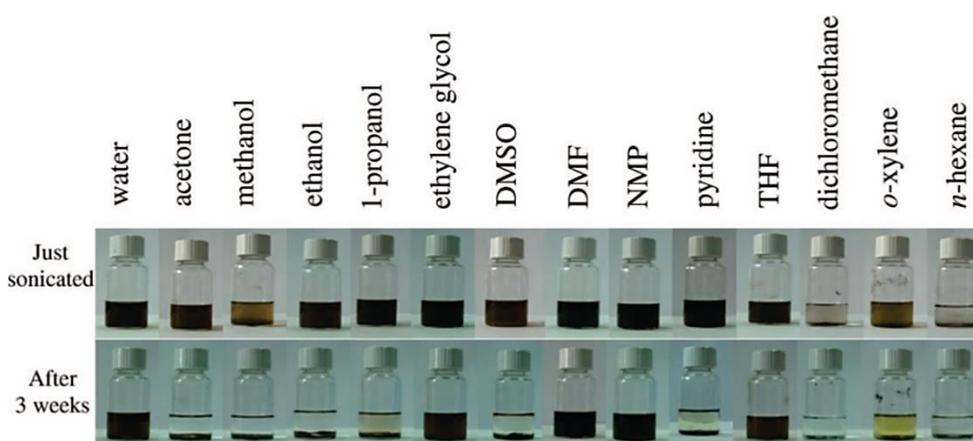


Figure I-27 : Photographies de dispersions d'oxyde de graphène dans l'eau et 13 solvants organiques juste après sonication (ligne du haut) et trois semaines après sonication (ligne du bas)¹⁰⁹.

Le GO en solution à haute concentration forme une phase cristal liquide^{110,111}. A basse concentration, les solutions sont isotropes, les particules planes ne présentent aucun ordre d'orientation préférentiel. Enfin, il existe un état intermédiaire qui peut être qualifié de biphasique, correspondant à l'équilibre entre les phases isotrope et nématique (Figure I-28).

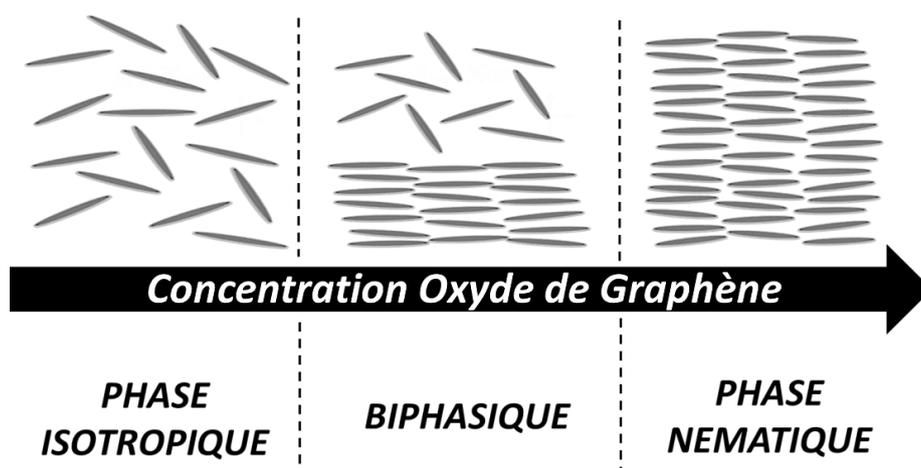


Figure I-28 : Représentation schématique des phases cristalline liquide en fonction de la concentration en nanoplaquettes de GO en solution.

Les propriétés initiales du graphène peuvent être restaurées via la réduction du GO. Cette réduction restaure le réseau du graphène avec la rupture des liaisons covalentes C-O de la structure du GO. De ce fait, les atomes de carbone hybridés sp^3 sont convertis en carbone sp^2 . Le plus souvent, la réduction du GO peut se faire par voie chimique, sous hydrazine par exemple, ou par voie thermique¹¹².

I.3.3 Etat de l'art de l'élaboration de matériaux nanocomposites carbonés à base d'oxyde de graphène

Les excellentes propriétés du graphène et la facilité d'utilisation de l'oxyde de graphène en solution sont deux critères déterminants pour l'élaboration de matériaux nanocomposites. Il existe une attention toute particulière à la méthode de préparation de ces matériaux. Les systèmes nanocomposites à base de GO peuvent être obtenus par différentes méthodes : électrochimique, hydrothermique, sol-gel, polymérisation, électrofilage, etc¹⁰⁸. Dans le cadre de ces travaux de thèse et de l'intérêt tout particulier apporté à l'électrofilage, nous nous limiterons par la suite à l'état de l'art des nanofibres nanocomposites à base de GO obtenues par électrofilage.

L'incorporation de l'oxyde de graphène dans des systèmes de polymères électrofilés n'est apparue que depuis une dizaine d'année. A ce jour, il existe une trentaine de publications relatant l'élaboration de matériaux nanocomposites polymères ou carbonés à base d'oxyde de graphène. La plupart d'entre elles ont pour objectifs d'améliorer les propriétés mécaniques et électriques du matériau électrofilé^{63,105,113-115}. D'autres étudient les paramètres influençant la morphologie des nanofibres afin de répondre à certains critères de diamètre ou de porosité pour des applications potentielles dans le milieu biomédical en tant que système membranaire ou d'ingénierie tissulaire¹¹⁶⁻¹²¹. Quelques exemples d'études menées sur l'élaboration de nanofibres polymère et de carbone nanocomposites seront détaillés par la suite et sont résumés dans le Tableau I-5.

CHAPITRE I : Contexte Général et Etude Bibliographique

Tableau I-5 : Tableau récapitulatif des principaux travaux menés sur l'électrofilage de système nanocomposites polymères ou carbonés à base d'oxyde de graphène.

Nature du Graphène + Polymère	Paramètres électrofilage	Solvant et concentration (% massique)	Diamètres des fibres	Etudes, Propriétés, Applications	Références
GO + PAN GO + PVA	Tension = 10 – 13 kV Distance = 15 cm Injection = 0.1 – 5 mL.h ⁻¹	Eau / PVA (10%) / GO (0.1, 0.5, 1, 1.5%)	180 nm – 300 nm	Etude fondamentale sur la morphologie des nanofibres	Park et al. ¹¹⁶
rGO + PAN rGO + PVP Réduction hydrazine	Tension = 20 kV Distance = ? cm Injection = ? mL.h ⁻¹	DMF / PAN (10%) / GO (1%) Ethylène glycol / PVP (8%) / GO (1%)	100 nm	Etude fondamentale sur l'interaction rGO/polymère, conductivité électrique	Wang et al. ⁶⁰
GO + PCL	Tension = 18 kV Distance = 20 cm Injection = 0.5 mL.h ⁻¹	Acide Acétique / PCL (18%) / GO(1.5%)	300 nm – 900 nm	Etude fondamentales sur la morphologie des nanofibres	Ramazani et al. ¹¹⁷
rGO + PVA Réduction hydrazine	Tension = 13 kV Distance = 14 cm Injection = 0.5 mL.h ⁻¹	Eau / PVA (10%) / rGO (1%)	480 nm	Etude fondamentale sur la morphologie des nanofibres, conductivité électrique	Huang et al. ¹¹⁸
GO + PAN	Tension = 15 kV Distance = 15 cm Injection = 1.5 mL.h ⁻¹	DMF / PAN (10%) / GO (0.05, 0.1, 0.5%)	500 – 600 nm	Etude fondamentale des propriétés nanomécaniques via AFM	Wang et al. ¹¹³
GO + PCU	Tension = 14 - 19 kV Distance = ? cm Injection = ? mL.h ⁻¹	DMF + THF 1:1 / PCU (10%) / GO (1, 1.5, 3%)	390 – 598 nm	Etude de la tenue mécanique et de la biocompatibilité comme système membranaire à application biomédical	Thampi et al. ¹¹⁹
GO + PVA rGO + PVA Réduction 150°C	Tension = 9 – 15 kV Distance = 12 cm Injection = ? mL.h ⁻¹	Eau / PVA (10%) / GO (0.02, - 0.2%)	100 nm – 500 nm	Etude fondamentale des propriétés mécaniques	Wang et al. ¹¹⁴
GO + PVA	Tension = 15 kV Distance = 10 cm Injection = 0.5 mL.h ⁻¹	Eau / PVA (10%) / GO (0.5, 1, 3, 5%)	50 – 300 nm	Etude de la biocompatibilité pour ingénierie tissulaire et administration de principe actif	Qi et al. ¹²⁰
Chitosane + GO + PVA	Tension = 18 kV Distance = 16 cm Injection = ? mL.h ⁻¹	Eau / Chitosane (3%) / PVA (6%) / GO (0.05, 0.2, 0.4, 0.6%)	100 – 300 nm	Etude de la biocompatibilité pour des systèmes membranaires antibactériens	Liu et al. ¹²¹
PAN + GO Carbonisation 1000- 1850°C	Tension = 18 kV Distance = 16 cm Injection = ? mL.h ⁻¹	DMF / PAN (10%) / GO (0.4%)	100 – 200 nm	Etude fondamentale sur l'organisation de la microstructure via addition de GO	Papkov et al. ¹⁰⁵
PAN + GO Carbonisation 1000°C	Tension = ? kV Distance = ? cm Injection = ? mL.h ⁻¹	DMF / PAN (10%) / GO (1, 5, 10%)	225 – 415 nm	Etude des propriétés électrochimiques pour des applications de supercondensateurs	Kim et al. ¹¹⁵

La première étude fondamentale sur l'interaction GO/polymère et sur la morphologie des nanofibres finales a été réalisée par Park *et al.* en 2013¹¹⁶. Dans leur étude, trois polymères PVA, PAN et PVP ont été mélangés avec du GO pour obtenir les premières nanofibres polymère nanocomposites présentant une morphologie uniforme sans formation de perles ou d'agrégats. Un intérêt tout particulier est porté à la distribution et à la localisation des feuillets de GO dans ces nanofibres. Dans le cas d'un mélange PVA/GO dans l'eau, les feuillets de GO ont tendance à se positionner en surface, formant un cœur constitué de PVA et une écorce de graphène (Figure I-29-a). Dans le cas d'un mélange PAN/GO et PVP/GO dans le DMF, les feuillets de GO présentent une distribution uniforme dans la nanofibre sans délocalisation marquante (Figure I-29-b). Les auteurs ont conclu que l'emplacement du GO dans les nanofibres est lié à une séparation de phase lors du processus d'électrofilage. L'origine de cette séparation est due à l'interaction GO/polymère en solution. Les auteurs ont rapporté que les propriétés thermiques et mécaniques des nanofibres ont été améliorées par l'ajout de GO en tant que nanocharges. De plus, ces propriétés varient en fonction du couple GO/polymère et du solvant utilisé pour l'électrofilage. D'autres études se sont intéressées à l'influence du degré d'oxydation de l'oxyde de graphène sur la morphologie des nanofibres et les propriétés de conductivité électriques. Wang *et al.* ainsi que Huang *et al.* ont montré que la réduction du GO présent dans les nanocomposites à base de PAN, PVP et PVA tend à réduire le diamètre des nanofibres et à augmenter leur conductivité électrique^{113,118}. Ce comportement a été attribué à l'interaction favorable entre les polymères hydrophiles

et le GO réduit (rGO). Dans le cas d'une réduction chimique sous hydrazine, les nanofibres nanocomposites à base de PAN/rGO possèdent une conductivité de l'ordre de plusieurs $S.cm^{-1}$ ¹¹³. De telles valeurs de conductivité électrique ouvrent alors une perspective concernant le contrôle des interactions polymère/GO et de la localisation des feuillets de GO dans les systèmes nanocomposites de nanofibres électrofilées.

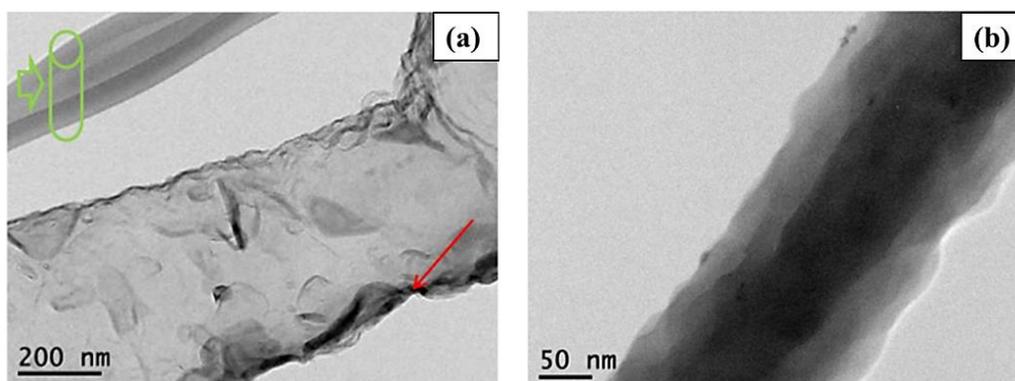


Figure I-29 : Images MET de nanofibres nanocomposites électrofilées (a) PVA/GO, (b) PAN/GO¹¹⁶.

L'influence de l'ajout de GO sur les propriétés mécaniques des systèmes de fibres nanocomposites a également été évaluée. Wang *et al.* ont reporté les premières études sur les forces de friction et d'élasticité par AFM et imagerie MET des systèmes fibreux nanocomposites électrofilés PAN/GO⁶³. Les résultats de ces travaux montrent que l'addition de GO augmente la rugosité, la force de friction ainsi que l'élasticité des nanofibres de PAN/GO en comparaison des nanofibres de PAN seul. Egalement, l'étude de l'ajout de GO dans une membrane de nanofibres de polycarbonate uréthane (PCU) obtenue par électrofilage a été réalisée par Thampi *et al.*¹¹⁹. Ces derniers ont montré que l'ajout de GO améliore les propriétés mécaniques par rapport aux nanofibres de PCU pur. Ils ont également mis en évidence qu'un ajout trop important de GO peut faire chuter les propriétés mécaniques. Ce comportement peut être expliqué par la diminution des interactions entre le polymère et le GO ainsi que la formation d'agrégats dans les nanofibres. Enfin, l'étude la plus significative pour l'influence de l'ajout de GO sur les propriétés mécaniques de nanocomposites fibreux est celle réalisée par Wang *et al.* pour des mélanges PVA/GO électrofilés¹¹⁴. Ces travaux montrent qu'un ajout de GO dans la solution aqueuse de PVA permet d'accroître la contrainte à la rupture du système fibreux nanocomposite de plus d'un ordre de grandeur (Figure I-30-a). Egalement, l'addition de GO tend à réduire l'allongement à la rupture (Figure I-30-b). Les auteurs ont conclu que l'interaction favorable entre le GO et le PVA réduisant la mobilité des chaînes de polymère est à l'origine de la rigidification et de la réduction de l'allongement à la rupture des nanofibres¹²².

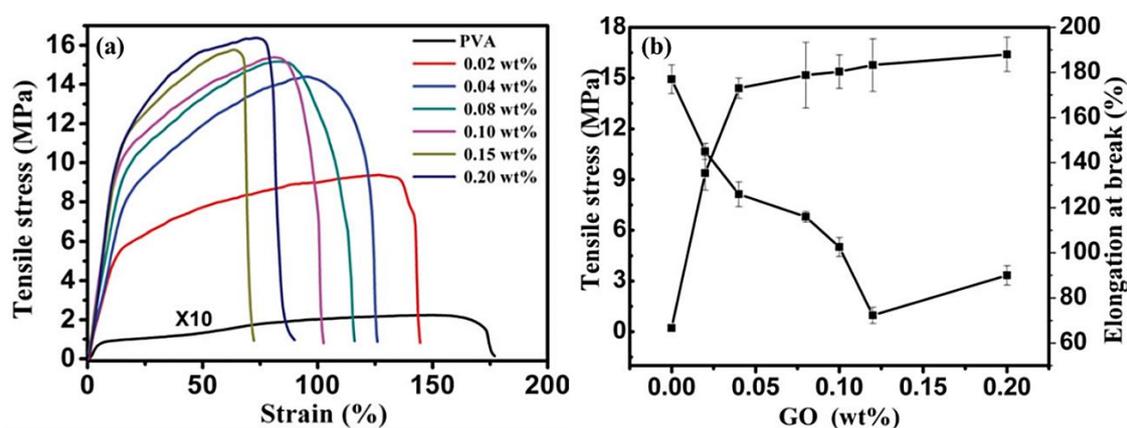


Figure I-30 : (a) Courbes de tractions mécaniques, (b) propriétés mécaniques des mats de nanofibres nanocomposites de PVA/GO électrofilés en fonction de la quantité de GO¹¹⁴.

L'élaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de GO a été très peu rapportée dans la littérature^{105,115}. Papkov *et al.* se sont intéressés à l'amélioration de la microstructure des nanofibres de carbone par l'ajout d'une petite quantité de GO en solution (0,14% en masse)¹⁰⁵. L'intérêt de cette étude est lié au fait que la plupart des nanofibres de carbone obtenues par électrofilage présentent une structure graphitique de basse qualité. Le manque d'organisation de la microstructure se traduit par un module élastique et une conductivité inférieurs par rapport aux systèmes hautement structurés. Une solution est d'augmenter la température de traitement thermique avec une étape de graphitisation comme pour les fibres de carbone ex-PAN industrielles. Cependant, l'étape de traitement haute température est relativement coûteuse du fait de l'investissement financier pour un dispositif de graphitisation. Ainsi, l'idée des auteurs est d'accroître l'orientation des chaînes de polymères dans le système de nanofibres précurseurs par l'incorporation de nanocharges avec une surface spécifique élevée pour maximiser les interactions avec les chaînes de polymères¹⁰⁵. L'intérêt d'incorporer l'oxyde de graphène dans les nanofibres est double. Il peut à la fois orienter les chaînes de polymères lors du filage et simultanément servir de guide à la microstructure lors de la carbonisation. Les nanofibres de carbone résultant de l'électrofilage du PAN/GO dans le DMF présentent une structure dite « froissée », révélant les particules de GO dans la matrice de PAN (Figure I-31-a). D'après les auteurs, cette forme irrégulière froissée des feuillets de GO orientés préférentiellement suivant l'axe de la fibre peut correspondre à la microstructure des fibres de carbone ayant une haute contrainte à la rupture (Figure I-31-b).

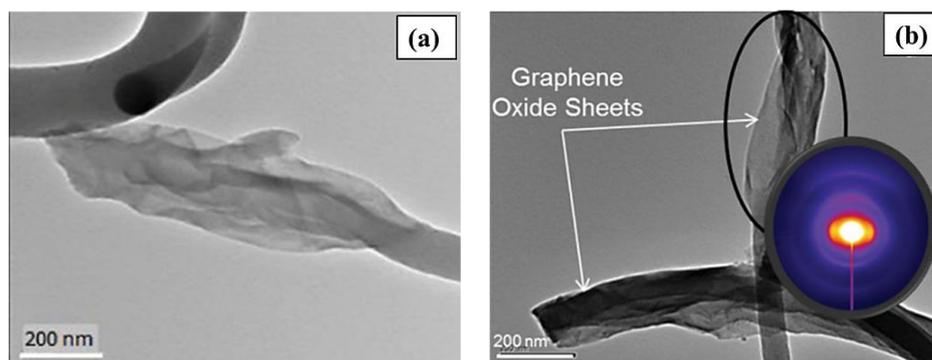


Figure I-31: (a) Image TEM et (b) image de microscopie par diffraction électronique d'une nanofibre de carbone à base de PAN/GO montrant l'alignement des feuillets de GO suivant l'axe de la fibre¹⁰⁵.

Les caractérisations structurales Raman et DRX en fonction de la température de traitement thermique pour les nanofibres de carbone ex-PAN, et les nanofibres de carbone ex-PAN/GO mettent en avant l'effet du GO sur la microstructure (Figure I-32). Au fur et à mesure que la température de traitement thermique augmente, la différence d'organisation microstructurale entre le système pur PAN et le système PAN/GO s'accroît. Les auteurs ont conclu que lors du traitement thermique les feuillets froissés de GO sont considérés comme des défauts dans la matrice polymère. Ces derniers servent alors de points de nucléation pour la formation de la microstructure. Ainsi, les cristallites issues du PAN vont se servir des feuillets de GO comme calques lors de leurs croissances, et s'orienter préférentiellement suivant l'axe de la fibre.

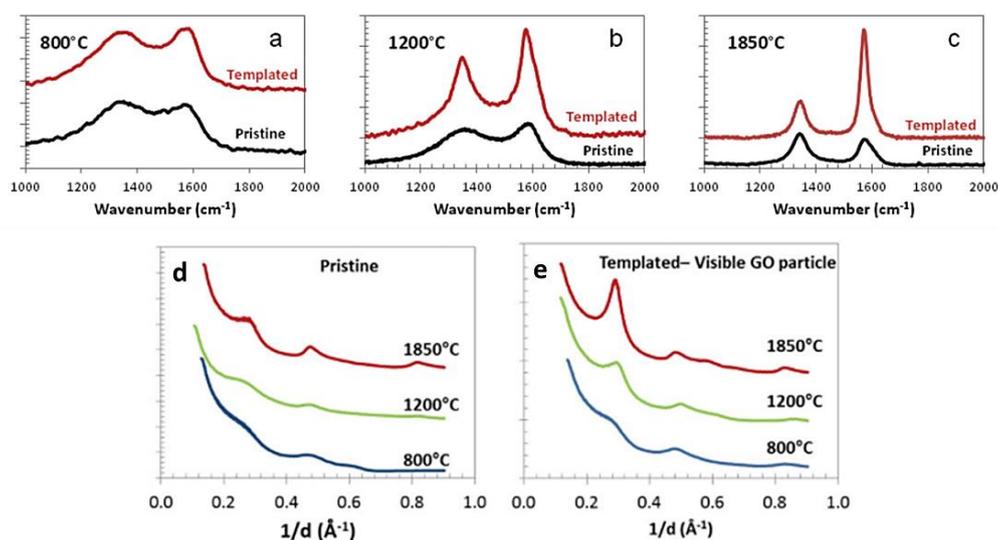


Figure I-32 : Caractérisations structurales par spectroscopie Raman (a,b,c) et DRX (d,e) pour les nanofibres de carbone ex-PAN (Pristine) et les nanofibres de carbone ex-PAN/GO (Templated) en fonction de la température de traitement thermique¹⁰⁵.

L'utilisation des mats de nanofibres de carbone nanocomposites à base de PAN/GO en tant que supercondensateur a été étudiée par Kim *et al.*¹¹⁵. Tout comme dans les travaux de Papkov *et al.*, la microstructure apparaît mieux organisée via l'ajout d'oxyde de graphène, et après carbonisation à 1000°C. Les auteurs ont établi que la concentration en oxyde de graphène est le principal facteur pour

définir la conductivité électrique, la surface spécifique et la distribution de la taille des pores. Une concentration de 5% en masse de GO dans le système a permis d'obtenir les meilleures propriétés électrochimiques avec une capacité spécifique de $146,62 \text{ F.g}^{-1}$ (Figure I-33), une densité d'énergie de $19,44 \text{ W.h.kg}^{-1}$ en milieu aqueux et une conductivité électrique de 15 S.cm^{-1} .

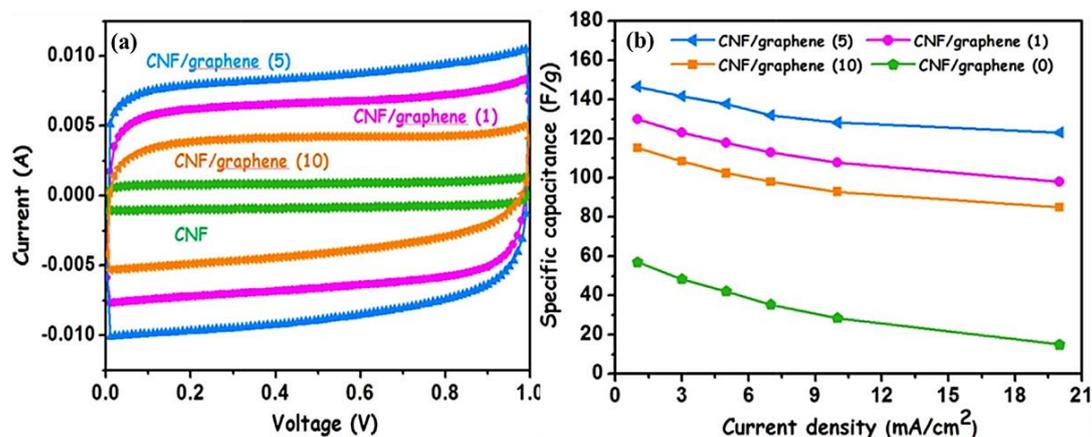


Figure I-33 : (a) Mesures de voltamétrie cyclique pour des mats de nanofibres de carbone ex-PAN/GO à différentes concentrations en GO et pour une vitesse de balayage de 25 mV.s^{-1} , (b) évolution de la capacitance en fonction de la densité de courant¹¹⁵.

L'ensemble des études mentionnées précédemment ont montré les bénéfices de l'utilisation du GO dans des systèmes nanocomposites polymères et carbonés. Une perspective s'ouvre alors pour l'élaboration de systèmes composites à base de lignine et de GO. En effet, les études détaillées au Paragraphe I.2.3 sur l'élaboration des nanofibres de carbone ex-lignine ont montré un manque d'organisation de la microstructure après carbonisation de la lignine à 1000°C . Tout comme dans l'étude de Papkov *et al.*¹⁰⁵, l'ajout de GO dans la formulation de lignine pourrait améliorer l'organisation de la microstructure. A ce jour, uniquement deux études récentes rapportent l'élaboration de matériau carboné à partir d'un mélange de lignine et de GO^{123,124}. Toutes deux se limitent à l'élaboration de films nanocomposites. Cependant l'ajout de GO apparaît bénéfique tant à la microstructure via la hausse de la conductivité électrique qu'aux propriétés électrochimiques pour des applications de supercondensateur. Un intérêt tout particulier sera alors donné aux mélanges lignine/GO afin d'aborder pour la première fois la synthèse de nanofibres de carbone nanocomposites par électrofilage (Chapitre IV).

I.4 L'impression 3D pour l'élaboration de matériaux carbonés structurés

I.4.1 Généralités sur l'impression 3D

L'impression 3D est un procédé d'élaboration de matériaux en volume par ajout ou dépôt de matière par couches. A la différence des procédés d'usinage classique, l'impression 3D ne fait pas intervenir des étapes de soustraction ou d'enlèvement de matière (perçage, fraisage, tournage, etc.). Ce procédé de fabrication additive permet de réaliser des structures diverses à partir d'une large gamme de

matériaux comme le plastique, les résines polymères, les métaux, et les composés chimiques. L'élaboration des structures tridimensionnelles repose sur l'utilisation d'un système de contrôle à commande numérique indiquant les informations de déplacement suivant les axes X, Y, Z afin d'y déposer la matière. Lors de l'impression, la matière va alors s'agglomérer avec la couche précédente afin de se solidifier et créer progressivement le relief donnant la forme souhaitée de l'objet.

La conception d'un objet destiné à être fabriqué par impression 3D se fait sur un ordinateur au moyen d'un logiciel de conception assistée par ordinateur (CAO). Le fichier informatique généré pour l'impression 3D est souvent au format STL, et comprend essentiellement un ensemble de coordonnées 3D représentant l'objet virtuel. Son contenu est ensuite traité par un second logiciel, le slicer (littéralement « logiciel de découpe en tranches ») qui convertit l'objet original en strates successives de matière à déposer par empilement. Celui-ci génère un troisième fichier informatique au format G-Code compatible avec les imprimantes 3D qui comprend la suite des commandes numériques élémentaires (déplacement de la tête d'impression, du plateau, démarrage ou arrêt de l'extrusion) nécessaires à la réalisation de l'objet (Figure I-34).

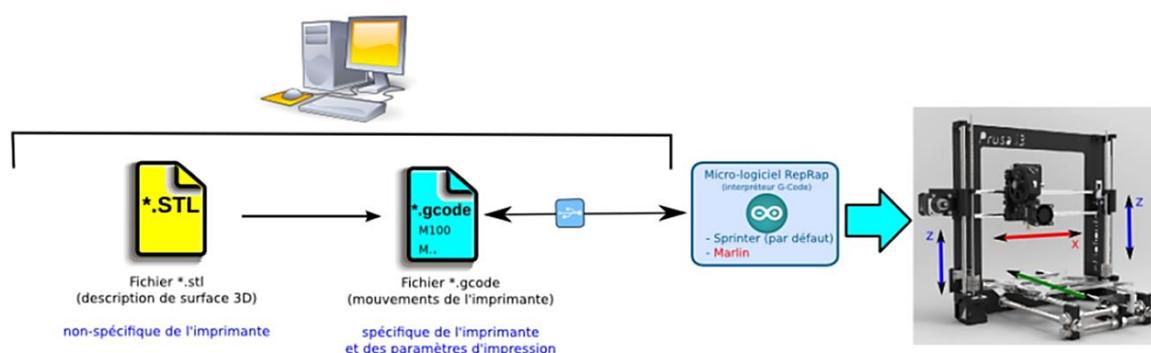


Figure I-34 : Représentation schématique des étapes de numérisation jusqu'à l'impression 3D d'un objet.

A ce jour, il existe quatre techniques majeures d'impression 3D. La première qui est la plus utilisée par le grand public est l'extrusion d'un filament de polymère thermoplastique type ABS ou PLA fondu, appelée « Fused deposition modeling » (FDM) (Figure I-35-a). Les matériaux 3D à base de résine sont obtenus par stéréolithographie (SL) où le matériau initialement liquide est polymérisé couche par couche par un laser ultraviolet (Figure I-35-b). La technique dite « Selective Laser Sintering » (SLS) est utilisée pour les métaux, céramiques, et polymères thermoplastiques. Les poudres sont frittées couche après couche par un laser (Figure I-35-c). Enfin les fluides ou encres viscoélastiques peuvent être imprimés directement par extrusion à travers une cavité assurant un dépôt couche par couche (Figure I-35-d)¹²⁵. De manière générale, la résolution des objets imprimés est définie par l'épaisseur minimale des parois. Cette résolution varie en fonction des techniques d'impression et est généralement comprise entre 1 μm et plusieurs centaines de microns. (Figure I-35-e).

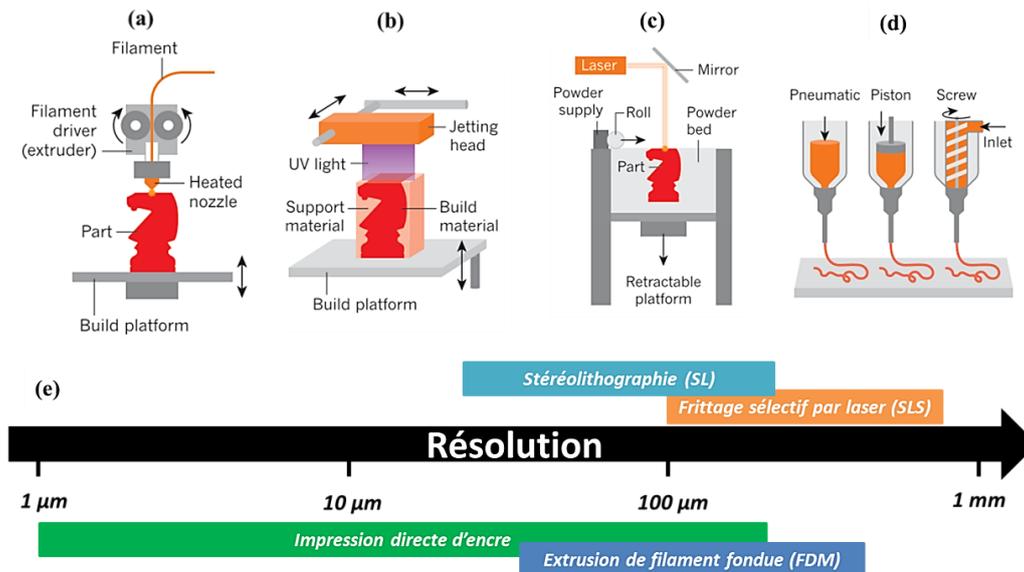


Figure I-35 : Représentation schématique des principaux procédés d'impression tridimensionnelle (a) extrusion d'un filament fondu, (b) stéréolithographie, (c) frittage sélectif par laser, (d) impression directe d'encre, et (e) de la résolution de chacun des procédés¹²⁵.

I.4.2 Principe de l'impression 3D pour des fluides visqueux

L'impression tridimensionnelle de matière molle se fait par le biais du procédé d'impression directe d'encre « Direct Ink Writing » (Figure I-35-d). Deux approches sont possibles pour ce type de procédé. La première correspond à l'impression du fluide sous forme de goutte (Figure I-36-a)^{126,127}. Généralement, cette approche est limitée aux systèmes de faible viscosité qui vont subir après l'impression une gélification de sorte à fixer la structure et résister aux déformations. La seconde approche correspond à l'impression de système visco-élastique par extrusion à travers une aiguille pour former un filament continu et obtenir une structure finale de type couche par couche (Figure I-36-b)^{126,127}. Les fluides utilisés pour cette approche nécessitent de présenter plusieurs critères. Ils doivent tout d'abord être rigides au repos avec un seuil d'écoulement relativement élevée afin de supporter l'empilement des couches. Il est également essentiel d'avoir un fluide avec un comportement rhéo-fluidifiant au cisaillement pour faciliter son passage à travers l'aiguille lors de l'extrusion^{126,128}. Dans notre cas, nous étudierons plus particulièrement la seconde approche.

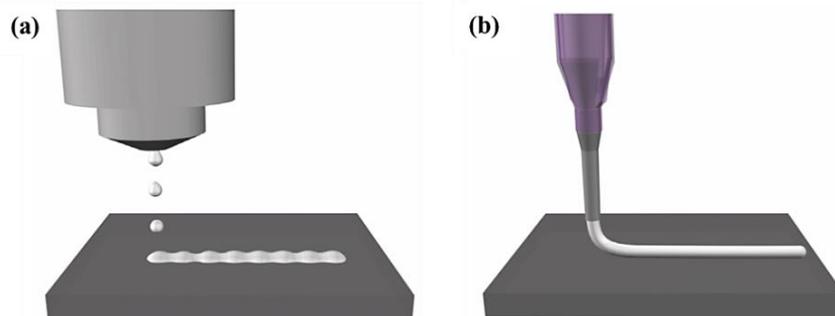


Figure I-36 : Représentation schématique du procédé « Direct Ink Writing » pour (a) un fluide de faible viscosité, (b) un fluide de haute viscosité¹²⁷.

CHAPITRE I : Contexte Général et Etude Bibliographique

L'étude et la compréhension des propriétés rhéologiques des fluides complexes est alors nécessaire pour l'obtention d'objets 3D. Les travaux de Jennifer Lewis et plus récemment de Barki *et al.* sur l'impression 3D de gels de particules colloïdales ont permis de définir les propriétés rhéologiques nécessaires pour une bonne impression^{126,128}. Les gels colloïdaux sont d'excellents candidats pour l'impression 3D. Leurs propriétés viscoélastiques peuvent être adaptées sur plusieurs ordres de grandeurs pour faciliter l'écoulement à travers la buse, et produire des filaments uniformes. Les dispersions viscoélastiques peuvent être définies par leurs modules de cisaillement complexes :

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{I-1})$$

où G^* est constitué d'une partie réelle (G') correspondant au module élastique et d'une partie imaginaire (G'') qui est le module visqueux ou module de perte.

Dans le cas de particules colloïdales de boehmite, Barki *et al.* ont montré par des études de rhéologie oscillatoire l'évolution de ces modules en fonction du taux de cisaillement de l'échantillon pour l'impression 3D (Figure I-37)¹²⁸. Deux cas de figures se présentent alors. Le premier lorsque $G'' > G'$ pour toute la gamme de cisaillement, la dispersion se comporte alors comme un fluide n'ayant pas de seuil d'écoulement (Figure I-37-a). Le second, est lorsque $G' > G''$ jusqu'à un certain taux de cisaillement, puis les courbes G' et G'' se croisent, et par la suite $G'' > G'$ à haut cisaillement (Figure I-37-b). La dispersion va ainsi passer d'un comportement dit solide à un comportement liquide en augmentant le cisaillement. Cette évolution est typique d'un fluide à seuil rhéo-fluidifiant. De plus, le point de croisement du module élastique et du module de perte ($G' = G''$) peut être défini comme le seuil d'écoulement du fluide rhéo-fluidifiant. Ces matériaux peuvent donc être cisailés et extrudés facilement, et conserver leur structure au repos.

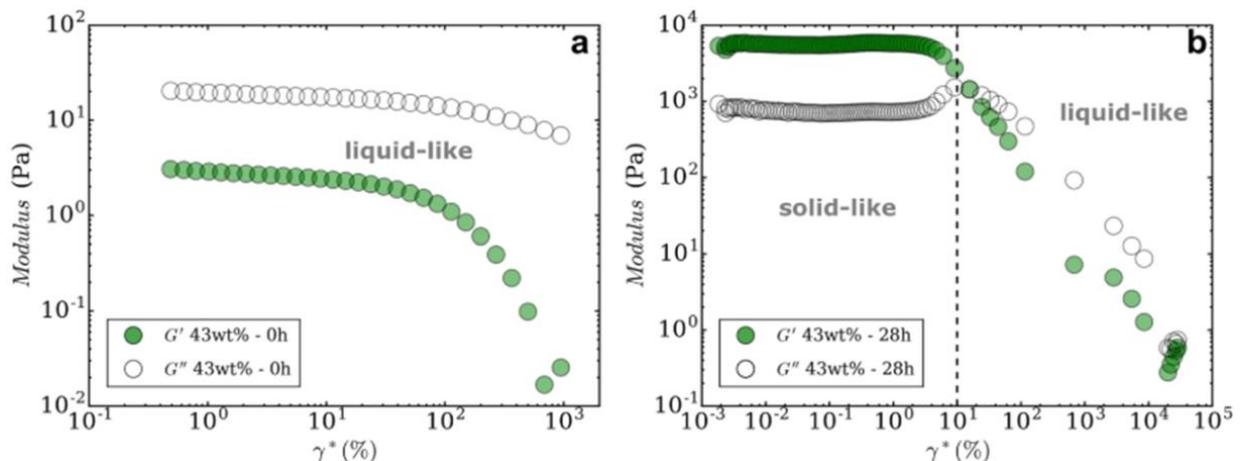


Figure I-37 : Evaluation des modules visqueux et élastique en fonction du taux d'oscillation pour des dispersions de particules de boehmite se comportant comme (a) liquide, (b) gel¹²⁸.

La contrainte sous écoulement d'un fluide à seuil suit la plupart du temps le modèle d'Herschel-Bulkley¹²⁹ :

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (\text{I-2})$$

où τ est la contrainte sous cisaillement (Pa), τ_0 est le seuil d'écoulement (Pa), n est l'indice d'écoulement, k est la consistance du fluide et $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement (s^{-1}). Le seuil d'écoulement correspond à la limite d'élasticité déterminée en rhéologie oscillatoire. Ainsi, des mesures rhéologiques sous écoulement pour ces encres permettent d'avoir accès à leur limite d'élasticité. Le franchissement ou non de cette limite d'élasticité lors de l'impression 3D est directement lié à la géométrie de la buse lors de l'impression. Le comportement rhéologique de ces fluides visqueux à travers une cavité cylindrique a été décrit dans l'étude de Jennifer Lewis¹²⁶. Dans le cas de l'extrusion à travers une buse cylindrique, le flux d'encre présente un profil de vitesse à trois zones. La première correspond à l'écoulement du noyau rigide (gel) se déplaçant à vitesse constante. La seconde est l'enveloppe souple (fluide) entourant le cœur et présentant un écoulement laminaire. Et enfin, la dernière est une mince couche dépourvue de particules colloïdales assurant le glissement à la paroi de la buse. De ces faits, l'encre sort de la buse sous la forme d'un filament continu avec une architecture cœur (gel) / écorce (fluide) qui favorise simultanément la conservation de la forme et la fusion avec la couche précédente.

D'autres études se sont intéressées à l'impression 3D de gel de cristaux liquides tels que les nanocristaux ou nanobâtonnets de cellulose¹³⁰. Tout comme pour les particules colloïdales, les mesures rhéologiques sous écoulement et sous oscillation menées par Siqueira *et al.* permettent de décrire le comportement viscoélastique et rhéofluidifiant des systèmes de cristaux liquides en fonction de leur concentration (Figure I-38-a-b). L'intérêt d'effectuer l'impression 3D de fluides visqueux à base de cristaux liquides est l'alignement des particules suivant l'axe de la buse lors de l'extrusion. Les auteurs montrent que l'alignement de ces nanocristaux de cellulose est favorisé par l'application d'une contrainte sous cisaillement supérieure à la limite d'élasticité du système lors de l'impression. La contrainte dans la buse peut être définie par la formule suivante¹³⁰ :

$$\tau = \frac{\Delta P}{2L} r \quad (\text{I-3})$$

où τ est la contrainte sous cisaillement (Pa), ΔP est la différence de pression entre la sortie et l'entrée de la buse (Pa), r est le rayon de la buse et L est la longueur de la buse. Si cette contrainte est supérieure à la limite d'élasticité du matériau, alors ce dernier sera en écoulement et les particules seront orientées dans le fluide cisailé. Sinon, le fluide sera extrudé, comme un solide (plug flow) sans cisaillement, et les particules ne seront pas orientées. Les auteurs ont comparé la contrainte maximale appliquée par l'aiguille avec la limite d'élasticité des dispersions à différentes concentrations en nanocristaux de cellulose (Figure I-38-c). Cet alignement préférentiel suivant l'axe du filament a été observé par

diffraction des rayons X pour des échantillons imprimés à partir d'une dispersion soumise à une contrainte de cisaillement supérieure à sa limite d'élasticité (Figure I-38-d)¹³⁰.

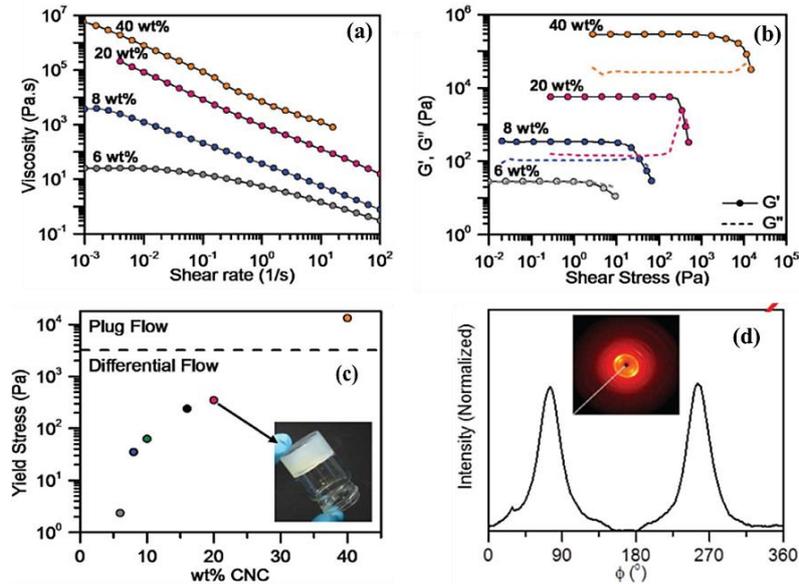


Figure I-38 : Caractérisations (a) rhéologique sous cisaillement, (b) sous oscillation (1 Hz), (c) limite d'élasticité des systèmes de nanocristaux de cellulose pour différentes concentrations, la ligne en pointillés représente la contrainte sous cisaillement de l'imprimante, (d) diffraction des rayons X avec intégration azimutale d'un échantillon de cellulose imprimé en 3D¹³⁰.

L'application de ce concept d'alignement de cristaux liquides par impression 3D est particulièrement intéressante pour les dispersions d'oxyde de graphène. Des études ont été consacrées à la compréhension des propriétés rhéologiques de dispersion de GO à différentes concentrations^{131,132}. Les résultats montrent que le GO en solution se comporte comme un fluide viscoélastique et rhéofluidifiant à partir d'une concentration de 1-1,5% en masse. De plus, l'étude de Naficy *et al.* reliant les propriétés rhéologiques du GO aux différents procédés de fabrication de matériaux accentue l'intérêt d'utiliser les gels de GO viscoélastiques pour l'impression 3D (Figure I-39)¹³³.

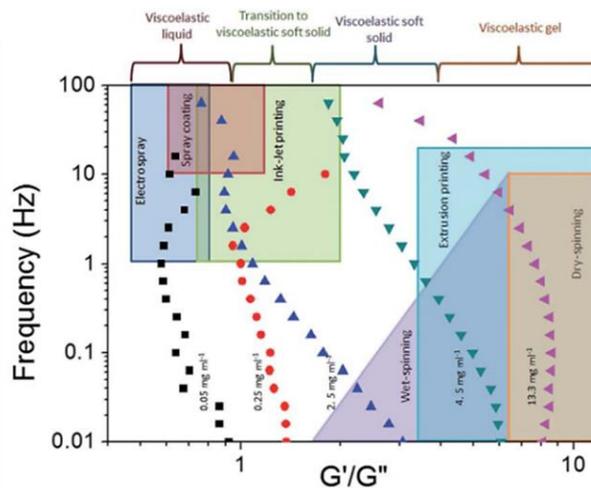


Figure I-39 : Courbes corrélant les propriétés rhéologiques de dispersions d'oxyde de graphène avec les propriétés rhéologiques pré-requises des techniques d'élaboration de matériau à base d'oxyde de graphène¹³³.

L'alignement des feuillets de GO a été étudié à plusieurs reprises lors de l'élaboration de fibres par extrusion en voie humide ou voie sèche à partir de solutions hautement concentrées en GO (10% en masse)¹³⁴⁻¹³⁶. L'impression 3D apparaît alors comme une technique supplémentaire pour l'élaboration de matériaux structurés et organisés par le biais de l'alignement des nanoplaquettes de GO lors de l'extrusion¹³⁷.

I.4.3 Etat de l'art de l'élaboration de matériaux carbonés par impression 3D

L'utilisation de l'impression 3D pour l'élaboration de matériaux carbonés est très récente. La majeure partie des études utilisent le GO comme précurseur pour le carbone (Tableau I-6)¹³⁸⁻¹⁴¹. En effet, comme détaillé dans la partie précédente, les propriétés rhéologiques des gels de GO se prêtent bien à l'impression 3D par extrusion. La plupart du temps, les matériaux sont composés initialement uniquement de GO. De ce fait, après réduction ou traitement thermique les matériaux apparaissent relativement poreux et sont donc considérés comme des aérogels de carbone pour des applications de supercondensateurs¹⁴⁰ ou d'électrodes de batteries Li-ion¹³⁹.

Tableau I-6 : Tableau récapitulatif des principaux travaux menés sur l'élaboration de matériaux carbonés par impression 3D.

Précurseur	Concentration (% massique) Diamètre de la buse	Séchage et Traitement thermique	Structure et Propriétés	Application	Références
Oxyde de graphène	2 à 4 % 250 µm	Lyophilisation Carbonisation 1050°C (N ₂)	Damier, Aérogel Conductivité électrique et Compression Mécanique	Etude fondamentale	Zhu et al. ¹³⁸
Oxyde de graphène	8,5 % 180 µm	Lyophilisation Réduction 150°C	Damier Electrochimique	Electrode batterie Li-ion	Fu et al. ¹³⁹
Oxyde de graphène	0,8 à 2 % 100 à 400 µm	Lyophilisation Réduction HI	Damier, Aérogel Conductivité électrique, Electrochimique et Compression Mécanique	Supercondensateur	Jiang et al. ¹⁴⁰
Oxyde de graphène + polymères minéraux	4 à 10 % 200 µm	Atmosphère contrôlée (41,5% humidité) Carbonisation 1000°C (N ₂)	Damier, Nanocomposite Conductivité électrique et Compression Mécanique	Etude fondamentale	Zhong et al. ¹⁴¹
Lignine + micro-fibrilles de cellulose + cellulose en poudre	2% 500 µm	Température et milieu ambiants Carbonisation 600-1200°C (N ₂)	Damier, Nanocomposite Conductivité électrique et Compression Mécanique	Etude fondamentale	Shao et al. ¹⁴²

L'étude de Zhu *et al.* a été la première à décrire l'élaboration d'objets imprimés en 3D à base de GO, puis carbonisés à haute température¹³⁸. L'objectif de ces travaux est de réaliser des aérogels de graphène avec une architecture macroscopique tridimensionnelle. Ainsi, l'impression 3D de type « direct ink writing » est le meilleur procédé pour obtenir ce type de structure. Leur approche est basée sur le dépôt précis de filament d'encre de GO pour créer des structures 3D architecturées. Deux défis majeurs se sont présentés à eux. Le premier est le développement d'une encre à base de graphène imprimable pour obtenir une structure tridimensionnelle stable. Le second est le maintien des propriétés intrinsèques des feuillets de graphène (grande surface spécifique, propriétés mécaniques et électriques). La stratégie des auteurs pour assurer la formation d'une structure 3D autoportante est d'utiliser une encre hautement concentrée en GO pour assurer les critères rhéologiques lors de l'impression (Paragraphe

I.4.2). Des dispersions de GO à 2 et 4 % en masse ont alors été réalisées afin d'évaluer leurs propriétés rhéologiques (Figure I-40-a-b). Ils se sont également intéressés à l'addition de particules de silice dans les dispersions de GO. Les auteurs ont conclu que l'ajout de particules de silice permet d'augmenter la viscosité et le module élastique des encres de GO pour assurer les critères de viscoélasticité et le comportement rhéofluidifiant pour l'impression 3D (Figure I-40-a-b). Egalement, ils ont défini l'étape de séchage des échantillons comme cruciale pour la conservation de la morphologie macroscopique et des propriétés intrinsèques du matériau. L'élimination de l'eau se fait par lyophilisation, nécessitant au préalable la congélation des échantillons. Enfin le traitement haute température de ces derniers permet d'aboutir à l'élaboration de micro-réseaux d'aérogels à base de graphène (Figure I-40-c-d-e)¹³⁸.

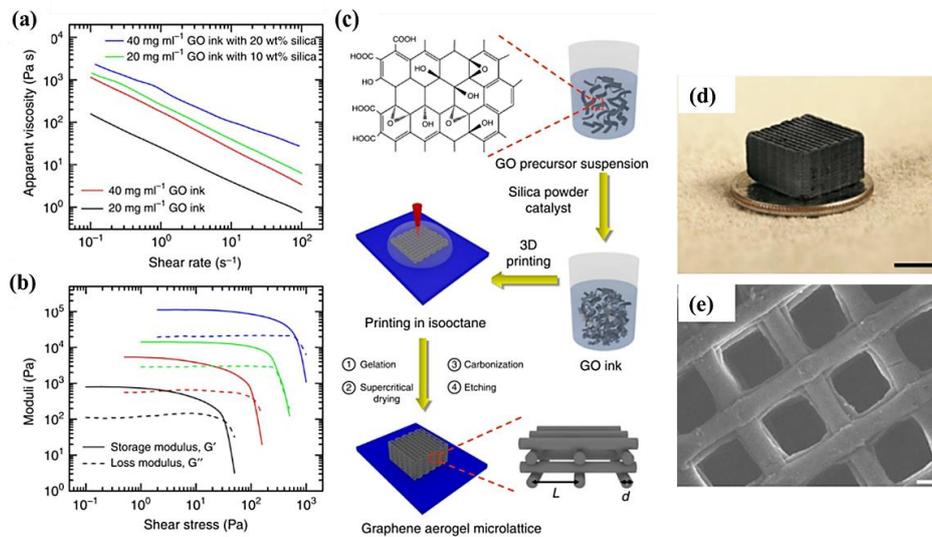


Figure I-40 : Mesures rhéologiques (a) sous cisaillement, (b) en oscillation des encres de GO. (c) Représentation schématique des étapes réalisées par Zhu *et al.* pour l'élaboration des premiers micro-réseaux d'aérogels à base de graphène. Images (d) optique (échelle 5 mm), (e) MEB des damiers à base de graphène après carbonisation (échelle 200 μm)¹³⁸.

Les propriétés physiques de ces aérogels de graphène présentent une grande surface spécifique, une bonne conductivité électrique, une faible densité et une super-compressibilité mécanique (Figure I-41). L'utilisation de ces matériaux carbonés poreux pour des systèmes de stockage d'énergie, ou de structures catalytique apparaît très prometteuse.

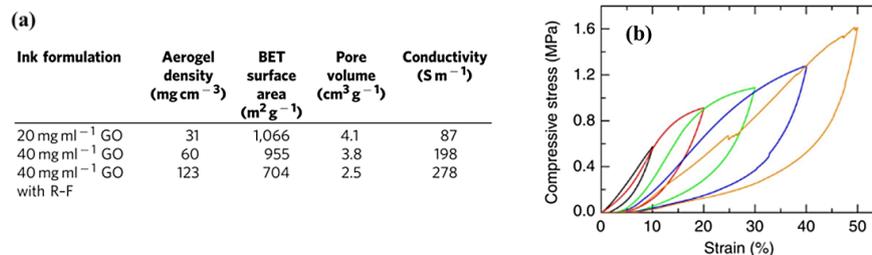


Figure I-41 : (a) Tableau récapitulatif des propriétés physiques des aérogels en fonction de leur formulation, (b) tests de compressibilité mécanique pour des cycles de charge-décharge à différents pourcentages de déformation¹³⁸.

Les travaux de Zhu *et al.* sont les fondements pour l'élaboration d'aérogels de graphène par impression 3D. Il en découle ainsi les travaux de Fu *et al.* et de Jiang *et al.* visant à utiliser ces matériaux pour des applications de supercondensateur ou d'électrode pour les systèmes de batteries Li-ion. En effet, la surface spécifique élevée ainsi que la faible densité des aérogels se prêtent bien aux applications électrochimiques. Par exemple, l'étude très récente de Jiang *et al.* rapporte à ce jour les valeurs de capacité spécifique les plus élevées par rapport aux matériaux à base de graphène ayant des applications de supercondensateurs (Figure I-42-a-b)¹⁴⁰. Ces valeurs de capacitance électrochimique varient entre 183 et 210 F.g⁻¹ en fonction de la densité de courant, et restent constantes après cinquante milles cycles de charge/décharge (Figure I-42-c)¹⁴⁰.

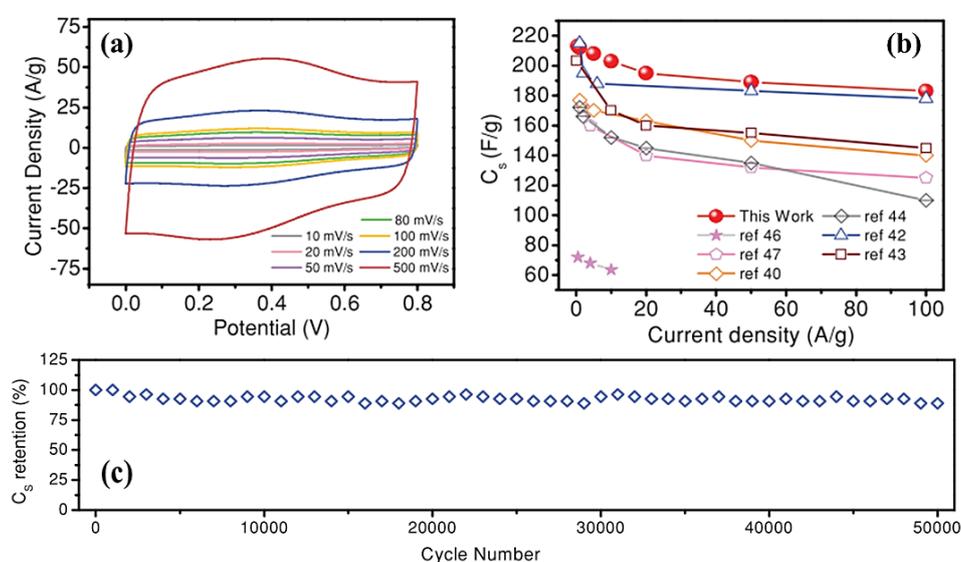


Figure I-42 : Propriétés électrochimiques pour des aérogels de graphène, (a) mesure de voltamétrie cyclique à différentes vitesses de balayage, (b) comparaison de la capacité spécifique en fonction de la densité de courant avec d'autres supercondensateurs à base de graphène, (c) cycles de stabilité de la capacité spécifique pour une densité de courant de 10 A.g⁻¹¹⁴⁰.

Les aérogels à base de graphène obtenus par impression 3D présentent une conductivité électrique intéressante tout en ayant une densité relativement faible. La densification de ces matériaux permettrait d'accroître grandement cette conductivité électrique mais également d'améliorer la tenue mécanique des échantillons en réduisant la porosité. Cette idée a été développée par Zhong *et al.* via l'ajout de polymères minéraux dans la matrice d'oxyde de graphène pour l'élaboration de matériaux composites carbonés résistants et conducteurs par impression 3D¹⁴¹. Comme pour les études précédentes, la compréhension du comportement rhéologique des formulations est nécessaire. Dans cette étude les formulations sont concentrées de 4 à 20 % en masse avec autant de GO que de polymères minéraux (mélanges SiO₂, Al₂O₃ et Na₂O). Les échantillons imprimés en forme de damiers sont caractérisés mécaniquement et électriquement avant et après carbonisation. Les auteurs ont montré qu'une augmentation de la quantité de GO dans le système tend à faire chuter l'élasticité et la contrainte à la rupture des matériaux (Figure I-43-a-b-c). Également, la hausse de la quantité de GO tend à accroître

les propriétés de conductivité électrique (Figure I-43-d). En comparaison avec les systèmes d'aérogels de graphène, la résistance à la compression apparaît supérieure pour ces systèmes composites carbonés. Il en a été conclu que ces propriétés finales sont dues à l'interaction forte entre la matrice d'oxyde de graphène et les polymères minéraux jouant le rôle de renforts¹⁴¹.

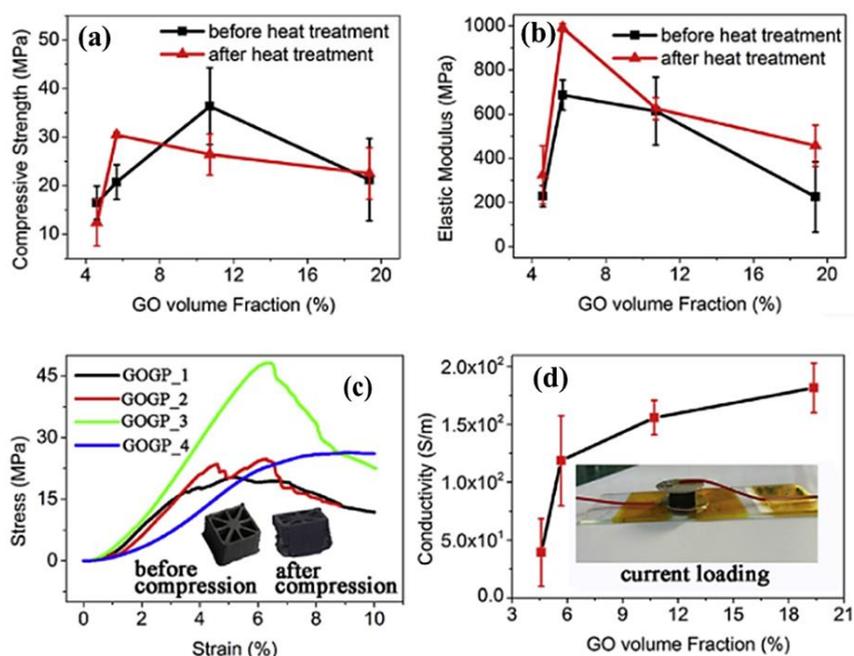


Figure I-43 : (a,b,c) Propriétés mécaniques en compression et (c) conductivité électrique en fonction de la fraction de GO et du traitement thermique¹⁴¹.

Dans l'objectif d'élaborer un matériau carboné dense, résistant mécaniquement, conducteur électriquement et imprimé en 3D, l'élaboration de matériaux composites apparaît très intéressante. Le choix d'utiliser l'oxyde de graphène comme matrice permet d'amener les propriétés rhéologiques nécessaires à l'impression et les propriétés de conductivité électrique finales. L'ajout d'un renfort permet d'améliorer la tenue mécanique et accroître la densité du matériau après carbonisation. Le choix de ce renfort apparaît déterminant pour les propriétés finales. Nous avons vu dans les parties précédentes que la lignine est bon précurseur pour l'élaboration de matériaux carbonés. Sa structure aromatique hyper-ramifiée permettrait d'accroître le rendement carbone et la densité d'un possible mélange lignine/GO imprimé en 3D et carbonisé. Actuellement, il n'existe qu'une seule étude relatant l'impression 3D de la lignine¹⁴². Dans cette étude de Shao *et al.*, la dispersion visqueuse imprimée en 3D est composée d'un mélange de lignine, de micro-fibrilles de cellulose et de cellulose en poudre. Une fois carbonisé à 1200°C, les propriétés physiques sont relativement intéressantes avec une densité de 1,8, une conductivité électrique de 173,5 S.cm⁻¹, et un module d'Young de 38,4 GPa. L'ensemble de ces valeurs sont bien supérieures à celles obtenues dans l'étude de Zhu *et al.* pour l'impression 3D d'oxyde de graphène seul. Ainsi l'élaboration d'un matériau composite carboné à base de lignine et de GO par impression 3D semble être une étude prometteuse pour combiner la densité amenée par la lignine et l'organisation structurale du graphène (Chapitre V).

I.5 Conclusion et objectifs de la thèse

La lignine apparaît comme un précurseur bio-sourcé prometteur pour l'élaboration de matériaux carbonés. Cependant les structures graphitiques qu'elle permet d'obtenir sont généralement de basse qualité. Il convient donc de rechercher des voies d'amélioration, notamment par l'ajout d'agents structurants. De plus, il est souhaitable d'améliorer les procédés de mise en forme pour créer des matériaux facilement utilisables et avec un bon contrôle de leurs propriétés.

Les travaux développés dans cette thèse concernent ces défis. Ils seront focalisés sur deux technologies de mise en forme : l'électrofilage et l'impression 3D. Dans les deux cas, les systèmes de départ seront des solutions de lignine. Du GO sera utilisé pour améliorer les structures graphitiques après carbonisation. Le GO aura par ailleurs une influence sur la stabilité des solutions, et sur leurs propriétés rhéologiques. La physico-chimie de ces systèmes sera donc un point critique pour l'ensemble des travaux de thèse.

Ces derniers permettront la réalisation de tresses de nanofibres carbonées robustes et conductrices d'électricité par électrofilage (Chapitre III), de nanofibres nanocomposites structurées (Chapitres IV) ou encore la réalisation d'objets 3D composites carbonés (Chapitre V).

REFERENCES

1. T.Q. Yuan, F. Xua, R.C. Sun. Role of lignin in a biorefinery : separation characterization and valorization. *J Chem Technol Biotechnol* **88**, 346–352 (2013).
2. W. Fang, S. Yang, X.L. Wang, T.Q. Yuan, R.C. Sun. Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCFs) and lignin-based carbon nanofibers (LCNFs). *Green Chem.* **19**, 1794–1827 (2017).
3. M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson. *Pulp and Paper Chemistry and Technology*. **1**, (2009).
4. C. Li, X. Zhao, A. Wang, G.W. Huber, T. Zhang. Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. *ACS Chem. Rev.* **115**, 11559–11624 (2015).
5. B.M. Upton, A.M. Kasko. Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials : Review and Perspective. *ACS Chem. Rev.* **116**, 2275–2306 (2016).
6. G. Gellerstedt. Softwood kraft lignin : Raw material for the future. *Ind. Crops Prod.* **77**, 845–854 (2015).
7. F.S. Chakar, A.J. Ragauskas. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Ind. Crops Prod.* **20**, 131–141 (2004).
8. P. Tomani. The Lignoboost Process. *Cellul. Chem. Technol.* **44**, 53–58 (2010).
9. P. Fatehi, J. Chen. Extraction of Technical Lignins from Pulp Spent Liquors, Challenges and Opportunities. *Production of Biofuels and Chemicals from Lignin* 35–54 (2016).
10. Z. Hu, X. Du, J. Liu, H. Chang, H. Jameel. Structural Characterization of Pine Kraft Lignin : BioChoice Lignin vs Indulin AT. *J. Wood Chem. Technol.* **3813**, 432–446 (2016).
11. W.O.S. Doherty, P. Mousavioun, C.M. Fellows. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Ind. Crops Prod.* **33**, 259–276 (2011).
12. A. Johansson, O. Aaltonen, P. Ylinen. Organosolv Pulping - Methods and Pulp Properties. *Biomass* **13**, 45–65 (1987).
13. F.H.M. Graichen, W.J. Grigsby, S.J. Hill, L.G. Raymond, M. Sanglard, D.A. Smith, G.J. Thorlby, K.M. Torr, J.M. Warnes. Yes, we can make money out of lignin and other bio-based resources. *Ind. Crops Prod.* **106**, 74-85 (2016).
14. D. Kai, M.J. Tan, P.L. Chee, Y.K. Chua, Y.L. Yap, X.J. Loh. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. *Green Chem.* **18**, 1175–1200 (2016).
15. R.J.A. Gosselink, E. Jong, B. Guran, A. Abächerli. Co-ordination network for lignin standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Ind. Crops Prod.* **20**, 121–129 (2004).
16. S. Chand. Carbon fibers for composites. *J. Mater. Sci.* **35**, 1303–1313 (2000).
17. W. Lu, M. Zu, J.H. Byun, B.S. Kim, T.W. Chou. State of the Art of Carbon Nanotube Fibers : Opportunities and Challenges. *Adv. Mater.* **24**, 1805–1833 (2012).

18. C. Xiang, N. Behabtu, Y. Liu, H.G. Chae, C.C. Young, B. Genorio, D.E. Tsentelovich, C. Zhang, D.V. Kosynkin, J.R. Lomeda, C.C. Hwang, S. Kumar, M. Pasquali, J.M. Tour. Graphene Nanoribbons as an Advanced Precursor for Making Carbon Fiber. *ACS Nano* **2**, 1628–1637 (2013).
19. X. Huang. Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials* **2**, 2369–2403 (2009).
20. L. Feng, N. Xie, J. Zhong. Carbon Nanofibers and Their Composites: A Review of Synthesizing, Properties and Applications. *Materials* **7**, 3919–3945 (2014).
21. M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita, M.S. Dresselhaus. Vapor-grown carbon fibers (VGCFs) Basic properties and their battery applications. *Carbon* **39**, 1287–1297 (2001).
22. E. Hammel, X. Tang, M. Trampert, T. Schmitt, K. Mauthner, A. Eder, P. Pötschke. Carbon nanofibers for composite applications. *Carbon* **42**, 1153–1158 (2004).
23. Y. Huang, Y.E. Miao, S. Ji, W.W. Tjiu, T. Liu. Electrospun Carbon Nanofibers Decorated with Ag–Pt Bimetallic Nanoparticles for Selective Detection of Dopamine. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 12449–12456 (2014).
24. F. Souto, V. Calado, N. Pereira. Lignin-based carbon fiber : a current overview. *Mater. Res. Express* **5**, (2018).
25. S.R. Baker, S. Banerjee, K. Bonin, M. Guthold. Determining the mechanical properties of electrospun poly- ϵ -caprolactone (PCL) nanofibers using AFM and a novel fiber anchoring technique. *Mater. Sci. Eng. C* **59**, 203–212 (2016).
26. G.T Tibbetts. Vapor-grown carbon fibers: status and prospects. *Carbon* **27**, 745–747 (1989).
27. M. Kumar, Y. Ando. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes : A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 3739–3758 (2010).
28. M.H. Al-Saleh, U. Sundararaj. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon* **47**, 2–22 (2008).
29. K.B.K. Teo, C. Singh, M. Chhowalla, W.I. Milne. Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* 1–22 (2003).
30. I. Martin-Gullon, J. Vera, J.A. Conesa, J.L. Gonzalez, C. Merino. Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor. *Carbon* **44**, 1572–1580 (2006).
31. H. Terrones, T. Hayashi, M. Munoz-Navia, M. Terrones, Y.A. Kim, N. Grobert, R. Kamalakaran, J. Dorantes-Davila, R. Escudero, M.S. Dresselhaus, M. Endo. Graphitic cones in palladium catalysed carbon nanofibres. *Chem. Phys. Lett.* **343**, 241–250 (2001).
32. R. Zheng, Y. Zhao, H. Liu, C. Liang, G. Cheng. Preparation, characterization and growth mechanism of platelet carbon nanofibers. *Carbon* **44**, 742–746 (2006).
33. M. Inagaki, Y. Yang, F. Kang. Carbon Nanofibers Prepared via Electrospinning. *Adv. Mater.* **24**, 2547–2566 (2012).
34. G.C. Rutledge, S.V. Fridrikh. Formation of fibers by electrospinning. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **59**, 1384–1391 (2007).
35. U. Ali, Y. Zhou, X. Wang, T. Lin. Electrospinning of Continuous Nanofiber Bundles and Twisted

- Nanofiber Yarns. *Nanofibers - Prod. Prop. Funct. Appl.* 153–174 (2011).
36. A. Greiner, J.H. Wendorff. Electrospinning : A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. *Angewandte Chemie* **46** 5670–5703 (2007).
 37. V. Thavasi, G. Singh, S. Ramakrishna. Electrospun nanofibers in energy and environmental applications. *Energy Environ. Sci.* **1**, 205–221 (2008).
 38. C.J. Luo, S.D. Stoyanov, E. Stride, E. Pelanb, M. Edirisinghe. Electrospinning versus fibre production methods : from specifics to technological convergence. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 4708–4735 (2012).
 39. G. Taylor. Disintegration of water drop s in an electric field. *Proc. R. Soc. London A* **280**, 383–397 (1964).
 40. G. Taylor. Electrically driven jets. *Proc. R. Soc. London A* **313**, 453–475 (1969).
 41. Z. Li, C. Wang. Effects of Working Parameters on Electrospinning. *One dimensional Nanostructures* 15–29 (2013).
 42. A.L. Yarin, S. Koombhongse, D.H. Reneker. Bending instability in electrospinning of nanofibers. *J. Appl. Phys.* **89**, 3018–3026 (2001).
 43. A.L. Yarin, S. Koombhongse, D.H. Reneker. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *J. Appl. Phys.* **90**, 4836–4946 (2001).
 44. M. Hohman, M. Shin, G. Ruthledge, M.P. Brenner. Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. *Phys Fluids* **13**, 2201–2220 (2001).
 45. J.J Feng, J. J. The stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning. *Phys Fluids* **14**, 3912–3926 (2002).
 46. J.J. Feng. Stretching of a straight electrically charged viscoelastic jet. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **116**, 55–70 (2003).
 47. D.H. Reneker, A.L. Yarin. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer* **49**, 2387–2425 (2008).
 48. P. Guptaa, C. Elkins, T.E. Long, G.L. Wilkes. Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. *Polymer* **46**, 4799–4810 (2005).
 49. H. Fong, I. Chun, D.H Reneker. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer* **40**, 4585–4592 (1999).
 50. C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, J. Sheng. Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats. *Eur. Polym. J.* **41**, 423–432 (2005).
 51. O.S. Yördem, M. Papila, Y.Z. Menciloglu. Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: An investigation by response surface methodology. *Mater. Des.* **29**, 34–44 (2008).
 52. C. Mit-uppatham, M. Nithitanakul, P. Supaphol. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect

- of solution conditions on morphology and average fiber diameter. *Macromol. Chem. Phys.* **205**, 2327–2338 (2004).
53. C. Kim, S.H. Park, J.I. Cho, D.Y. Lee, T.J. Park, W.J. Lee, K.S. Yang. Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning. *J. Raman Spectrosc.* **35**, 928–933 (2004).
 54. S.N. Arshad, M. Naraghi, I. Chasiotis. Strong carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile. *Carbon* **49**, 1710–1719 (2011).
 55. L. Ji, X. Zhang. Manganese oxide nanoparticle-loaded porous carbon nanofibers as anode materials for high-performance lithium-ion batteries. *Electrochem. commun.* **11**, 795–798 (2009).
 56. L. Ji, K.H. Jung, A.J. Medford, X. Zhang. Electrospun polyacrylonitrile fibers with dispersed Si nanoparticles and their electrochemical behaviors after carbonization. *J. Mater. Chem.* **19**, 4992–4997 (2009).
 57. L. Zou, L. Gan, R. Lu, M. Wang, Z. Huang, F. Kang, W. Shen. A film of porous carbon nanofibers that contain Sn/SnO_x nanoparticles in the pores and its electrochemical performance as an anode material for lithium ion batteries. *Carbon* **49**, 89–95 (2011).
 58. S. Prilutsky, E. Zussman, Y. Cohen. Conductivity measurement of electrospun PAN-based carbon nanofiber. *Carbon* **19**, 91–95 (2009).
 59. E. Zussman, X. Chen, W. Ding, L. Calabri, D.A. Dikin, J.P. Quintana, R.S. Ruoff. Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers. *Carbon* **43**, 2175–2185 (2005).
 60. S. Prilutsky, E. Zussman, Y. Cohen. The effect of embedded carbon nanotubes on the morphological evolution during the carbonization of poly(acrylonitrile) nanofibers. *Nanotechnology* **19**, (2008).
 61. Z. Zhou, C. Lai, L. Zhang, Y. Qian, H. Hou, D.H. Reneker, H. Fong. Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties. *Polymer* **50**, 2999–3006 (2009).
 62. J. Ren, L. Li, C. Chen, X. Chen, Z. Cai, L. Qiu, Y. Wang, X. Zhu, H. Peng. Twisting Carbon Nanotube Fibers for Both Wire-Shaped. *Adv. Funct. Mater.* **25** 1155–1159 (2013).
 63. Q. Wang, Y. Du, Q. Feng, F. Huang, K. Lu, J. Liu, Q. Wei. Nanostructures and surface nanomechanical properties of polyacrylonitrile/graphene oxide composite nanofibers by electrospinning. *J. Appl. Polym. Sci.* **128**, 1152–1157 (2013).
 64. M. Wang, Z.H. Huang, L. Wang, M.X. Wang, F. Kang, H. Hou. Electrospun ultrafine carbon fiber webs for electrochemical capacitive desalination. *New J. Chem.* **34**, 1843–1845 (2010).
 65. Y. Wang, S. Serrano, J.J. zntiago-Aviles. Conductivity measurement of electrospun PAN-based carbon nanofiber. *J. Mater. Sci. Lett.* **21**, 1055–1057 (2002).
 66. E. Frank, L.M. Steudle, D. Ingildeev, J.M. Spörl, M.R. Buchmeiser. Carbon fibers: Precursor systems, processing, structure, and properties. *Angew. Chemie-Int. Ed.* **53**, 5262–5298 (2014).
 67. C. Kim, K.S. Yang, W.J. Lee. The Use of Carbon Nanofiber Electrodes Prepared by

- Electrospinning for Electrochemical Supercapacitors. *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**, 397-399 (2004).
68. D. Papkov, A.M. Beese, A. Goponenko, Y. Zou, M. Naraghi, H.D. Espinosa, B. Saha, G.C. Schatz, A. Moravsky, R. Loutfy, S.T. Nguyen, Y. Dzenis. Extraordinary Improvement of the Graphitic Structure of Continuous Carbon Nano fibers Templated with Double Wall Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **7**, 126–142 (2013).
 69. D.A. Baker, T.G. Rials. Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* **130**, 713–728 (2013).
 70. M. Lallave, J. Bedia, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J.C. Otero, M. Marquez, A. Barrero, I.G. Loscertales. Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of Alcell lignin without binder polymers. *Adv. Mater.* **19**, 4292–4296 (2007).
 71. R. Ruiz-Rosas, J. Bedia, M. Lallave, I.G. Loscertales, A. Barrero, J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero. The production of submicron diameter carbon fibers by the electrospinning of lignin. *Carbon* **48**, 696–705 (2010).
 72. A. Oroumei, B. Fox, M. Naebe. Thermal and rheological characteristics of biobased carbon fiber precursor derived from low molecular weight organosolv lignin. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **3**, 758–769 (2015).
 73. I. Dallmeyer, L.T. Lin, Y. Li, F. Ko, J.F. Kadla. Preparation and characterization of interconnected, Kraft lignin-based carbon fibrous materials by electrospinning. *Macromol. Mater. Eng.* **299**, 540–551 (2014).
 74. I. Dallmeyer, F. Ko, J.F. Kadla. Correlation of elongational fluid properties to fiber diameter in electrospinning of softwood kraft lignin solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 2697–2705 (2014).
 75. M. Ago, K. Okajima, J.E. Jakes, S. Park, O.J. Rojas. Lignin-based electrospun nanofibers reinforced with cellulose nanocrystals. *Biomacromolecules* **13**, 918–926 (2012).
 76. C. Lai, Z. Zhou, L. Zhang, X. Wang, Q. Zhou, Y. Zhao, Y. Wang, X.F. Wu, Z. Zhu, H. Fong. Free-standing and mechanically flexible mats consisting of electrospun carbon nanofibers made from a natural product of alkali lignin as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors. *J. Power Sources* **247**, 134–141 (2014).
 77. V. Poursorkhabi, A.K. Mohanty, M. Misra. Electrospinning of aqueous lignin/poly(ethylene oxide) complexes. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, 1–9 (2015).
 78. D.I. Choi, J.N Lee, J. Song, P.H Kang, J.K. Park, Y.M. Lee. Fabrication of polyacrylonitrile/lignin-based carbon nanofibers for high-power lithium ion battery anodes. *J.Solid State Electrochem.* **17**, 2471–2475 (2013).
 79. W.J. Youe, S.M. Lee, S.S. Lee, S.H. Lee, Y.S. Kim. Characterization of carbon nanofiber mats produced from electrospun lignin-g-polyacrylonitrile copolymer. *Int. J. Biol. Macromol.* **82**, 497–504 (2016).
 80. X. Shi, X. Wang, B. Tang, Z. Dai, K. Chen, J. Zhou. Impact of lignin extraction methods on microstructure and mechanical properties of lignin-based carbon fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **135**, 1–7 (2018).
 81. J.L. Braun, K.M. Holtman, J.F. Kadla. Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization

- of kraft lignin. *Carbon N. Y.* **43**, 385–394 (2005).
82. I. Brodin, E. Sjöholm, G. Gellerstedt. The behavior of kraft lignin during thermal treatment. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **87**, 70–77 (2010).
 83. I. Brodin, M. Ernstsson, G. Gellerstedt, E. Sjöholm. Oxidative stabilisation of kraft lignin for carbon fibre production. *Holzforschung* **66**, 141–147 (2012).
 84. S. Chatterjee, E.B. Jones, A.C. Clingenpeel, A.M. McKenna, O. Rios, N.W. McNutt, D.J. Keffer, A. Johs. Conversion of lignin precursors to carbon fibers with nanoscale graphitic domains. *ACS. Sustain. Chem. Eng.* **2**, 2002–2010 (2014).
 85. R. Ding, H. Wu, M. Thunga, N. Bowler, M.R. Kessler. Processing and characterization of low-cost electrospun carbon fibers from organosolv lignin/polyacrylonitrile blends. *Carbon N. Y.* **100**, 126–136 (2016).
 86. S.F. Fennessey, A. Pedicini, R.J. Farris. Mechanical Behavior of Nonwoven Electrospun Fabrics and Yarns. 300–318 (2009).
 87. Q. Li, W.K. Serem, W. Dai, Y. Yue, M.T. Naik, S. Xie, P. Karki, L. Liu, H.J. Sue, H. Liang, F.Zhoug, J.S. Yuan. Molecular weight and uniformity define the mechanical performance of lignin-based carbon fiber. *J. Mater. Chem. A* **319**, 908–909 (2017).
 88. S.A Hosseini, L. Lin, F. Ko. Investigation of the mechanical properties of lignin nanofibrous structures using statistical modeling. *Text. Res. J.* **0**, 1–11 (2017).
 89. Z. Xie, H. Niu, T. Lin. Continuous polyacrylonitrile nanofiber yarns: preparation and dry-drawing treatment for carbon nanofiber production. *RSC Adv.* **5**, 15147–15153 (2015).
 90. W.E. Teo, S. Ramakrishna. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology* **17**, 89-106 (2006).
 91. D. Yu, Q. Qian, L. Wei, W. Jiang, K. Goh, J. Wei, J. Zhang, Y. Chen. Emergence of fiber supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 647–662 (2015).
 92. S. Hu, S. Zhang, N. Pan, Y.L. Hsieh. High energy density supercapacitors from lignin derived submicron activated carbon fibers in aqueous electrolytes. *J. Power Sources* **270**, 106–112 (2014).
 93. X. Ma, P. Kolla, Y. Zhao, A.L. Smirnova, H. Fong. Electrospun lignin-derived carbon nanofiber mats surface-decorated with MnO₂ nanowhiskers as binder-free supercapacitor electrodes with high performance. *J. Power Sources* **325**, 541–548 (2016).
 94. Y. Zhao, Y. Liu, C. Tong, J. Ru, B. Geng, Z. Ma, H. Liu, L. Wang. Flexible lignin-derived electrospun carbon nanofiber mats as a highly efficient and binder-free counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Sci.* (2018).
 95. Z. Shi, G. Jin, J. Wang, J. Zhang. Free-standing, welded mesoporous carbon nanofibers as anode for high-rate performance Li-ion batteries. *J. Electroanal. Chem.* **795**, 26–31 (2017).
 96. F. Gao, L. Viry, M. Maugey, P. Poulin, N. Mano. Engineering hybrid nanotube wires for high-power biofuel cells. *Nat. Commun.* 1–7 (2010).
 97. L. Viry, C. Mercader, P. Míaudet, C. Zakri, A. Derré, A. Kuhn, M. Maugeya, P. Poulin. Nanotube fibers for electromechanical and shape memory actuators. *J. Mater. Chem.* **20**, 3487–3495 (2010).

98. D. Li, M.B. Müller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 101–105 (2008).
99. D. Konios, M.M. Stylianakis, E. Stratakis, E. Kymakis. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *J. Colloid Interface Sci.* **430**, 108–112 (2014).
100. G. Reina, J.M. Gonzalez-Dominguez, A. Criado, E. Vazquez, A. Bianco, M. Prato. Promises, facts and challenges for graphene in biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 4400–4416 (2017).
101. B.C. Brodie, On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **59**, 249–259 (1859).
102. D. Salze, Darstellung der Graphitslure. *Ber. Deut. Chem. Ges.* **246**, 1481–1487 (1898).
103. W.S. Hummers, R.E. Offeman. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
104. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* **22**, 3906–3924 (2010).
105. D. Papkov, A. Goponenko, O.C. Compton, Z. An, A. Moravsky, X.Z. Li, S.T. Nguyen, Y.A. Dzenis. Improved graphitic structure of continuous carbon nanofibers via graphene oxide templating. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5763–5770 (2013).
106. X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, H. Zhang. Graphene-based materials: Synthesis, characterization, properties, and applications. *Small* **7**, 1876–1902 (2011).
107. H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf. A new structural model for graphite oxide. *Chem. Phys. Lett.* **287**, 53–56 (1998).
108. N. Hashim, Z. Muda, M.Z. Hussein, I.M. Isa, A. Mohamed, A. Kamari, S.A. Bakar, M. Mamat, A. M. Jaafar. A brief review on recent graphene oxide-based material nanocomposites: Synthesis and applications. *J. Mater. Environ. Sci.* **7**, 3225–3243 (2016).
109. J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir* **24**, 10560–10564 (2008).
110. Z. Xu, C. Gao. Oxide, G. Aqueous Liquid Crystals of Graphene Oxide. *ACS Nano* **5**, 2908–2915 (2011).
111. J.E. Kim, T.H. Han, S.H. Lee, J.Y. Kim, C.W. Ahn, J.M. Yun, S.O. Kim. Graphene oxide liquid crystals. *Angew. Chemie.* **50**, 3043–3047 (2011).
112. S. Pei, H.M. Cheng. The reduction of graphene oxide. *Carbon* **50**, 3210–3228 (2012).
113. Y. Wang, J. Tang, S. Xie, J. Liu, Z. Xin, X. Liu, L.A. Belfiore. Leveling graphene sheet through electrospinning and its conductivity. *RSC Adv.* **5**, 42174–42177 (2015).
114. C. Wang, Y. Li, G. Ding, X. Xie, M. Jiang. Preparation and characterization of graphene oxide/poly(vinyl alcohol) composite nanofibers via electrospinning. *J. Appl. Polym. Sci.* **127**, 3026–3032 (2013).
115. B.H. Kim, K.S. Yang. Structure and electrochemical properties of electrospun carbon fiber composites containing graphene. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 3474–3479 (2014).
116. H.S. Park, B.G. Choi, W.H. Hong, S.Y. Jang. Controlled assembly of graphene oxide nanosheets

- within one-dimensional polymer nanostructure. *J. Colloid Interface Sci.* **406**, 24–29 (2013).
117. S. Ramazani, M. Karimi. Electrospinning of Poly(ϵ -caprolactone) Solutions Containing Graphene Oxide: Effects of Graphene Oxide Content and Oxidation Level. *Polym. Compos.* **37**, 131–140 (2016).
118. C.L. Huang, S.Y. Peng, Y.J. Wang, W.C. Chen, J.H. Lin. Morphology of Poly(vinyl alcohol)/Graphene Nanosheets Composite Nanofibers. *Appl. Mech. Mater.* **365–366**, 1025–1029 (2013).
119. S. Thampi, V. Muthuvijayan, R. Parameswaran. Mechanical characterization of high-performance graphene oxide incorporated aligned fibroporous poly(carbonate urethane) membrane for potential biomedical applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, 1–8 (2015).
120. Y.Y. Qi, Z.X. Tai, D.F. Sun, J.T. Chen, H.B. Ma, X.B. Yan, B. Liu, Q.J. Xue. Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanofibrous biocomposite scaffolds. *J. Appl. Polym. Sci.* **127**, 1885–1894 (2013).
121. Y. Liu, M. Park, H.K. Shin, B. Pant, J. Choi, Y.W. Park, J.Y. Lee, S.J. Park, H.Y. Kim. Facile preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/chitosan/graphene oxide biocomposite nanofibers. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 4415–4420 (2014).
122. X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen. Enhanced mechanical properties of graphene-based polyvinyl alcohol composites. *Macromolecules* **43**, 2357–2363 (2010).
123. C.D. Tran, H.C. Ho, J.K. Keum, J. Chen, N.C. Gallego, A.K. Naskar. Sustainable Energy-Storage Materials from Lignin–Graphene Nanocomposite-Derived Porous Carbon Film. *Energy Technol.* **5**, 1927–1935 (2017).
124. M. Föllmer, S. Jestin, W. Neri, A. Derré, A. Bentaleb, C. Mercader, P. Poulin. Structuration of lignin-graphene oxide based carbon materials through liquid crystallinity. *Carbon.* **149**, 297–306 (2019).
125. R.L. Truby, J.A. Lewis. Printing soft matter in three dimensions. *Nature* **540**, 371–378 (2016).
126. J.A. Lewis. Direct Ink Writing of 3D Functional Materials. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 2193–2204 (2006).
127. J.A. Lewis, G.M. Gratson. Direct writing in three dimensions. *Mater. Today* **7**, 32–39 (2004).
128. A. M'Barki, L. Bocquet, A. Stevenson. Linking Rheology and Printability for Dense and Strong Ceramics by Direct Ink Writing. *Sci. Rep.* **7**, 1–10 (2017).
129. S. Mueller, E.W. Llewellyn, H.M. Mader. The rheology of suspensions of solid particles. *Proc. R. Soc. London A* **466**, 1201–1228 (2010).
130. G. Siqueira, D. Kokkinis, R. Libanori, M.K. Hausmann, A.S. Gladman, A. Neels, P. Tingaut, T. Zimmermann, J.A. Lewis, A. R. Studart. Cellulose Nanocrystal Inks for 3D Printing of Textured Cellular Architectures. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1604619, (2017).
131. C. Vallés, R.J. Young, D.J. Lomax, I.A. Kinloch. The rheological behaviour of concentrated dispersions of graphene oxide. *J. Mater. Sci.* **49**, 6311–6320 (2014).
132. Y. Liu, C. Chen, L. Liu, G. Zhu, Q. Kong, R. Hao, W. Tan. Rheological behavior of high

- concentrated dispersions of graphite oxide. *Soft Mater.* **13**, 167–175 (2015).
133. S. Naficy, R. Jalili, S.H. Aboutalebi, R. A. Gorkin, K. Konstantinov, P.C. Innis, G.M. Spinks, P. Poulin, G.G. Wallace. Graphene oxide dispersions: Tuning rheology to enable fabrication. *Mater. Horizons* **1**, 326–331 (2014).
134. Z. Xu, C. Gao. Graphene fiber: A new trend in carbon fibers. *Mater. Today* **18**, 480–492 (2015).
135. L. Feng, Y. Chang, J. Zhon, D.C. Jia. Dry Spin Graphene Oxide Fibers: Mechanical/Electrical Properties and Microstructure Evolution. *Sci. Rep.* **8**, 1–7 (2018).
136. G. Xin, W. Zhu, Y. Deng, J. Cheng, L.T. Zhang, A.J. Chung, S. De, J. Lian. Microfluidics-enabled orientation and microstructure control of macroscopic graphene fibres. *Nat. Nanotechnol.* **14**, 168–175 (2019).
137. P. Poulin, R. Jalili, W. Neri, F. Nallet, T. Divoux, A. Colin, S.H. Aboutalebi, G. Wallace, C. Zakri. Superflexibility of graphene oxide. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113**, 11088–11093 (2016).
138. C. Zhu, T.Y.J. Han, E.B. Duoss, A.M. Golobic, J.D. Kuntz, C.M. Spadaccini, M.A. Worsley. Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices. *Nat. Commun.* **6**, 1–8 (2015).
139. K. Fu, Y. Wang, C. Yan, Y. Yao, Y. Chen, J. Dai, S. Lacey, Y. Wang, J. Wan, T. Li, Z. Wang, Y. Xu, L. Hu. Graphene Oxide-Based Electrode Inks for 3D-Printed Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **28**, 2587–2594 (2016).
140. Y. Jiang, Z. Xu, T. Huang, Y. Liu, F. Guo, J. Xi, W. Gao, C. Gao. Direct 3D Printing of Ultralight Graphene Oxide Aerogel Microlattices. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1–8 (2018).
141. J. Zhong, G.X. Zhou, P.G. He, Z.H. Yang, D.C. Jia. 3D printing strong and conductive geo-polymer nanocomposite structures modified by graphene oxide. *Carbon.* **117**, 421–426 (2017).
142. Y. Shao, C. Guizani, P. Grosseau, D. Chaussy, D. Beneventi. Use of lignocellulosic materials and 3D printing for the development of structured monolithic carbon materials. *Compos. Part B* **149**, 206–215 (2018).

CHAPITRE II :
Matériels et Méthodes

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

II.1 Produits et composés chimiques	60
II.2 Préparations des systèmes de formulations	62
II.2.1 Dispersions de lignine/alcool polyvinylique dans le DMSO.....	62
II.2.2 Dispersions de lignine/alcool polyvinylique/oxyde de graphène dans le DMSO.....	62
II.2.3 Gels d’oxyde de graphène dans l’eau.....	64
II.2.4 Gels d’oxyde de graphène/lignine dans l’eau.....	65
II.3 Procédés d’élaboration des échantillons	66
II.3.1 Electrofilage.....	66
II.3.2 Tressage des nanofibres.....	67
II.3.3 Impression 3D.....	69
II.4 Traitements chimiques et thermiques	70
II.4.1 Lyophilisation.....	70
II.4.2 Réduction sous hydrazine.....	70
II.4.3 Thermostabilisation oxydative.....	71
II.4.4 Carbonisation.....	71
II.4.5 Graphitisation.....	72
II.5 Caractérisations	73
II.5.1 Thermiques.....	73
II.5.2 Rhéologiques.....	75
II.5.3 Mécaniques.....	77
II.5.4 Structurales.....	78
II.5.5 Electriques et électrochimiques.....	85
Références	88

II.1 Produits et composés chimiques

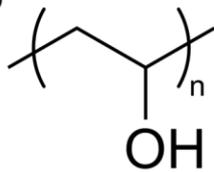
Trois grades de lignine ont été utilisés. Ces grades se différencient via leur procédé d'extraction (voir Chapitre I.1.2). Les caractéristiques de ces lignines sont résumées dans le Tableau II-1. Les lignines *Indulin AT* et *Protobind 2400* seront utilisées pour l'élaboration de nanofibres de carbone. La lignine *Aldrich low sulfonate* sera utilisée pour l'impression 3D.

Tableau II-1 : Informations et caractéristiques des lignines utilisées.

Nom commercial	Entreprise/Pays	Origine/Type	Procédé d'extraction	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Température de transition vitreuse	Pourcentage d'impuretés
Indulin AT	Mead West Vaco Etats Unis	Pin / Résineux	Kraft	5600	154 °C	2,8 %
Protobind 2400	Green Value Suisse	Paille de blé	Soda	3300	102 °C	14,2 %
Low Sulfonate	Aldrich Allemagne	?	Sulfite (sulfonate)	2110	150 °C	40 %

L'alcool polyvinylique (PVA) (Figure II-1-a) sera utilisé comme plastifiant lors de l'élaboration de nanofibres précurseurs de lignine. Le PVA est obtenu chez Sigma-Aldrich sous le nom commercial de *Mowiol*. Trois PVA ont été utilisés, ils se différencient par leur poids moléculaire et leur degré d'hydrolyse (Figure II-1-b). La température de transition vitreuse et la température de fusion du PVA sont respectivement 80°C et 220°C.

(a)



(b) Nomination commerciale Alcool Polyvinylique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Degrés d'hydrolyse
Mowiol 18-88	130 000	86-88 %
Mowiol 40-88	210 000	86-88 %
Mowiol 56-98	195 000	98-99 %

Figure II-1 : (a) Formule chimique de l'alcool polyvinylique, (b) tableau récapitulatif des PVA utilisés.

Les principaux solvants utilisés pour la préparation des dispersions sont l'eau et le diméthylsulfoxyde (DMSO). D'autres solvants comme l'éthanol, l'éthylène glycol, le diméthyle éthylène urée (DMEU), le diméthylacétamide (DMAC), le N,N-diméthylformamide (DMF), et le tétrahydrofurane (THF) ont été utilisés pour les tests de solubilité des lignines (voir Chapitre III.1.1), et ne seront pas conservés par la suite.

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

Le sel méthanoate de césium, de formule $\text{Cs}(\text{CHO}_2)$, et de masse molaire $177,9 \text{ g.mol}^{-1}$ a été utilisé pour la préparation de solution aqueuse saline. Ce sel permet d'élaborer des solutions très denses jusqu'à une concentration de 72% en masse avec une masse volumique de $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$. Ces solutions seront utilisées pour les mesures de densité des matériaux par flottaison (description Paragraphe II.5.5).

L'oxyde de graphène est obtenu commercialement chez le fournisseur *Graphenea*. Celui-ci est en solution aqueuse ($\text{pH} = 2-2,5$) concentré à 4 mg.mL^{-1} soit 0,4 % en masse. Les caractéristiques techniques du GO obtenues sur le site marchand de *Graphenea* sont reportées à la Figure II-2. Les tailles latérales de feuillets sont inférieures à $10 \mu\text{m}$ avec un pourcentage de mono feuillet supérieur à 95 %.

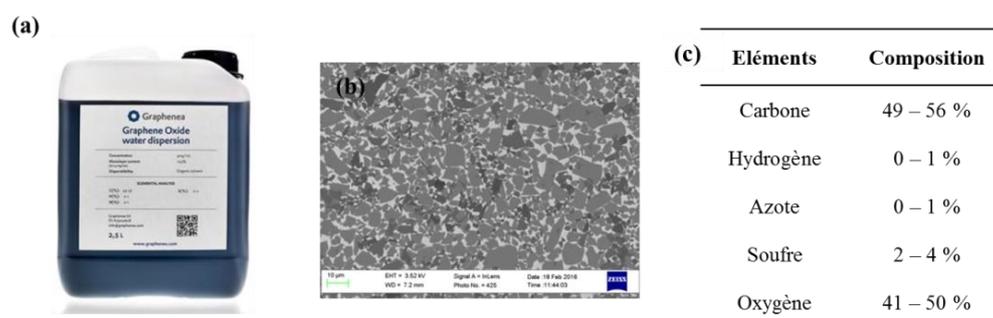


Figure II-2 : (a) Dispersion d'oxyde de graphène en solution aqueuse, (b) image MEB de feuillets d'oxyde de graphène (échelle $10\mu\text{m}$), (c) composition de l'oxyde de graphène, obtenue par analyse élémentaire. (Informations issues du site marchand de l'entreprise *Graphenea*).

II.2 Préparation des systèmes de formulations

Dans toute la suite de cette partie les concentrations seront exprimées en masse, donnant des pourcentages massiques pour chaque constituant.

II.2.1 Dispersions de lignine/alcool polyvinylique dans le DMSO

Les dispersions de lignine/PVA dans le DMSO seront utilisées dans le Chapitre III pour la préparation de nanofibres de carbone ex-lignine par électrofilage. Cette préparation se divise en deux étapes. La première est la dissolution du PVA dans le DMSO sous agitation magnétique à 90 °C jusqu'à dissolution complète. Cette solution est par la suite refroidie jusqu'à une température de 65°C et toujours sous agitation magnétique. La lignine sous la forme de poudre est directement ajoutée dans la solution de PVA sous agitation et à température de 65°C. L'agitation du mélange lignine/PVA dans le DMSO à 65°C est maintenue pendant une nuit. Les concentrations de lignine et de PVA en solution et dans les nanofibres sont définies de la manière suivante :

$$\%_{Solution} = \%L_{Solution} + \%PVA_{Solution} = \left[\frac{m_L}{m_{tot}} + \frac{m_{PVA}}{m_{tot}} \right] \times 100 \quad (II-1)$$

$$\%_{Fibre} = \%L_{Fibre} + \%PVA_{Fibre} = \left[\frac{\%L_{Solution}}{\%_{Solution}} + \frac{\%PVA_{Solution}}{\%_{Solution}} \right] \times 100 \quad (II-2)$$

$\%_{Solution}$, $\%L_{Solution}$, $\%PVA_{Solution}$, $\%_{Fibre}$, $\%L_{Fibre}$, $\%PVA_{Fibre}$ correspondent respectivement au pourcentage massique total dans la solution, au pourcentage massique de lignine dans la solution, au pourcentage massique de PVA dans la solution, au pourcentage massique total dans la fibre, au pourcentage massique de lignine dans la fibre, et au pourcentage massique de PVA dans la fibre.

Une fois les solutions préparées, il est préconisé d'effectuer directement le filage des solutions afin d'éviter leur déstabilisation et la séparation de phase au cours du temps.

II.2.2 Dispersions de lignine/alcool polyvinylique/oxyde de graphène dans le DMSO

Les dispersions de lignine/PVA/GO dans le DMSO seront utilisées dans le Chapitre IV pour la préparation de nanofibres de carbone nanocomposites par électrofilage. Ces dispersions sont élaborées de la même manière que les dispersions de lignine/PVA. Les dispersions de lignine/PVA sont d'abord préparées, puis la solution de GO dans le DMSO est ajoutée. Ce procédé de préparation de solution nécessite une étape supplémentaire qui est l'échange de solvant et la concentration de la dispersion de GO initialement en milieu aqueux¹. Comme l'ont montré Paredes *et al.*, l'oxyde de graphène peut être dissous après sonication dans des solvants polaires tel que le DMSO². La solution aqueuse de GO étant à 0,4% en masse initialement, des étapes successives de centrifugation et de

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

sonication sont effectuées pour obtenir une solution finale de GO à 4% en masse dans le DMSO (Figure II-3). Afin de s'assurer de la bonne dispersion du GO dans le DMSO, l'étape d'échange de solvant est réalisée deux fois consécutivement.

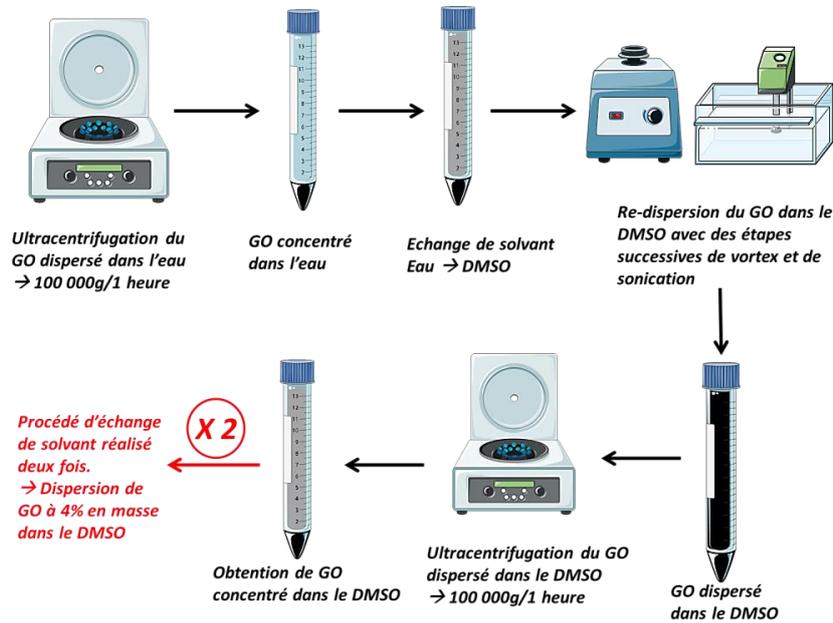


Figure II-3 : Représentation schématique du processus d'échange de solvant mis en place pour la préparation de solutions d'oxyde de graphène concentrées dans le DMSO.

Afin d'assurer le filage des solutions, la concentration en PVA est fixée pour chaque système à 9 % en masse. En adaptant les formules (II-1) et (II-2) au système lignine/PVA/GO par l'ajout d'un terme $\%GO_{Solution}$ dans (II-1) et $\%GO_{Fibre}$ dans (II-2) on obtient :

$$\begin{aligned} \%_{Solution} &= \%L_{Solution} + \%PVA_{Solution} + \%GO_{Solution} \\ &= \left[\frac{m_L}{m_{tot}} + \frac{m_{PVA}}{m_{tot}} + \frac{m_{GO}}{m_{tot}} \right] \times 100 \end{aligned} \quad (II-3)$$

$$\begin{aligned} \%_{Fibre} &= \%L_{Fibre} + \%PVA_{Fibre} + \%GO_{Fibre} \\ &= \left[\frac{\%L_{Solution}}{\%_{Solution}} + \frac{\%PVA_{Solution}}{\%_{Solution}} + \frac{\%GO_{Solution}}{\%_{Solution}} \right] \times 100 \end{aligned} \quad (II-4)$$

Un ensemble de dispersions a été réalisé pour l'étude du diagramme de phase ternaire lignine/PVA/GO/DMSO (voir Chapitre IV.1.2). Quatre systèmes de formulations ont été préparés préférentiellement pour la réalisation de nanofibres nanocomposites et pour étudier l'influence de la concentration en GO sur les propriétés finales (voir Chapitre IV.3). Les compositions de ces systèmes sont données dans le Tableau II-2.

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

Tableau II-2 : Pourcentages massiques en solution et dans les nanofibres des systèmes lignine / PVA /GO.

Système	%Solution	%lignine _{Solution} / %PVA _{Solution} / %GO _{Solution}	%lignine _{Fibre} / %PVA _{Fibre} / %GO _{Fibre}
1	12 %	0 % / 9 % / 3 %	0 % / 75 % / 25 %
2	28,5 %	16,5 % / 9 % / 3 %	58 % / 31,5 % / 10,5
3	29 %	18 % / 9 % / 2 %	62 % / 31 % / 7%
4	29,5 %	19,5 % / 9 % / 1 %	66 % / 30,5 % / 3,5 %

II.2.3 Gels d'oxyde de graphène dans l'eau

Les systèmes visqueux d'oxyde de graphène dans l'eau seront utilisés dans le Chapitre V pour l'élaboration de matériaux carbonés par impression 3D. Ils sont préparés par ultracentrifugation (modèle Optima MAX-XP, Beckman Coulter) de la dispersion commerciale de GO à 0,4 % en masse. Après ultracentrifugation, le surnageant est éliminé et le culot du tube correspondant au GO concentré est conservé (Figure II-4-a-b). Par la suite, la concentration de chaque système est contrôlée par extrait sec. Les paramètres expérimentaux d'ultracentrifugation pour la préparation des solutions de GO à différentes concentrations sont résumés à la Figure II-4-c. Les systèmes visqueux concentrés à 2, 4, 6 et 8 % en masse de GO seront principalement étudiés par la suite.

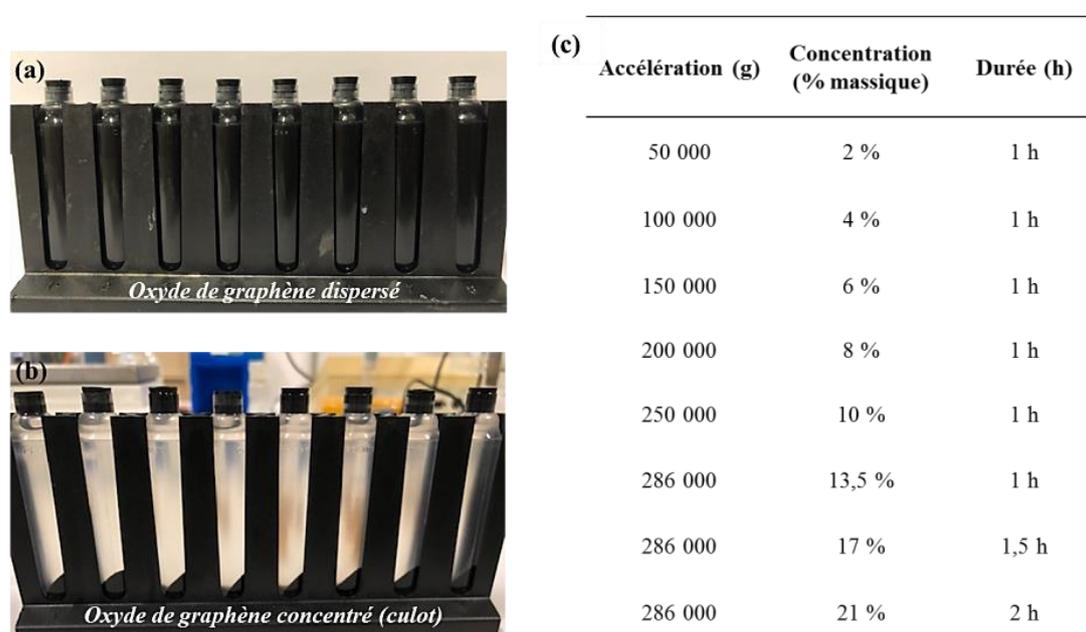


Figure II-4 : (a) Photographie des solutions d'oxyde de graphène à 0,4 % en masse avant centrifugation, (b) photographie du gel de GO concentré au culot des tubes après ultracentrifugation, (c) concentration des gels de GO en fonction de l'accélération et de la durée d'ultracentrifugation.

II.2.4 Gels d'oxyde de graphène/lignine dans l'eau

Les systèmes visqueux composés d'un mélange de GO et de lignine dans l'eau seront utilisés dans le Chapitre V pour l'élaboration de matériaux composites carbonés par impression 3D. Ces systèmes GO/lignine sont obtenus en mélangeant en différentes proportions une dispersion de GO à 8 % en masse dans l'eau (protocole Paragraphe II.2.3) avec une solution de lignine sulfonate à 30 % en masse dans l'eau. Les compositions des systèmes en solution et après impression 3D sont données par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \%_{Gel} &= \%L_{Gel} + \%GO_{Gel} \\ &= \left[m_{Solution L} \times \frac{C_{Solution L}}{m_{tot}} + m_{Solution GO} \times \frac{C_{Solution GO}}{m_{tot}} \right] \times 100 \end{aligned} \quad (II-5)$$

$$\begin{aligned} \%_{Echantillon 3D} &= \%L_{Echantillon 3D} + \%GO_{Echantillon 3D} \\ &= \left[\frac{\%L_{Gel}}{\%_{Gel}} + \frac{\%GO_{Gel}}{\%_{Gel}} \right] \times 100 \end{aligned} \quad (II-6)$$

Par exemple, pour un ratio GO/lignine de 50/50, le système est composé de :

$$\%GO_{Gel} = 4 \text{ g} \times (0,08 / 5) \times 100 = 6,2 \text{ \% en masse}$$

$$\%L_{Gel} = 1 \text{ g} \times (0,3 / 5) \times 100 = 6,2 \text{ \% en masse}$$

$$\%GO_{Echantillon 3D} = (6,2 / 12,4) \times 100 = 50 \text{ \%}$$

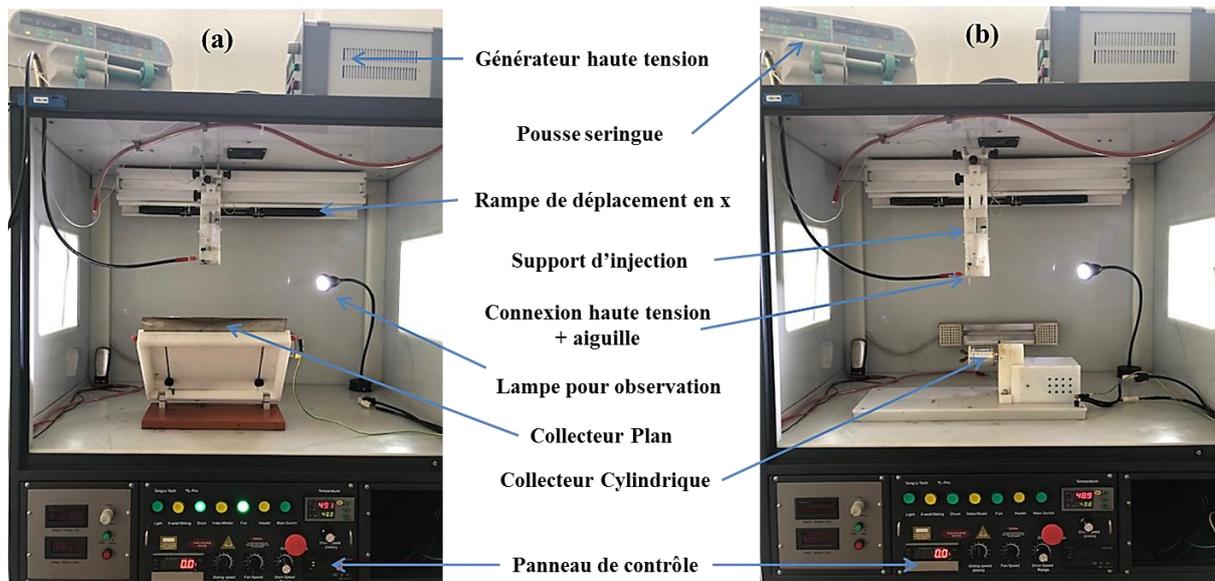
$$\%L_{Echantillon 3D} = (6,2 / 12,4) \times 100 = 50 \text{ \%}$$

Les ratios GO/lignine préparés via la description ci-dessus et étudiés dans le Chapitre V sont 100/0, 87/13, 70/30, 50/50, 30/70, 15/85.

II.3 Procédés d'élaboration des échantillons

II.3.1 Electrofilage

Le principe de l'électrofilage pour l'élaboration de nanofibres polymère et de carbone a été détaillé dans le Chapitre I.2.2.2. L'appareillage utilisé est un dispositif commercial, modèle *TL-Pro* de l'entreprise *Tong Li Tech*. Dans le cadre de cette thèse deux montages ont été utilisés. Ces montages se différencient par le type de collecteur utilisé et les paramètres expérimentaux. Le premier est l'utilisation d'un collecteur plan (Figure II-5-a). Les nanofibres constituant le mat n'auront aucune organisation préférentielle. Le second système utilise un collecteur cylindrique rotatif (Figure II-5-b). Les nanofibres formées vont alors s'aligner préférentiellement perpendiculairement à l'axe de rotation du collecteur. Le premier système de filage sera utilisé pour l'élaboration de mats de nanofibres de carbone ex-lignine et ex-lignine/GO. Le second système sera utilisé pour l'obtention de tresses de nanofibres de carbone ex-lignine (détaillés dans le Paragraphe II.3.2). L'ensemble des paramètres de filage pour les systèmes lignine/PVA et lignine/PVA/GO sont résumés dans le tableau de la Figure II-5-c.



(c) Système Formulation	Type de collecteur (distance aiguille –collecteur)	Voltage	Diamètre aiguille	Débit d'injection
Lignine/PVA	Plan Rotatif (20 tour.min ⁻¹)	15 – 20 kV	800 μm	0,5 mL.h ⁻¹
Lignine/PVA/GO	Plan	20 – 30 kV	800 μm	1,5 mL.h ⁻¹

Figure II-5 : (a) Montage d'électrofilage avec un collecteur plan, (b) montage d'électrofilage avec un rouleau rotatif pour collecteur, (c) Tableau résumé des paramètres de filage utilisés en fonction du système de formulation.

II.3.2 Tressage des nanofibres

Le tressage des nanofibres a été mis en place afin d'élaborer des fibres de diamètre micrométrique à base de nanofibres de lignine. Les résultats seront détaillés dans la Chapitre III.4. Ce procédé nécessite tout d'abord l'obtention d'un mat de nanofibres alignées obtenue par électrofilage (montage Figure II-5-b). Ces mats d'épaisseur 100 μm sont par la suite prédécoupés avec une dimension de 5 cm de longueur et 1 cm de largeur. Des bandes de nanofibres de lignine sont alors obtenues. Ces bandes vont être tressées via un montage électronique développé par P. Merzeau ingénieur de recherche au laboratoire CRPP (Figure II-6-a). Ce montage est composé de deux aiguilles métalliques orientées verticalement et séparées d'une distance ajustable. L'aiguille du bas est reliée à un moteur contrôlable par ordinateur. Vitesse de rotation, et nombre de tours peuvent alors être contrôlés informatiquement. Pour les bandes de nanofibres de lignine, celles-ci sont collées à l'extrémité de chacune des aiguilles séparée d'une distance de 4 cm (Figure II-6-b). A la suite de cette étape, les nanofibres tressées sont traitées thermiquement pour obtenir des tresses de nanofibres de carbone ex-lignine (résumé des étapes Figure II-6-c).

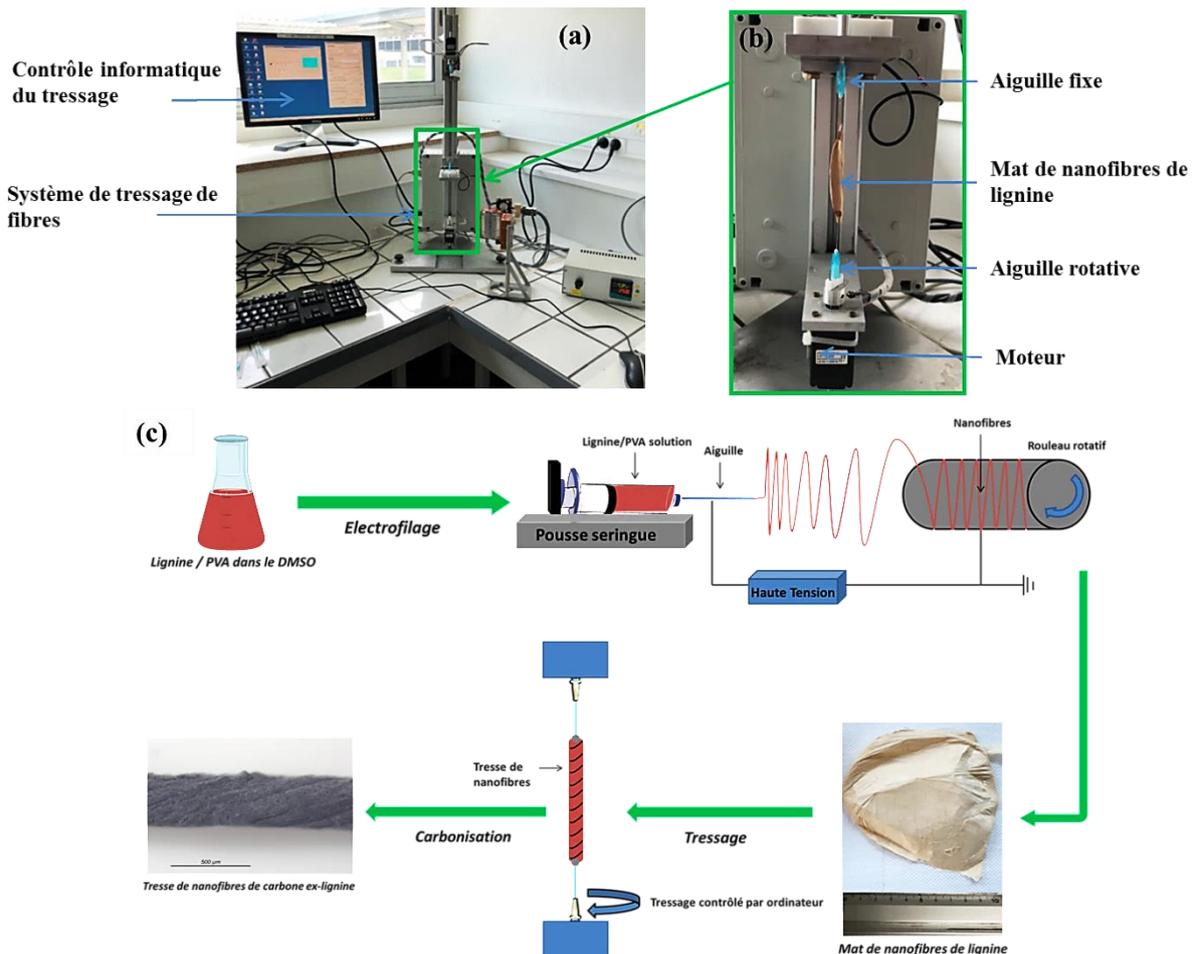


Figure II-6 : (a) Photographie du montage de tressage des nanofibres, (b) photographie d'une bande découpée dans un mat de nanofibre et collée entre les deux aiguilles pour le tressage, (c) représentation schématique résumant les étapes de procédé pour l'élaboration des tresses de nanofibres de carbone ex-lignine.

Dans le domaine du textile, deux grandeurs physiques sont utilisées pour définir le tressage : le taux de tressage et l'angle de tressage. Ces deux grandeurs sont fréquemment utilisées lors de l'élaboration de fibres tressées de nanotubes de carbone³. Les expressions du taux de tressage et de l'angle de tressage ont pu être données à partir du modèle de Hearle pour une géométrie hélicoïdale idéale (Figure II-7).

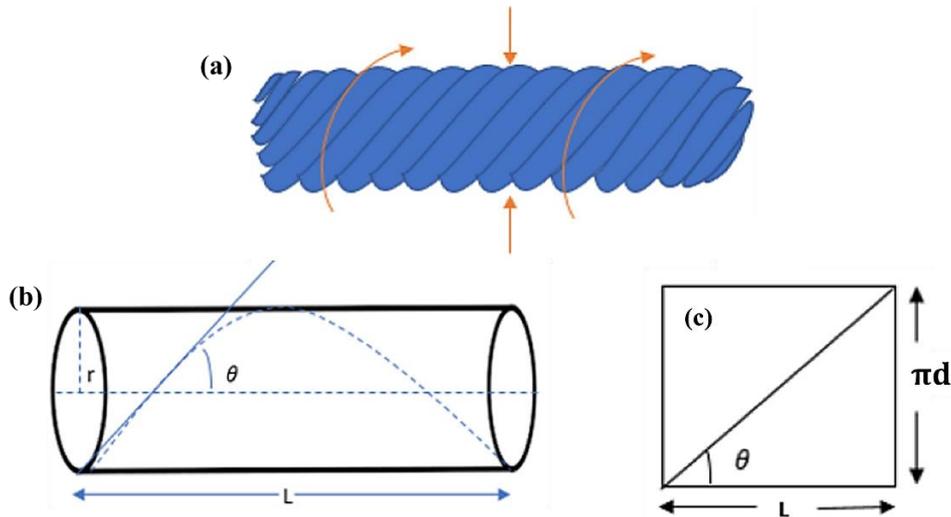


Figure II-7 : Représentations schématiques : (a) d'une tresse de fibres, (b) 3D du système hélicoïdal pour un tour de tressage idéal, (c) 2D indiquant L la longueur pour un tour de torsion, d le diamètre de la fibre et θ l'angle de tressage³.

$$\tan \theta = \frac{\pi d}{L} \quad (\text{II-7})$$

$$L = \frac{1}{\tau} \quad (\text{II-8})$$

Où d est le diamètre de la fibre, L est la longueur pour une torsion, θ l'angle de tressage et τ le niveau de torsion ou aussi appelé taux de tressage.

En combinant (II-7) et (II-8), le taux de tressage peut être défini en fonction de l'angle de torsion et du diamètre de la fibre :

$$\tau = \frac{\tan \theta}{\pi d} \quad (\text{II-9})$$

Dans le cas de notre étude, quatre tresses ont été réalisées par torsion des mats de nanofibres de lignine. Ces systèmes présentent un angle de tressage allant de 64° à 79° et un taux de tressage de 23, 44, 54, 78 tours.cm⁻¹ respectivement (Résultats Chapitre III.4)

II.3.3 Impression 3D

Les échantillons imprimés ont été obtenus par le biais du procédé dit d'injection directe d'encre. Le modèle d'imprimante est basé sur celui du modèle commercial Prusa i3 (Figure I-38-a). Cette imprimante est habituellement utilisée pour l'impression de filament fondu de polymère. Des modifications ont alors été réalisées sur cette imprimante par W. Neri ingénieur d'étude au laboratoire CRPP afin d'assurer l'impression d'encre visqueuse. Le principal changement est la tête d'impression qui a été remplacée par un pousse seringue directement relié au moteur d'injection et contrôlé par le logiciel d'impression 3D (Figure II-8-a). Un capteur de pression (*Flowplus16, Vicotec*) a également été rajouté et positionné entre la seringue et la buse d'injection afin d'évaluer en temps réel la pression lors de l'impression (Figure II-8-b). Pour la partie informatique, les objets tridimensionnels ont été dessinés sur la bibliothèque en ligne *Tinkercad*, permettant d'obtenir un fichier au format .stl lisible par les logiciels d'impression 3D. Le logiciel d'impression 3D utilisé est *Ultimate Cura*, il permet de régler tous les paramètres de l'impression (Figure II-8-c). Différents objets ont pu être imprimés (damiers, maison, bouteille, cylindre). Ici le cylindre creux sera le plus imprimé et utilisé pour l'ensemble des caractérisations notamment pour les tests de compression (Figure II-8-c). Les dimensions de ces cylindres sont les suivantes : diamètre externe de 12 mm, diamètre interne de 7 mm et une hauteur de 10 mm. Après optimisation des paramètres d'impression, ces derniers sont conservés pour tous les échantillons afin de comparer leurs propriétés structurales et morphologiques finales. Ainsi les dimensions des échantillons initialement fixées pourront varier en fonction de la formulation de l'encre imprimée. Les principaux paramètres d'impression sont reportés à la Figure II-8-d.

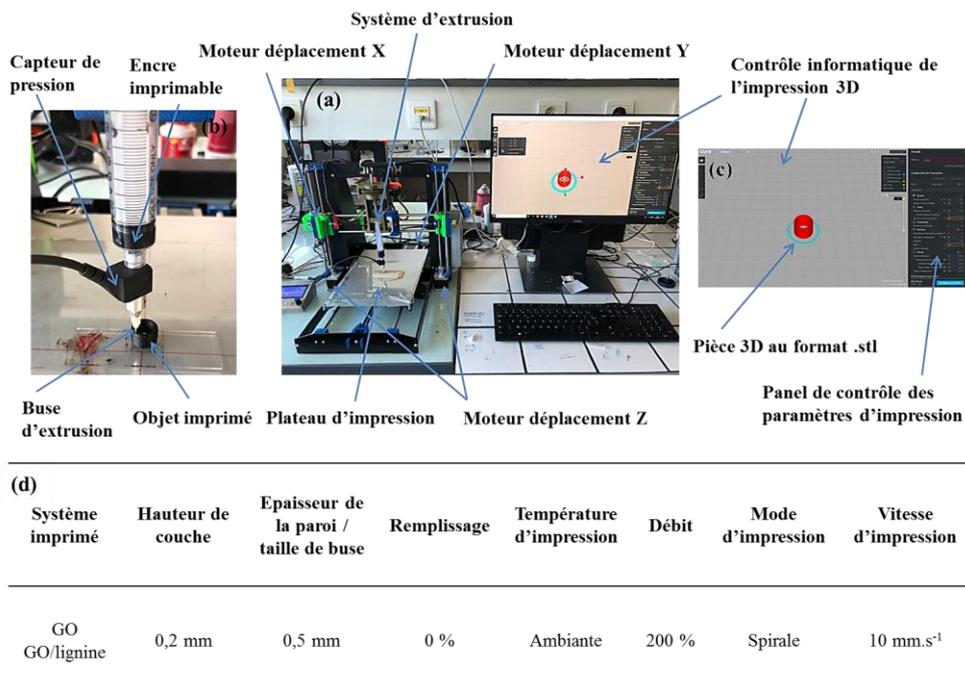


Figure II-8 : Photographies (a) du système d'impression 3D : imprimante + système informatique, (b) du système d'extrusion, (c) du logiciel de contrôle de l'imprimante et des paramètres d'impression, (d) tableau des paramètres utilisés pour l'impression 3D de matériaux carbonés.

II.4 Traitements chimiques et thermiques

II.4.1 Lyophilisation

Le procédé de lyophilisation consiste à éliminer progressivement l'eau d'un composé congelé (en phase solide) par sublimation sans passer par la phase liquide. Comme détaillé dans la Paragraphe I.4.3, ce procédé est majoritairement utilisé pour l'élimination de l'eau des échantillons d'oxyde de graphène imprimés en 3D^{4,5}. Nous l'utiliserons aussi pour les travaux de cette thèse. Expérimentalement, après impression les échantillons sont gelés dans un bac contenant de l'azote liquide, puis lyophilisés pendant 12h. Après lyophilisation, les échantillons sont facilement manipulables (Figure II-9).



Figure II-9 : Photographie d'échantillons de graphène imprimés en forme de cylindre creux par impression 3D après lyophilisation.

II.4.2 Réduction sous hydrazine

L'hydrazine, de formule chimique H_2N-NH_2 , sera utilisée comme agent réducteur des échantillons d'oxyde de graphène imprimés en 3D. Cette réduction chimique a pour effet de retirer les groupements oxygénés. Ce procédé a largement été étudié dans le cas de la réduction de l'oxyde de graphène permettant d'obtenir le GO réduit (rGO)⁶ (Figure II-10). D'un point de vu expérimental, les échantillons d'oxyde de graphène sont placés dans un dessiccateur mis sous vide avec un récipient contenant de l'hydrazine liquide en son centre. La réduction est effectuée via les vapeurs d'hydrazine présentes dans le dessiccateur pendant 2 jours.

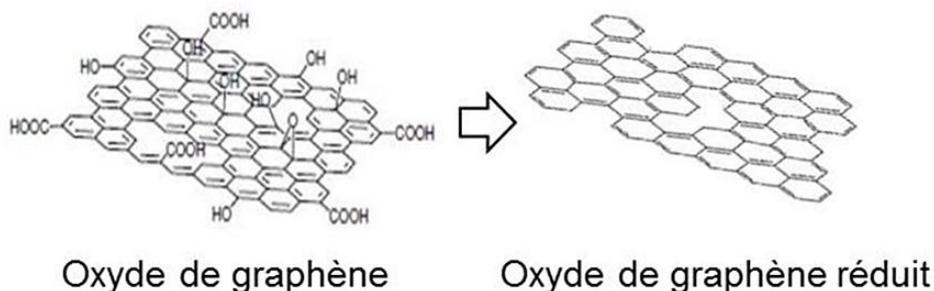


Figure II-10 : Représentation schématique de la structure de l'oxyde de graphène réduit après traitement chimique sous hydrazine.

II.4.3 Thermostabilisation oxydative

Le principe de la stabilisation oxydative, ou thermostabilisation, a été détaillé dans le Paragraphe I.2.2.2. De manière générale, cette étape d'oxydation est nécessaire pour la bonne tenue mécanique du système carboné final. Ce traitement a été mené sur les mats et les tresses de nanofibres de lignine et de lignine/GO. Il a également été réalisé sur les échantillons lignine/GO imprimés en 3D. L'influence de cette étape sur la tenue mécanique des échantillons et sur le rendement carbone final sera discuté (Chapitre III.3.1). Expérimentalement, la thermostabilisation oxydative a été effectuée dans un four à moufle programmable (*Nabertherm GmbH, Germany*) avec une vitesse de montée de $2,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 250°C , suivi d'un plateau de 1h à 250°C . Les échantillons sont redescendus à température ambiante avant toute autre étape de traitement thermique.

II.4.4 Carbonisation

Comme détaillé dans le Paragraphe I.2.2.2, la carbonisation a pour effet d'éliminer les composés organiques du système afin d'obtenir uniquement un composé inorganique en fin de traitement thermique. Dans le cas de cette thèse tous les échantillons produits (mats, tresses de nanofibres de lignine et échantillon de graphène imprimés en 3D) subiront cette étape de pyrolyse. Pour les systèmes de nanofibres à base de lignine, différents paramètres tels que la température maximale de traitement thermique, la vitesse de montée en température ainsi que des étapes intermédiaires lors du traitement ont été étudiés (Chapitre III.3.1). De manière générale, le cycle de carbonisation le plus utilisé pour le traitement des nanofibres de lignine est le suivant : vitesse de montée à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à des températures maximales de 550, 650, 800, 900, 1000 et 1200°C , puis cette dernière est maintenue 1h avant une redescente à température ambiante. Dans le cas des échantillons de GO et des mélanges GO/lignine imprimés en 3D, le procédé est identique à celui mentionné précédemment avec une température maximale de 1000°C . Expérimentalement, les carbonisations sont effectuées dans un four tubulaire horizontal (*Adamel Lhomargy*) basse pression (quelques mbar) et sous atmosphère inerte (argon) (Figure II-11-a). Lors du traitement thermique, les mats de nanofibres de lignine et lignine/GO sont placés entre deux plaques d'alumine afin d'éviter leur déformation (Figure II-11-b). Les tresses de nanofibres de lignine sont collées par chaque extrémité sur un cadre en carbone afin de conserver une tension et d'éviter la rétractation lors de la carbonisation (Figure II-11-c). Enfin, après réduction sous hydrazine, les échantillons imprimés en 3D sont placés directement dans le creuset en céramique pour la carbonisation (Figure-11-d).

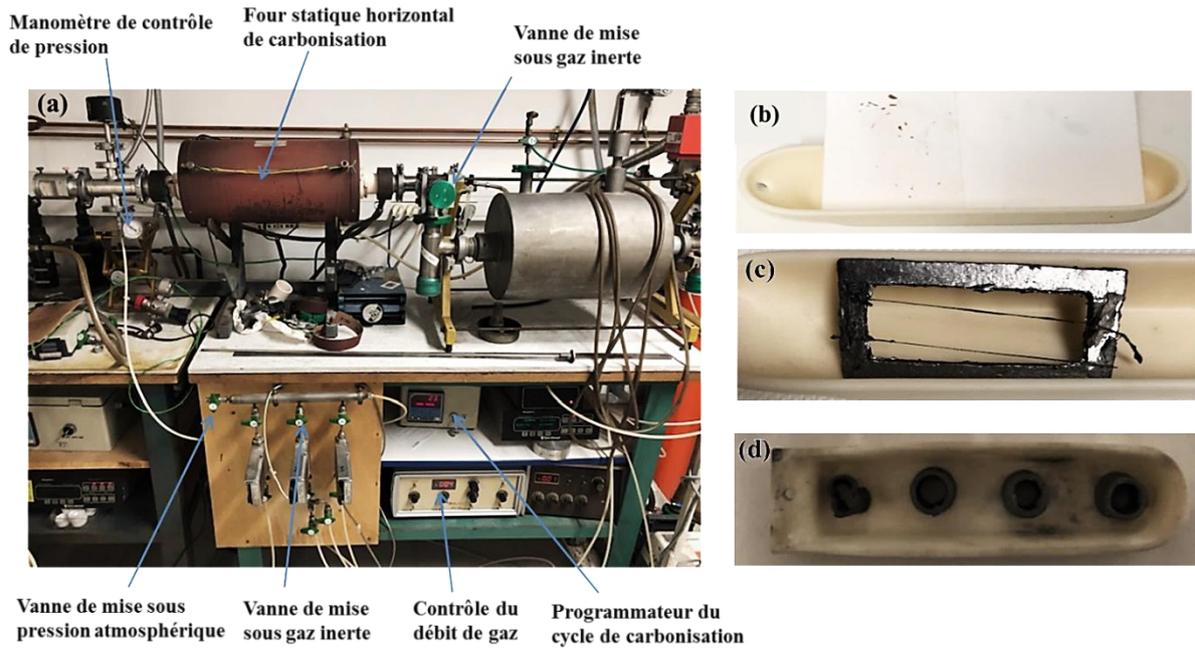


Figure II-11 : Photographies (a) du montage du four de carbonisation et de la disposition des échantillons dans le creuset en céramique pour la carbonisation (b) des mats de nanofibres entre deux plaques d'alumine, (c) des tresses de nanofibres de lignine collées sur un cadre carbone et (d) des échantillons d'oxyde de graphène réduit imprimés en 3D.

II.4.5 Graphitisation

Le traitement thermique haute température de graphitisation a été mené sur les systèmes de nanofibres de carbone ex-lignine. Celui-ci a été réalisé afin de mettre en évidence l'influence de la température de traitement thermique sur la microstructure des nanofibres de carbone ex-lignine (Paragraphe III.3.3). Les températures étudiées sont 1500, 1800, 2000, 2400 et 2700 °C. Les échantillons graphitisés sont préalablement carbonisés à 1000 °C. Expérimentalement, le four de graphitisation est un montage élaboré en interne au laboratoire CRPP avec un réacteur composé d'un tube en graphite (Figure II-12-a) relié à deux générateurs basses tensions et haut ampérage (Figure II-12-b). Les échantillons sont placés dans des creusets en graphite fermés et usinés au laboratoire (Figure II-12-c). Une fois le four fermé, celui-ci est mis sous un balayage continu d'argon pendant une heure avant le début du procédé, balayage maintenu durant tout le traitement thermique. Le contrôle de la température se fait à l'aide d'un pyromètre infrarouge relié aux générateurs par l'intermédiaire d'un programmeur, et dont l'optique est centrée sur le creuset positionné au centre du réacteur.



Figure II-12 : Photographies (a) du montage de graphitisation, (b) des génératrices basses tensions et du programmeur de température, (c) d'un creuset en graphite cylindrique creux refermable dans lequel sont placés les échantillons.

II.5 Caractérisations

II.5.1 Thermiques

L'analyse du comportement thermique des échantillons à l'état polymère a pu être menée via différentes techniques d'analyses : DSC, ATG, DMA.

- **Calorimétrie à Balayage Différentielle (DSC)**

La DSC permet de mesurer le flux de chaleur associé aux transitions ou aux réactions (exothermiques ou endothermiques) telles que la fusion, la cristallisation et la transition vitreuse. Cette technique a été utilisée pour définir les températures caractéristiques des transitions listées ci-dessus et également pour comprendre les interactions entre les constituants des nanofibres polymères (Paragraphes III.2.3 et IV.2.2). Expérimentalement, les analyses ont été effectuées sur le modèle DSC 250, TA instruments où environ 10 mg d'échantillon sont placés dans un creuset en aluminium serti. Elles sont effectuées en milieu inerte sous azote avec un débit de $50 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. La procédure pour les analyses est la suivante :

1. Première chauffe afin d'effacer « l'histoire » thermique de l'échantillon (trace de solvant, humidité, etc..) de la température ambiante jusqu'à 100°C à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Celle-ci est suivie d'une redescente à 0°C .
2. Seconde chauffe à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 0°C à 250°C et isotherme à 250°C pendant 1 min.

3. Refroidissement jusqu'à température ambiante à 5°C.min⁻¹.

La montée en température permet d'obtenir des informations sur la transition vitreuse et la fusion (réaction endothermique) des échantillons. Alors que la descente en température informe sur la recristallisation (réaction exothermique) du système.

• Analyse Mécanique Dynamique et Thermique (DMA)

La DMA permet de mesurer les propriétés viscoélastiques des matériaux en fonction de la température en appliquant une force/déformation cyclique à une fréquence donnée sur l'échantillon. Dans le cas d'un système en régime dynamique, l'équation (I-1) s'applique alors. Les essais de DMA indiquent l'évolution du module élastique ou de conservation (G') et du module de perte (G''). Le ratio entre le module de perte et le module élastique permet de définir le facteur de perte ou d'amortissement $\tan \delta$:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{II-10})$$

L'évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température renseigne sur la transition vitreuse, et la fusion du matériau polymère. Dans le cadre de cette thèse, la DMA a été utilisée pour compléter l'investigation sur les interactions entre les constituants des mats de nanofibres polymères (Chapitre III.2.3). Expérimentalement, les mesures de DMA (SDTA861, Mettler Toledo) ont été menées sous cisaillement à une fréquence fixée de 10 Hz et sur une plage de température de 25 à 300°C avec une vitesse de chauffage de 5°C.min⁻¹. Les échantillons composés de mats de nanofibres ont été prédécoupés à l'emporte-pièce avec un diamètre de 6 mm et une épaisseur de 100 µm, puis placés entre les deux mors de cisaillement.

• Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'ATG consiste à mesurer la variation de masse d'un matériau en fonction du temps et de la température. Cette technique est utilisée pour la détermination des caractéristiques des matériaux tels que la stabilité thermique, la cinétique des réactions chimiques et les températures de dégradation. Dans le cas de cette thèse l'ensemble des matériaux sous la forme de nanofibres ou imprimés en 3D destinés à être traités thermiquement ont été caractérisés par ATG. Ainsi, cette technique a été utilisée pour définir le rendement carbone après pyrolyse et pour mettre en évidence l'effet de la stabilisation oxydative sur les systèmes précurseurs. Expérimentalement, les mesures ont été réalisées sur un appareillage TGA 5500IR, TA Instruments où environ 10 mg d'échantillons sont placés dans des creusets en platine résistant aux hautes températures (1000-1200°C). La procédure la plus utilisée pour la détermination du rendement carbone des composés est la suivante :

1. Système placé sous air avec une rampe en température de 30 à 250°C avec une vitesse de 2,5°C.min⁻¹, suivi d'un plateau d'une heure, puis redescende à température ambiante.
2. Système mis sous atmosphère inerte (Argon) puis attente 1h afin de purger l'enceinte.
3. Montée en température de 30 à 1000°C avec une vitesse de 5°C.min⁻¹, suivi d'un plateau d'une heure à 1000°C, puis redescende à température ambiante.

Le rendement carbone est déterminé à la température maximale du traitement thermique.

II.5.2 Rhéologiques

Le comportement rhéologique des formulations développées durant cette thèse a été évalué suivant deux modes de mesure : sous cisaillement, et en oscillation. Les mesures ont été réalisées sur un rhéomètre AR 2000 (TA Instrument) avec une géométrie cône-plan d'angle 2° et de diamètre 40mm. Le gap cône-plan est fixé à 50 µm. Un cache est également placé autour de la géométrie pour éviter les projections et l'évaporation de l'eau au cours des mesures. La température du système Peltier est fixée à 20°C.

- **Sous Cisaillement**

Le comportement rhéologique des solutions et suspensions dépend largement de leur concentration et de la nature de la matière qui les constitue. Il peut varier d'un comportement Newtonien à un comportement plus complexe. La viscosité est la grandeur la plus couramment utilisée pour décrire le comportement d'un fluide. Pour des mesures sous cisaillement d'un fluide Newtonien, la viscosité dynamique η est indépendante de la contrainte appliquée et de la durée de cisaillement. Cette viscosité peut être définie :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{II-11})$$

Où τ désigne la contrainte de cisaillement (Pa), η la viscosité dynamique (Pa.s), et $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement (s⁻¹).

Dans le cas d'un fluide non Newtonien, la viscosité du système devient dépendante du taux de cisaillement. Plusieurs comportements peuvent décrire ces fluides non-Newtonien : rhéofluidifiant, rhéoépaississant, et à seuil d'écoulement. Les systèmes rhéofluidifiants correspondent le plus souvent à des solutions de polymère ou à des suspensions de particules. Ainsi, la viscosité tend à diminuer lorsque le cisaillement du fluide augmente. Ce phénomène peut être dû à la réorganisation des entités telle que leur orientation dans le sens de l'écoulement (cas des nanoplaquettes de GO^{7,8}). Le comportement rhéoépaississant est opposé à celui rhéofluidifiant, et correspond à l'augmentation de la viscosité lorsque la contrainte de cisaillement augmente. Le dernier comportement est pour un fluide à seuil. La contrainte appliquée sur le système doit dépasser une valeur critique notée τ_0 , appelée

contrainte seuil pour que l'écoulement commence à se produire. Plusieurs modèles rhéologiques permettent de décrire le comportement non-Newtonien (Figure II-13)⁹. Ils décrivent les comportements des fluides complexes à l'aide de la contrainte dépendante du cisaillement $\tau(\dot{\gamma})$, définissant la viscosité non-Newtonienne $\eta(\dot{\gamma})$:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (\text{II-12})$$

Pour le comportement rhéologique des dispersions d'oxyde de graphène, le modèle généralement utilisé est celui d'Herschel-Bulkley^{7,8}. Les études rhéologiques sur les dispersions de GO ont montré qu'elles se comportent comme des fluides à seuil avec un comportement solide si la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil (τ_0). Celle-ci peut être également définie comme la limite d'élasticité du système. Au-delà de cette contrainte, les fluides commencent alors à s'écouler avec un comportement rhéofluidifiant. Le modèle de Herschel-Bulkley est défini par :

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (\text{II-13})$$

Où k est la consistance du fluide, n l'indice d'écoulement et τ_0 la limite d'élasticité. Si $n < 1$ le fluide est rhéofluidifiant et si $n > 1$ le fluide est rhéoépaississant.

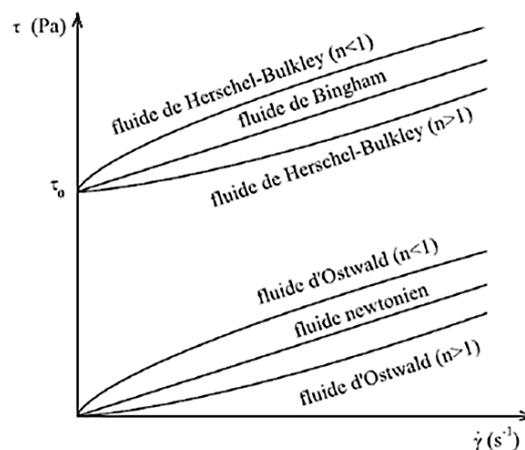


Figure II-13 : Représentation schématique des rhéogrammes pour les différents comportements rhéologiques usuels⁹.

Expérimentalement, ces mesures de viscosité ont été répétées sur plusieurs cycles avec un taux de cisaillement allant de 10^{-2} à 10^2 s^{-1} et un temps de relaxation de 10 minutes entre chaque mesure d'écoulement. Dix points de mesures par décade sont effectués.

- **En Oscillation**

Le comportement viscoélastique ainsi que la limite d'élasticité des dispersions à base d'oxyde de graphène peuvent être définis par des mesures de rhéologie en oscillation. Le principe est de mesurer la contrainte exercée par le fluide pour un taux de cisaillement fixé. Ce type de fluide présente un aspect élastique (G') et un aspect visqueux (G'') (équations (I-1)) définissant le module de cisaillement complexe G^* en fonction de la fréquence ou de l'amplitude de cisaillement. Comme indiqué dans le Paragraphe I.4.2, un comportement dit solide-caoutchoutique se traduit par un plateau de G' avec $G'' < G'$ sur une gamme de fréquence considérée. Un comportement dit liquide-visqueux se traduit par $G'' > G'$. Enfin la transition d'écoulement, qui dans le cas de dispersions de GO correspond à la limite d'élasticité, se produit à l'intersection des deux modules $G' = G''$ en augmentant la fréquence ou l'amplitude de cisaillement (Figure I-37)^{7,8,10}. Expérimentalement, ces mesures de cisaillement oscillatoire ont été effectuées pour des contraintes de 10^{-1} à 10^3 Pa, avec une amplitude d'oscillation fixée à 10 rad.s^{-1} et des fréquences de 0,1 à 50 Hz.

II.5.3 Mécaniques

Les propriétés mécaniques des matériaux carbonés ont été évaluées via des tests de traction et de compression uniaxiales. Ils ont été réalisés sur un appareillage Zwick Z2S avec un capteur de force de 10 et 100 N. Les propriétés mécaniques des matériaux peuvent être définies par la contrainte à la rupture (σ_R) qui correspond à la force appliquée pour qu'il y ait rupture rapportée à la section de l'échantillon pendant l'essai, l'allongement/compression ou déformation du matériau (A), et le module d'Young (E) qui correspond à la rigidité du matériau (Figure II-14-a). Ces grandeurs sont exprimables de la façon suivante :

$$\sigma = \frac{F}{S_e} \quad (\text{II-14})$$

$$A = \frac{l_e - l_0}{l_0} \times 100 \quad (\text{II-15})$$

$$E = \frac{\partial \sigma}{\partial A} \quad (\text{II-16})$$

Où F est la force appliquée (N), S_e est la section du matériau (cylindre plein pour les fibres et cylindre creux pour les échantillons imprimés en 3D) (Figure II-14-b-c), l_e est la longueur de déformation (mm), l_0 est la longueur initiale de l'échantillon (mm), et E est le module d'Young correspondant à la pente de la courbe à l'origine dans le domaine de déformation élastique du matériau. Expérimentalement (Figure II-14-b-c), les sections sont évaluées en déterminant le diamètre des

matériaux à la loupe binoculaire. Les vitesses d'essais sont respectivement $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ et $6 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ en traction et en compression.

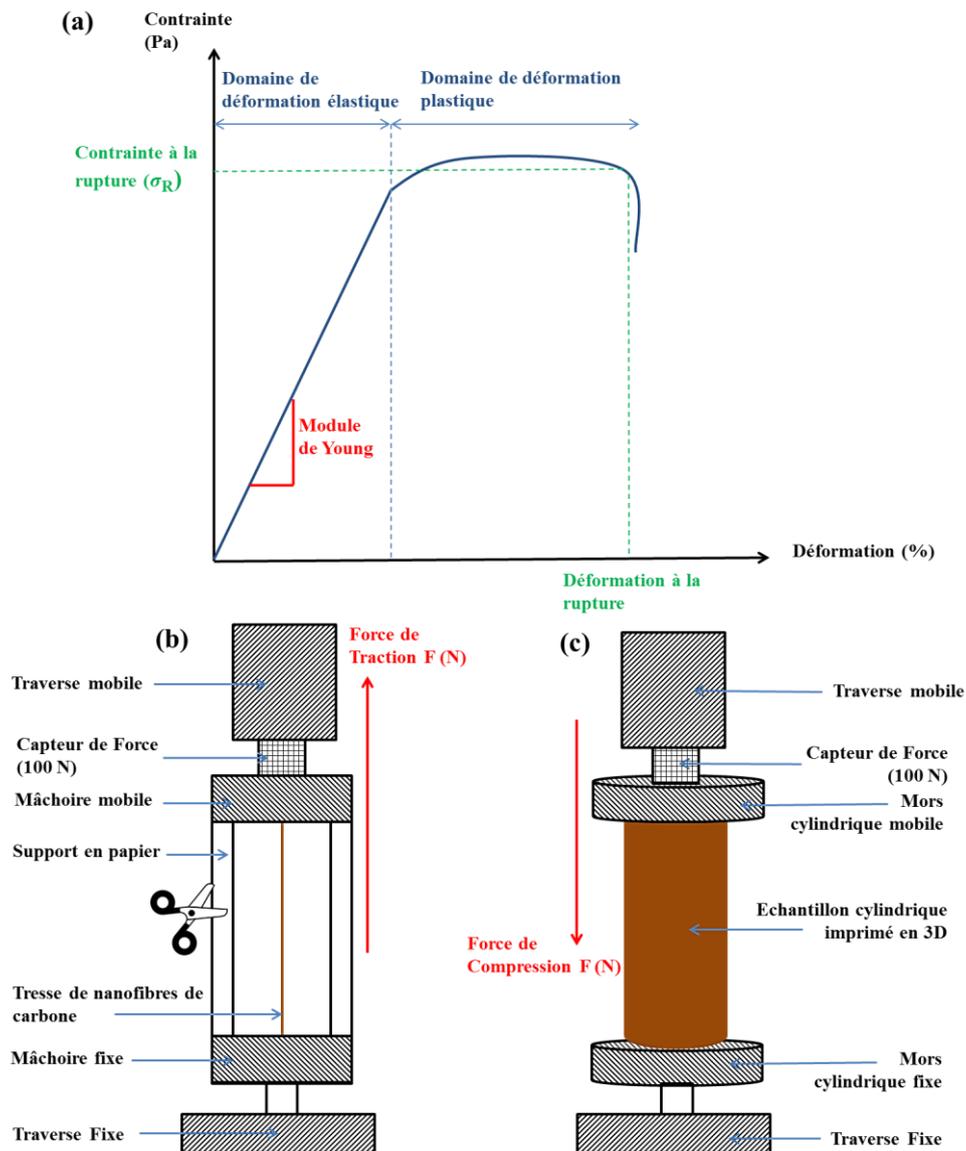


Figure II-14 : Représentations schématiques (a) d'une courbe de déformation mécanique typique d'un matériau rigide, (b) du dispositif de traction et (c) du dispositif de compression pour évaluer les propriétés mécaniques des tresses de nanofibres et des échantillons cylindriques creux imprimés en 3D.

II.5.4 Structurales

- **Microscopie Optique**

La microscopie optique en lumière ordinaire a été utilisée majoritairement pour l'observation des formulations lignine/PVA dans le DMSO et pour conclure sur les phases en présence (Paragraphe III.1). Cette microscopie a également été utilisée pour vérifier la bonne dispersion des nanoplaquettes d'oxyde de graphène dans l'eau et dans le DMSO. Des clichés en lumière polarisée (polariseur et analyseur croisés) ont également été effectués pour observer la biréfringence des systèmes de cristaux

liquides à base de GO (Chapitre IV et V). Ces observations ont permis de définir les phases cristales liquides présentes en fonction de la concentration d'oxyde de graphène dans le système.

- **Loupe Binoculaire**

La loupe binoculaire (Nikon SMZ1270) est un instrument d'optique qui permet d'obtenir une image agrandie et en relief de l'objet observé. Cette technique a été utilisée pour observer les tresses de nanofibres de lignine et définir l'angle de tressage ainsi que le taux de tressage (Paragraphe II.3.2).

- **Microscopie Electronique à Balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) (Hitachi TM-1000) a permis d'évaluer la morphologie des nanofibres de lignine, de lignine/GO et des nanofibres de carbone résultantes de la pyrolyse. Les diamètres de ces fibres ont été évalués par la mesure d'environ 40 d'entre elles via le logiciel de traitement d'images *Image J*. L'observation des mats de nanofibres de carbone traités à haute température a été couplée avec un système de spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX). Ce système permet de déterminer les éléments atomiques présents à la surface des nanofibres, et consiste à analyser les rayons X générés par l'échantillon suite à son exposition sous le faisceau d'électron du MEB. Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les électrons et la matière est retranscrit sous forme de spectre où apparaissent des pics d'intensité variable caractéristiques des éléments présents. Les tresses de nanofibres ont également été caractérisées par MEB afin d'obtenir des informations sur la surface latérale et sur la section des fibres. Enfin, les échantillons imprimés en 3D de graphène à base de GO et de lignine/GO ont été observés par MEB. Ces observations ont porté plus particulièrement sur la porosité et l'empilement interne des feuillets de graphène formant la structure 3D.

- **Microscopie Electronique en Transmission**

La microscopie électronique en transmission (MET) (Hitachi H-600) a été effectuée essentiellement sur les mats de nanofibres précurseurs et carbonisés. Afin d'avoir une transmission optimale pour l'observation (épaisseur nettement inférieure à 100 nm), les échantillons ont été préparés par ultramicrotomie. Cette technique permet de réaliser des coupes transverses de quelques nanomètres d'épaisseur. L'analyse TEM pour des mats précurseurs de nanofibres polymères a pu être réalisée dans le but de déterminer l'interaction entre les constituants du système (Paragraphe III.2.3). Egalement des échantillons de nanofibres de carbone ex-lignine traités à haute température ont pu être observés par MET haute résolution (JEOL JEM 2200FS FEG HR 200 kV). Ce type de MET permet de mettre en évidence les plans atomiques et de réaliser des analyses élémentaires à l'échelle nanométrique. L'organisation de la microstructure des nanofibres de carbone a alors pu être révélée en fonction de la température de traitement thermique (Paragraphe III.3.6).

• **Diffraction des rayons X**

Cette technique consiste à émettre un faisceau de rayons X sur un système cristallin. Lors de leur interaction avec la matière, les rayons X sont renvoyés dans des directions spécifiques qui sont déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. Via la mesure des angles et de l'intensité diffractés, il est possible d'obtenir les dimensions du système cristallin. La loi utilisée pour définir la distance entre deux plans parallèles du réseau est la loi de Bragg (Equation II-17) :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II-17})$$

Où λ est la longueur d'onde de la source, d la distance entre deux plans parallèles du réseau cristallin, n l'ordre de réflexion et θ l'angle de Bragg entre le faisceau incident et le réseau plan (Figure II-15).

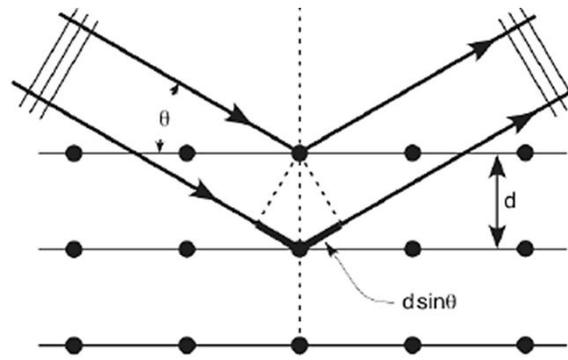


Figure II-15 : Représentation schématique pour la diffraction des rayons X, loi de Bragg.

Dans le cas d'un système de cristallites d'atomes de carbone sp^2 , la diffraction des rayons X permet de définir la distance d_{002} pour $2\theta = 26^\circ$ (pic de diffraction du graphite $d_{002} = 0,335$ nm) (Figure II-16). Egalement, les dimensions des cristallites peuvent être définies d'après les équations de Scherrer :

$$L_c = \frac{0,91\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II-18})$$

$$L_a = \frac{1,84\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II-19})$$

Où L_a et L_c sont les longueurs caractéristiques des cristallites suivant l'axe a et c (Figure II-16), θ l'angle de diffraction et β (rad) est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction. L_c et L_a sont respectivement définies à partir des pics de diffractions localisés pour $2\theta = 26^\circ$ et $2\theta = 42^\circ$, correspondant à la réflexion (002) et au massif (10) contenant les réflexions (100) et (101).

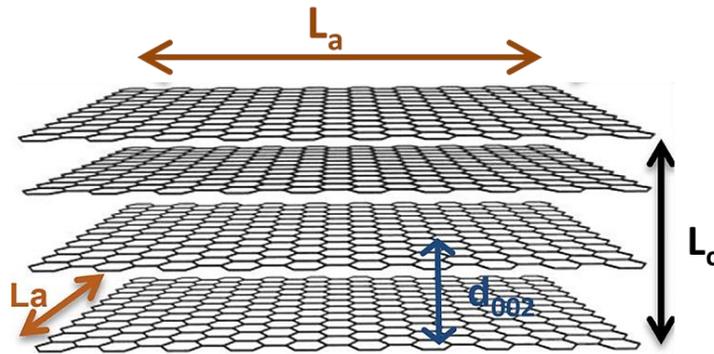


Figure II-16 : Représentation schématique des distances caractéristiques d'une structure graphitique lamellaire déterminables par DRX.

L'orientation de ces domaines graphitiques les uns par rapport aux autres peut également être déterminée. Il existe une grandeur désignée comme étant le paramètre d'ordre η allant de 0 à 1 pour définir l'organisation et l'orientation parallèle des plans graphitiques suivant une seule et unique direction. Pour le cas d'un système de carbone sp^2 , celui-ci est obtenu à partir de l'intégration azimutale du cercle de diffraction (002) ($2\theta = 26^\circ$). A partir du tracé de l'intensité du cercle de diffraction normalisée par l'intensité maximale en fonction de l'angle azimutal (Figure II-17), il est possible de définir le paramètre d'ordre via la formule suivante¹¹ :

$$\eta = \frac{I_{max(002)} - I_{min(002)}}{I_{max(002)} + I_{min(002)}} \quad (\text{II-20})$$

Où $I_{max(002)}$ et $I_{min(002)}$ correspondent respectivement à l'intensité maximale et minimale pour le cercle de diffraction (002) après intégration azimutale. L'absence de renfort d'intensité sur le cercle de diffraction atteste de l'absence d'orientation préférentielle (Figure II-17-a-b). A l'inverse, un renfort d'intensité de part et d'autre du cercle de diffraction montre une orientation préférentielle des cristallites suivant un axe donné (Figure II-17-c-d). Notons que la définition choisie du paramètre d'ordre permet juste une comparaison aisée du degré d'orientation entre différents échantillons. Mais, contrairement à d'autres définitions, elle ne repose pas sur l'intégration azimutale de l'intensité diffractée, ni sur des hypothèses de distributions d'orientation qui sont ici inconnues.

Expérimentalement, les spectres de diffraction des rayons X ont été obtenus à partir d'un montage expérimental conçu au laboratoire autour d'un générateur Rigaku Micromax HF007 avec une source XRF $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Les données sont collectées par un détecteur 2D MAR345 de Mar-research placé à 124 mm, donnant accès à une gamme 2θ de 3° à 55° . Le montage expérimental n'étant pas sous vide, il est important de préciser que pour tous les spectres DRX l'intensité du vide a été soustraite et normalisée par le facteur de transmission.

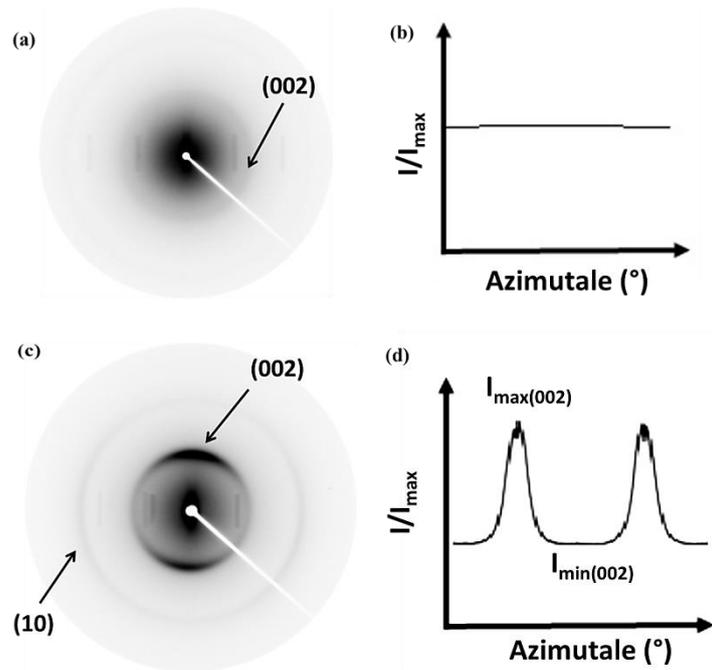


Figure II-17 : (a) (c) Exemples types de cercles de diffraction pour un système carboné (a) non orienté, (c) orienté, (b) (d) évolution de l'intensité du cercle de diffraction (002) en fonction de l'angle azimutal.

- **Spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman est une méthode optique analysant la dynamique des atomes au travers du couplage entre une lumière monochromatique et la variation de polarisabilité des liaisons chimiques. Cette méthode exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le substrat lui-même. Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par la relation :

$$E_0 = h\nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0} \quad (\text{II-21})$$

Où h est la constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s), ν_0 est la fréquence de la radiation incidente, c est la vitesse de la lumière dans le vide (3×10^8 m.s⁻¹) et λ_0 est la longueur d'onde de la radiation incidente. Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée avec un changement de fréquence. Cette dernière est définie comme la diffusion inélastique ou diffusion Raman (Raman shift). Expérimentalement, les spectres Raman ont été obtenus à partir d'un microscope Horiba Jobin Yvon Xplora équipé d'un détecteur Andor CCD, d'un objectif Olympus 50x LWD et d'un laser de longueur d'onde $\lambda_0 = 534$ nm avec une taille de spot de 1 μ m.

La spectroscopie Raman est un outil essentiel pour la caractérisation des structure cristallines, nanocristallines et amorphes du carbone¹²⁻¹⁴. Plusieurs bandes caractéristiques du carbone permettent de définir la microstructure du système. Dans le cas du graphite hautement ordonné et cristallin, une seule bande située à 1580 cm⁻¹ apparaît (Figure II-18-a). Cette bande est caractéristique des atomes de carbone hybridés sp² et est plus communément connue sous le nom de bande G dite « d'ordre ». Pour les systèmes carbonés avec une structure nanocristalline ou amorphe, deux bandes supplémentaires apparaissent. Ces bandes correspondent à des défauts et sont localisées à 1350 cm⁻¹ (bande D) et 1600 – 1630 cm⁻¹ (bande D'). Ces bandes peuvent attester de la présence de carbone hybridé sp³ ou de défauts dans la microstructure et sont désignées comme bande dite de « désordre » (Figure II-18-b).

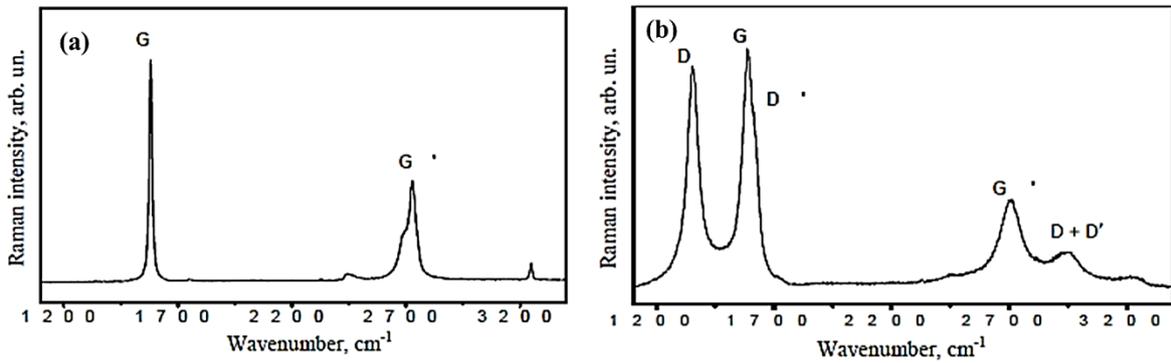


Figure II-18 : Spectres Raman (a) d'un carbone graphitique hautement organisé, (b) d'un système carboné présentant des nanodomains cristallins et des domaines amorphes¹⁵.

L'estimation du désordre structural des systèmes de carbone hybridé sp² par spectroscopie Raman suscite un grand intérêt pour définir la microstructure des matériaux. Les premières estimations ont été effectuées par Tuinstra et Koenig¹⁶. Ils ont proposé un paramètre basé sur le rapport d'intensité des bandes D et G : I_D/I_G afin d'évaluer la taille latérale des cristallites L_a des systèmes carbonés. Le paramètre I_D/I_G permet de définir le désordre structural ; plus la structure du matériau est ordonnée, plus ce paramètre diminue, et inversement. Dans le cas de ces travaux de thèse, le rapport I_D/I_G a été évalué à partir d'un ajustement Lorentzien du spectre Raman. Celui-ci permet d'obtenir les informations sur l'intensité des pics attribuables à la bande D et la bande G (Figure II-19-a). A partir de ce rapport I_D/I_G , la taille latérale des cristallites a pu être évaluée. D'après les travaux de Ferrari et Robertson¹², la longueur L_a peut être définie par les équations suivantes :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (\text{II-22})$$

$$\frac{I_D}{I_G} = C'(\lambda) \times L_a^2 \quad (\text{II-23})$$

Où $C(\lambda)$ et $C'(\lambda)$ varient en fonction de la longueur d'onde du laser utilisé. Ferrari et Robertson ont montré que le modèle d'évaluation de L_a varie en fonction de la nature du carbone (Figure II-19-b).

Dans le cas d'une microstructure avec la présence de domaines graphitiques organisés, le modèle de Tuinstra est alors applicable (équation II-22). Pour un carbone amorphe ou désorganisé, ce sera le modèle de Ferrari (équation II-23) qui sera utilisé.

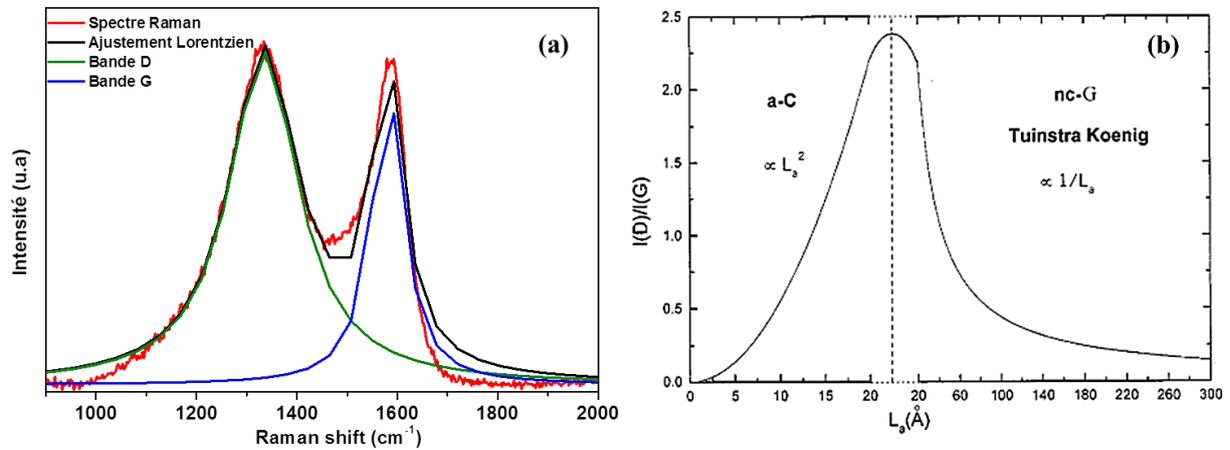


Figure II-19 : (a) Ajustement Lorentzien d'un spectre Raman pour l'évaluation du rapport I_D/I_G . (b) Evolution de I_D/I_G en fonction de la taille latérale de cristallite pour les modèles de Tuinstra lorsque $L_a > 0,2$ nm et pour celui de Ferrari dans le cas des carbones amorphes lorsque $L_a < 0,2$ nm¹².

- **Densité par test de flottaison**

L'évaluation de la densité des matériaux carbonés peut être réalisée par flottaison des échantillons dans une gamme de solutions de différentes densités. Cette gamme de solutions a été obtenue par la dissolution de formate de césium dans l'eau. Ce sel possède une limite de solubilité de 72 % en masse dans l'eau avec une densité de 2,3. La dilution de cette solution a permis d'obtenir une gamme de densité de 1,4 à 2. Expérimentalement, il est nécessaire « d'ouvrir » la porosité des échantillons afin d'éliminer les gaz et l'humidité en présence. Pour cela, les échantillons sont aux préalables broyés puis dégazés sous vide à 250 °C pendant un jour. Ils sont par la suite immergés dans les solutions de césium formate pendant 24h. Le principe de ce test est le suivant : si l'échantillon se positionne à la surface du liquide alors la densité de ce dernier est inférieure à celle de la solution, à l'inverse si l'échantillon est positionné au fond du flacon alors la densité du matériau est supérieure à celle de la solution. La sensibilité de cette méthode est de 0,05. Il est également possible de définir le pourcentage de porosité des échantillons. Pour cela, la densité géométrique peut être évaluée comme étant le rapport de la masse d'échantillon sur le volume géométrique, et être comparée à la densité intrinsèque obtenue par flottaison. Le ratio entre la densité géométrique et la densité intrinsèque indique le pourcentage de porosité du matériau.

- **Surface spécifique par BET**

Les mesures de surface spécifique par BET ont été réalisées en collaboration avec le Dr. Alain CELZART et son équipe (Université de Lorraine, Institut Jean Lamour) pour leurs expertises.

La surface spécifique S d'un échantillon peut être obtenue par la méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller)¹⁷. Cette approche permet de déterminer le volume V_m nécessaire pour recouvrir la surface de l'échantillon par des molécules de gaz. La transformée BET est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{II-24})$$

Où V_a est le volume de gaz adsorbé à la pression relative P/P_0 , V_m est le volume de gaz adsorbé à la surface de l'échantillon, C une constante énergétique.

Si le système étudié suit le modèle BET alors le tracé de $\frac{\frac{P}{P_0}}{V_a(1-\frac{P}{P_0})}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ est une droite. La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite donnent accès à V_m et C . La relation entre le volume adsorbé par l'échantillon et la surface spécifique fait intervenir l'encombrement de la molécule de gaz adsorbée à la surface (ici l'azote). L'encombrement de la molécule d'azote pris à 77 K est de $16,26 \text{ \AA}^2$. Ainsi, la relation entre surface spécifique et volume adsorbé est donnée par :

$$S (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = \alpha V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) \quad (\text{II-25})$$

Où α est une constante propre pour chaque gaz utilisé.

Dans le cas des matériaux carbonés, l'évaluation de la microporosité est essentielle. Les micropores sont les pores dont le diamètre est compris entre 8 et 20 \AA . Cette microporosité peut être étudiée par la méthode de De Boer¹⁸, plus connue sous le nom du t -plot. Cette méthode consiste à porter le volume de gaz adsorbé par gramme de solide ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) à la pression relative P/P_0 en fonction de l'épaisseur statistique t (Å) de la couche adsorbée sur le solide. L'ordonnée pour la pente de l'isotherme d'adsorption permet de définir le volume des pores en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, ainsi que leur taille moyenne.

Expérimentalement, ces mesures d'adsorption sous azote ont été effectuées à 77 K à partir d'un appareillage Micromeritics. Les échantillons ont été au préalable dégazés sous à 473 K pendant 24h jusqu'à que la pression dans la chambre se stabilise entre 0,2 – 0,4 mPa.

II.5.5 Electriques et électrochimiques

- **Conductivité électrique**

La conductivité électrique est intimement liée à la microstructure des systèmes carbonés. Le système sera d'autant plus conducteur que sa structure se rapprochera du graphite cristallin. A partir de la loi d'Ohm (équation II-26), la résistance électrique R des matériaux carbonés a pu être évaluée par

des mesures en deux points utilisant un multimètre Keithley 2000. Expérimentalement les échantillons sont collés par chaque extrémité sur une lame de verre par une colle d'argent conductrice. Cette méthode de mesure fait intervenir la géométrie de l'échantillon. La section des échantillons ainsi que la distance entre les deux points de mesures sont déterminées à la loupe binoculaire. Connaissant les dimensions et la résistance électrique des échantillons il est possible de déterminer la conductivité électrique à partir des équations suivantes :

$$U = R \times I \quad (\text{II-26})$$

$$R = \frac{\rho \times L}{A} \quad (\text{II-27})$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II-28})$$

En reportant (II-27) dans (II-28) :

$$\sigma = \frac{L}{A \times R} \quad (\text{II-29})$$

Où U est la tension appliquée (V), R la résistance électrique (Ω), I le courant électrique (A), ρ la résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$), L la longueur entre les deux points de mesures (cm), A est la section transversale de l'échantillon (cm^2), et σ la conductivité électrique de l'échantillon ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Dans le cas des matériaux carbonés, l'évolution de leur conductivité électrique est guidée par l'organisation moléculaire du système. Une microstructure majoritairement composée de carbone sp^2 tend à accroître la conductivité électrique du matériau par rapport à un système moléculaire composé de carbone hybridé sp^3 .¹⁹

- **Voltamétrie cyclique**

Les propriétés électrochimiques des matériaux carbonés peuvent être évaluées par des mesures de voltamétrie cyclique. Cette technique repose sur l'enregistrement du courant issu de la réponse de l'électrode de travail soumise à une variation de potentiel à vitesse fixée (vitesses de balayage en $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette réponse en courant correspond à la somme de deux composantes : le courant capacitif lié à la charge de l'électrode, et le courant faradique résultant d'un transfert d'électrons depuis/vers l'électrode de travail (Figure II-20-a). L'évolution du courant résultant permet de décrire les réactions d'oxydo-réduction se produisant lors du test. Généralement, le dispositif de mesure est composé de trois électrodes : une électrode de référence, une électrode de travail, et une contre électrode. Le potentiel est alors imposé entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le passage du courant par l'électrode peut perturber la valeur du potentiel appliqué ; d'où l'utilisation d'une contre électrode

assurant le passage du courant sans risque de perturbation. Ces mesures se réalisant en solution, il est nécessaire d'ajouter un électrolyte afin d'assurer le transport des charges dans le système. Expérimentalement, les mesures de voltamétrie cyclique ont été réalisées à partir d'un potentiostat-galvanostat Metrohm Autolab (PGSTAT204). Les trois électrodes constituant le système de mesure sont : Ag/AgCl (1M) comme électrode de référence, une feuille de papier de nanotubes de carbone entourée d'une feuille de platine comme contre électrode, un mat ou une tresse de nanofibres de carbone comme électrode de travail et une électrolyte NaCl à 0,5M (Figure II-20-b). La gamme de potentiel des mesures est de -0,2 V à 0,2 V avec des vitesses de balayage allant de 2 à 100 mV.s⁻¹.

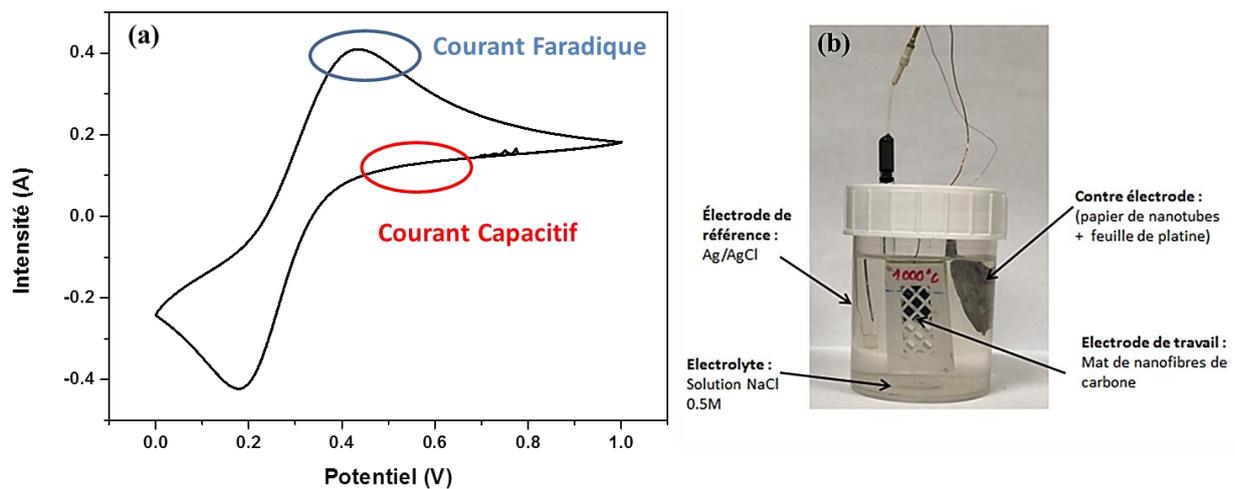


Figure II-20 : (a) Courbe de voltamétrie cyclique illustrant les courants faradique et capacitif, (b) photographie du montage expérimental pour l'évaluation des propriétés électrochimiques des mats et des tresses de nanofibres de carbone.

Dans le cas des matériaux carbonés, un intérêt tout particulier est porté à la capacité spécifique. Celle-ci est directement reliée au courant capacitif obtenu lors de la mesure de voltamétrie cyclique. Cette capacité spécifique traduit les propriétés du matériau à emmagasiner les charges en surface lors du balayage en potentiel. Elle tend à augmenter lorsque la surface spécifique et la porosité surfacique du matériau augmente. Ainsi l'évaluation de la capacité spécifique pour les matériaux carbonés permettra d'évaluer leurs propriétés surfaciques et de les comparer les unes par rapport aux autres. La capacité spécifique peut être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{\Delta I}{m} = \frac{C_s \times \Delta V}{\Delta t} \quad (\text{II-30})$$

Où C_s , ΔI , $\Delta V/\Delta t$, et m sont respectivement la capacité spécifique de l'électrode (F.g⁻¹), la différence d'intensité entre la charge et la décharge du système à 0V (A), la vitesse de balayage (V.s⁻¹), et la masse de l'électrode. Ainsi la pente du tracé de la densité de courant en fonction de la vitesse de balayage donne accès à la capacité spécifique de l'électrode.

REFERENCES

1. M. Alfonso, J. Yuan, F. Tardani, W. Neri, A. Colin, P. Poulin. Absence of giant dielectric permittivity in graphene oxide materials. *J. Phys. Mater.* **2**, 45002 (2019).
2. J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir* **24**, 10560–10564 (2008).
3. J.C. Anike, K. Belay, J.L. Abot. Effect of twist on the electromechanical properties of carbon nanotube yarns. *Carbon* **142**, 491–503 (2019).
4. C. Zhu, T.Y.J. Han, E.B. Duoss, A.M. Golobic, J.D. Kuntz, C.M. Spadaccini, M.A. Worsley. Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices. *Nat. Commun.* **6**, 1–8 (2015).
5. Y. Jiang, Z. Xu, T. Huang, Y. Liu, F. Guo, J. Xi, W. Gao, C. Gao. Direct 3D Printing of Ultralight Graphene Oxide Aerogel Microlattices. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1–8 (2018).
6. S. Pei, H.M. Cheng. The reduction of graphene oxide. *Carbon* **50**, 3210–3228 (2012).
7. C. Vallés, R.J. Young, D.J. Lomax, I.A. Kinloch. The rheological behaviour of concentrated dispersions of graphene oxide. *J. Mater. Sci.* **49**, 6311–6320 (2014).
8. Y. Liu, C. Chen, L. Liu, G. Zhu, Q. Kong, R. Hao, W. Tan. Rheological behavior of high concentrated dispersions of graphite oxide. *Soft Mater.* **13**, 167–175 (2015).
9. K.B. Azouz. Relation entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des dispersions de polymères. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2012. HAL Id : tel-00673467.
10. A. M'Barki, L. Bocquet, A. Stevenson. Linking Rheology and Printability for Dense and Strong Ceramics by Direct Ink Writing. *Sci. Rep.* **7**, 1–10 (2017).
11. P. Landois, S. Rouzière, M. Pinault, D. Porterat, C. Mocuta, E. Elkaim, M. Mayne-L'Hermite, P. Launois. Growth of aligned multi-walled carbon nanotubes: First in situ and time-resolved X-ray diffraction analysis. *Phys. Status Solidi B* **248**, 2449–2453 (2011).
12. A.C. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61**, 95-107 (2000).
13. L. Bokobza, J.L. Bruneel, M. Couzi. Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolytic graphite, multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites. *Vib. Spectrosc.* **74**, 57–63 (2014).
14. C. Kim, S.H. Park, J.I. Cho, D.Y. Lee, T.J. Park, W.J. Lee, K.S. Yang. Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning. *J. Raman Spectrosc.* **35**, 928–933 (2004).
15. O.A. Maslova. Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes. Université d'Orléans, 2015. HAL Id : tel-01128067.
16. F. Tuinstra, J. L. Koenig. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **53**, 1126–1130 (1970).
17. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **407**, 309–319 (1936).

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes

18. J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel, J. Osinga. The t-Curve of Multimolecular N₂-adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 405–414 (1966).
19. Z. Xu, C. Gao. Graphene fiber: A new trend in carbon fibers. *Mater. Today* **18**, 480–492 (2015).

CHAPITRE III :

Elaboration de nanofibres de carbone à base de lignine

CHAPITRE III : Elaboration de nanofibres de carbone à base de lignine

Ce chapitre présente les résultats sur l'élaboration des nanofibres de carbone ex-lignine. Il se divise en quatre parties. La formulation et la mise en solution des composants seront tout d'abord détaillées. L'ensemble des propriétés en solution telles que la limite de solubilité et l'interaction entre les composants, ainsi que la rhéologie des formulations seront étudiées. Par la suite, les caractéristiques et propriétés morphologiques des nanofibres seront données. Les propriétés thermiques de ces précurseurs seront également définies afin d'assurer la formation de nanofibres de carbone après pyrolyse. L'ensemble des propriétés morphologiques, structurales et électrochimiques des mats de nanofibres seront évaluées en fonction de la température de traitement thermique (carbonisation et graphitisation). Enfin, les propriétés des tresses de nanofibres de carbone seront définies en fonction du taux de tressage, et leur utilisation en tant que microélectrode sera discutée.

III.1 Formulation des solutions de filage.....	92
III.1.1 Solubilité des gammes de lignine.....	92
III.1.2 Diagramme de phase ternaire.....	93
III.1.3 Propriétés rhéologiques.....	96
III.2 Elaboration des nanofibres polymères précurseurs.....	98
III.2.1 Relation entre formulation et morphologie des nanofibres.....	98
III.2.2 Relation entre procédé de filage et morphologie des nanofibres.....	100
III.2.3 Miscibilité des composants solides.....	102
III.2.4 Propriétés des nanofibres précurseurs.....	105
III.3 Elaboration de mats de nanofibres de carbone ex-lignine.....	107
III.3.1 Cycles de carbonisation.....	107
III.3.2 Morphologie des nanofibres de carbone.....	110
III.3.3 Propriétés mécaniques.....	112
III.3.4 Propriétés structurales.....	114
III.3.5 Propriétés électrochimiques.....	117
III.3.6 Influence de la graphitisation sur la microstructure.....	118
III.4 Elaboration de tresses de nanofibres de carbone ex-lignine pour des applications potentielles de microélectrodes.....	121
III.4.1 Morphologie des tresses de nanofibres de lignine.....	121
III.4.2 Propriétés mécaniques des tresses de nanofibres de carbone.....	122
III.4.3 Propriétés structurales des tresses de nanofibres de carbone.....	123
III.4.4 Propriétés électrochimiques des tresses de nanofibres de carbone.....	124
III.5 Conclusion.....	127
Références.....	128

III.1 Formulation des solutions de filage

III.1.1 Solubilité des gammes de lignine

La préparation de solutions pour l'électrofilage nécessite tout d'abord de déterminer un solvant assurant la bonne dispersibilité de la lignine. Chacune des trois lignines utilisées (Chapitre II.1) ont été mises en solution dans différents solvants et à différentes concentrations massiques. Après agitation à température ambiante pendant 24h, les solutions sont observées par microscopie optique. Une bonne dispersion de lignine se traduit par l'absence de grains de lignine à l'observation microscopique (Figure III-1-a). Lorsque la limite de solubilité de la lignine est dépassée, il est possible d'observer des agrégats et des grains de lignine par microscopie, correspondant à de la lignine non dissoute (Figure III-1-b). L'observation par microscopie optique de l'ensemble des solutions de lignine à différentes concentrations massiques a permis de définir leurs limites de solubilités dans plusieurs solvants (Figure III-1-c). Les lignines *Indulin AT* et *Protobind 2400* dissoutes à 30 % en masse dans le DMSO ont été utilisées pour l'électrofilage. La lignine *Aldrich sulfonate* dissoute dans l'eau à 30 % en masse a été utilisée pour l'impression 3D (Chapitre V). L'ensemble des études de formulation qui font suite ont été réalisées pour la lignine *Indulin AT*. Il sera montré (Paragraphe III.3.2) que la lignine *Protobind 2400* est fusible, ne permettant pas de conserver la morphologie macroscopique du système pendant la pyrolyse. Cette lignine ne sera donc pas conservée par la suite.

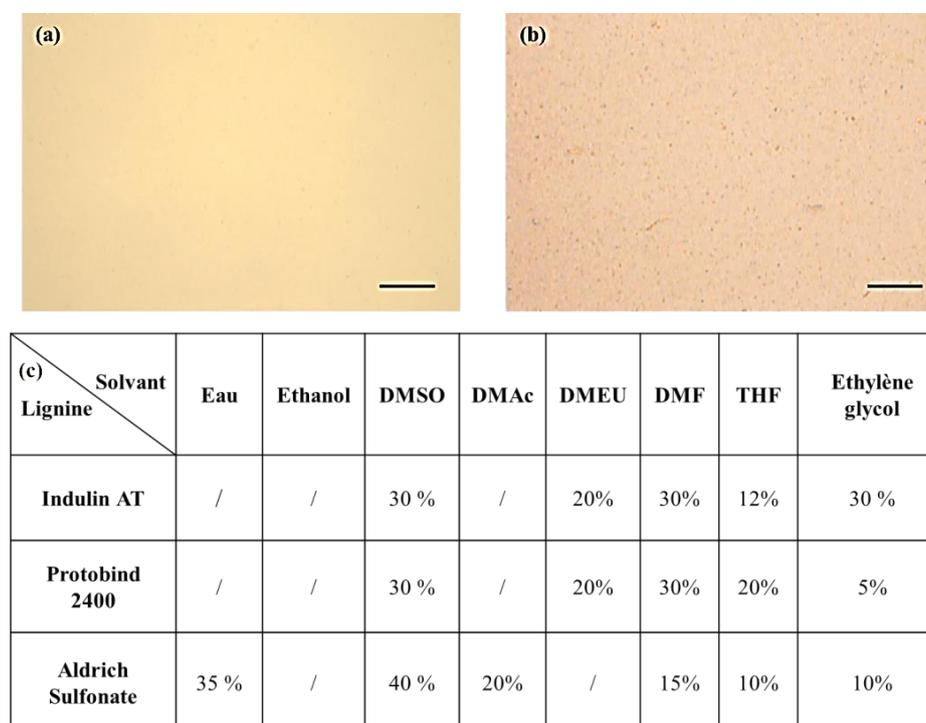


Figure III-1 : Clichés de microscopie optique (a) d'une dispersion homogène, (b) d'une dispersion présentant des particules non dissoutes de lignine *Indulin AT* respectivement à 30 % et 40 % en masse dans le DMSO (échelle 200 μ m). (c) Tableau récapitulatif de la limite de solubilité des lignines en masse dans différents solvants (les pourcentages sont donnés en masse et les / indiquent la non solubilité de la lignine).

Le Tableau récapitulatif I-4 des principaux travaux sur l'électrofilage de la lignine montre que le DMF est le solvant le plus communément utilisé. Ce solvant n'est pas idéal compte tenu de sa toxicité et de son haut point d'ébullition. La préparation de dispersions de lignine dans des solvants moins nocifs serait un progrès important. Pour cela, l'électrofilage de lignine sulfonate dans l'eau est une bonne alternative. Cependant le pourcentage d'impuretés élevé dans ces lignines peut dégrader les propriétés finales des nanofibres de carbone. Ainsi, l'utilisation du DMSO comme solvant pour l'électrofilage de la lignine Indulin AT contenant peu d'impureté est le meilleur compromis. Le DMSO possède certes un point d'ébullition proche de celui du DMF, mais il est moins toxique et utilisé dans les domaines biomédical et agroalimentaire¹.

III.1.2 Diagramme de phase ternaire

L'électrofilage de la lignine seule dans le DMSO a été réalisé. L'ensemble des essais a donné lieu à la formation de gouttes solides de lignine (Figure III-2-a) de diamètre moyen de 665 nm (Figure III-2-c). Ce phénomène peut directement être relié à la faible viscosité de la solution. L'utilisation d'un agent pour accroître la viscosité de la solution, et assurer la formation de nanofibres apparaît nécessaire. Le choix du viscosifiant va ainsi se porter sur un polymère à la fois soluble dans le DMSO et facile à électrofiler. Parmi les polymères utilisés couramment dans la littérature pour l'électrofilage, l'alcool polyvinylique (PVA) semble être le meilleur candidat. Il peut permettre d'augmenter la viscosité des solutions, mais aussi de plastifier les nanofibres formées et séchées. En effet l'étude menée par Gupta *et al.* montre qu'il est possible d'obtenir des nanofibres uniformes à partir de solution de PVA dans le DMSO². Ceci a été vérifié expérimentalement par l'électrofilage d'une solution de PVA de poids moléculaire de 130 kg.mol⁻¹ et concentrée à 15 % en masse dans le DMSO (Figure III-2-b). Le diamètre uniforme des nanofibres de 700 nm (Figure III-2-d) avec l'absence de perles justifie le choix du PVA comme agent pour l'électrofilage.

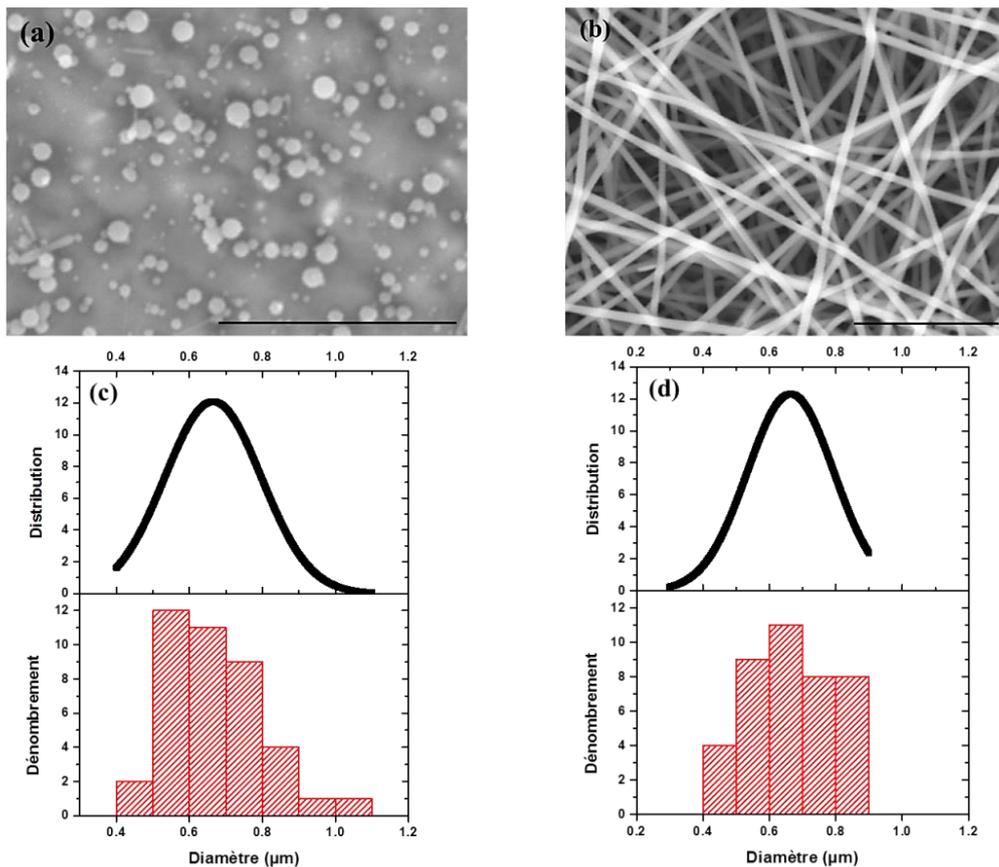


Figure III-2 : Images MEB (a) de particules de lignine, (b) de nanofibres de PVA après électrofilage (échelle 10 μm). Distribution de tailles (c) des particules de lignine, (d) des nanofibres de PVA pour 40 mesures de diamètre.

L'influence des propriétés chimiques du PVA (degrés d'hydrolyse et poids moléculaire) sur le comportement en solution des dispersions de lignine/PVA a également pu être mise en évidence (Figure III-3). Pour un PVA avec un degré d'hydrolyse de 98-99%, l'interaction polymère-polymère (PVA-PVA) est favorisée par rapport à l'interaction polymère-solvant (PVA-DMSO) donnant ainsi un système biphasique (Figure III-3-c). Ce comportement en solution s'explique par les interactions hydrogènes importantes entre les chaînes de PVA. Pour un degré d'hydrolyse plus faible (86-89%), les interactions hydrogène entre les chaînes sont atténuées et donc la solubilité du PVA dans le DMSO est améliorée (Figure III-3-b-a). Ce comportement peut s'expliquer par la possible intercalation des groupements acétates résiduels ou de lignine entre les chaînes de PVA réduisant sa cristallinité. Le poids moléculaire du PVA n'a pas d'effet particulier sur le mélange lignine/PVA en solution (Figure III-3-a-b). En revanche, le poids moléculaire du PVA agit directement sur la viscosité intrinsèque du mélange (voir Chapitre I.2.2.2). Après plusieurs tests d'électrofilage de dispersions avec les PVA 130 kg.mol⁻¹ et 210 kg.mol⁻¹ et un degré d'hydrolyse de 86-88%, l'utilisation du 130 kg.mol⁻¹ sera privilégiée dans la suite de cette thèse. Sa facilité d'utilisation lors de l'électrofilage (peu de problème de viscosité pouvant boucher l'aiguille) est la raison de cette décision.

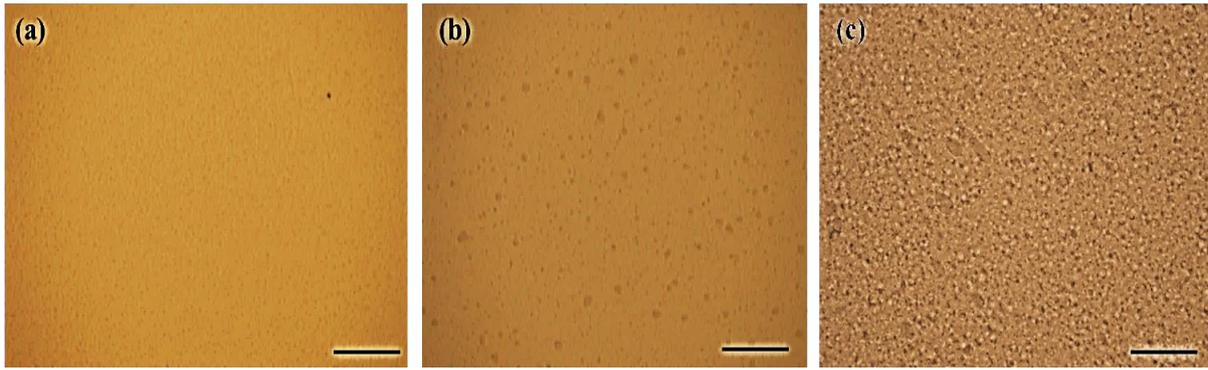


Figure III-3 : Clichés de microscopie optique d'un mélange Indulin AT-PVA de ratio 90:10 à 30 % en masse dans le DMSO pour (a) PVA : $M_w = 130 \text{ kg.mol}^{-1}$, DH = 86-89%, (b) PVA : $M_w = 210 \text{ kg.mol}^{-1}$, DH = 86-89%, (c) PVA : $M_w = 195 \text{ kg.mol}^{-1}$, DH = 98-99%, échelle 200 μm .

L'étude complète du comportement en solution du système Indulin AT/PVA/DMSO a été effectuée par le biais d'un diagramme de phase ternaire (Figure III-4-a). Les clichés de microscopie optique ont permis de définir deux comportements en solution. Le premier correspond à un système monophasique (Figure III-4-b) à faible concentration en polymère. Et le second correspond à un système diphasique avec une séparation de phase entre la lignine et le PVA (Figure III-4-c). Pour une concentration en PVA supérieure à 15 % en masse, la dispersion forme un gel impossible à électrofiler (Figure III-4-d). La ligne de transition de phase (monophasique-diphasique) est délimitée par la limite de solubilité de l'Indulin AT dans le DMSO (30% en masse) et la limite de solubilité du PVA (15% en masse) dans le DMSO. Dans toute la suite de cette thèse, l'étude des formulations concentrées à 30% en masse dans le DMSO sera privilégiée. La volonté d'avoir la quantité de lignine la plus élevée possible dans les nanofibres précurseurs a entraîné ce choix d'étude.

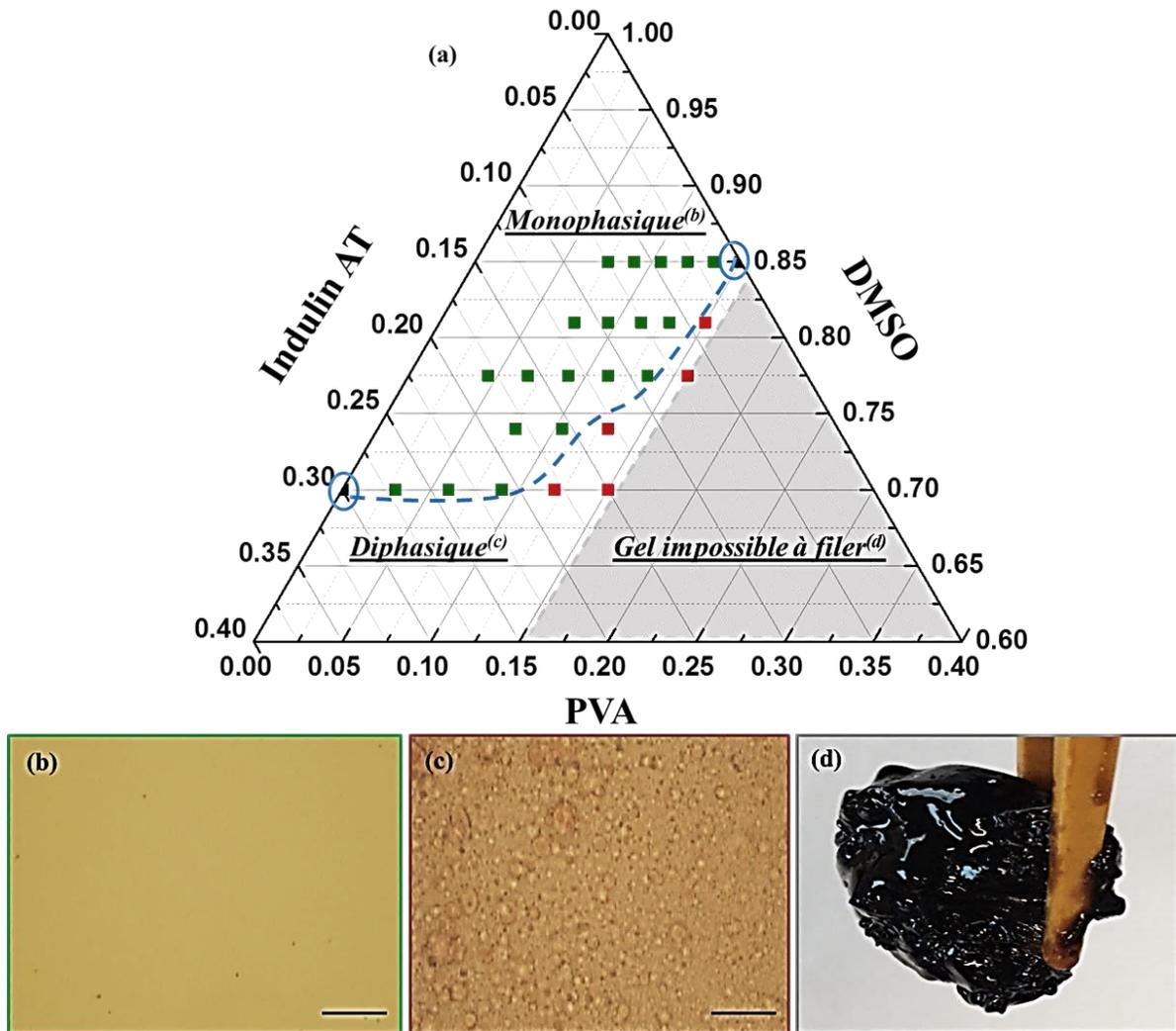


Figure III-4 : (a) Diagramme de phase ternaire Indulin AT-PVA (130 kg.mol^{-1})/DMSO, clichés de microscopie optique (b) d'une solution monophasique d'Indulin AT-PVA de ratio 70:30 à 30 % en masse dans le DMSO, (c) d'une solution diphasique d'Indulin AT-PVA de ratio 50:50 à 30 % en masse dans le DMSO, (d) photographie d'une structure gélifiée obtenue à partir d'un mélange Indulin AT-PVA ratio 30:70 à 30 % en masse dans le DMSO.

III.1.3 Propriétés rhéologiques

Les propriétés et comportements rhéologiques sous cisaillement des dispersions d'Indulin AT-PVA concentrées à 30 % en masse dans le DMSO ont été étudiés et comparés avec ceux du PVA seul. L'évolution de la viscosité et de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour les systèmes Indulin AT-PVA (Figure III-5-a-b) et pur PVA (Figure III-5-c-d) permet de comprendre leurs comportements en solution. La première observation est la diminution de la viscosité lorsque la quantité de lignine dans les dispersions augmente. Pour le système pur lignine et jusqu'au ratio Indulin AT-PVA 80:20 la viscosité est indépendante du taux de cisaillement. De même, la réponse en contrainte sous cisaillement croît linéairement en fonction du taux de cisaillement. Ces dispersions ont donc un comportement de fluide Newtonien. Lorsque le ratio en PVA est supérieur à 30%, la viscosité des dispersions tend à décroître avec l'augmentation du taux de cisaillement. De plus, la réponse en

contrainte perd sa linéarité lors du cisaillement. Ces évolutions sont typiques d'un fluide non-Newtonien. Pour la rhéologie des dispersions de PVA correspondant respectivement aux concentrations en PVA dans les mélanges Indulin AT:PVA (Figure III-5-c-d), il est possible d'observer le même comportement de fluide Newtonien, puis non Newtonien lorsque la concentration en PVA augmente. Ce comportement non-Newtonien des dispersions ayant les concentrations en PVA les plus élevées peut être expliqué par l'orientation des chaînes de PVA enchevêtrées dans la direction du cisaillement. De plus, les valeurs de viscosité des dispersions Indulin-PVA sont relativement proches de celles des solutions de PVA seules. Ainsi, le comportement rhéologique des mélanges Indulin AT-PVA sous cisaillement est guidé par la concentration en PVA. Ce comportement rhéologique sera par la suite relié à la morphologie des nanofibres polymères obtenues par électrofilage (Paragraphe III.2.1).

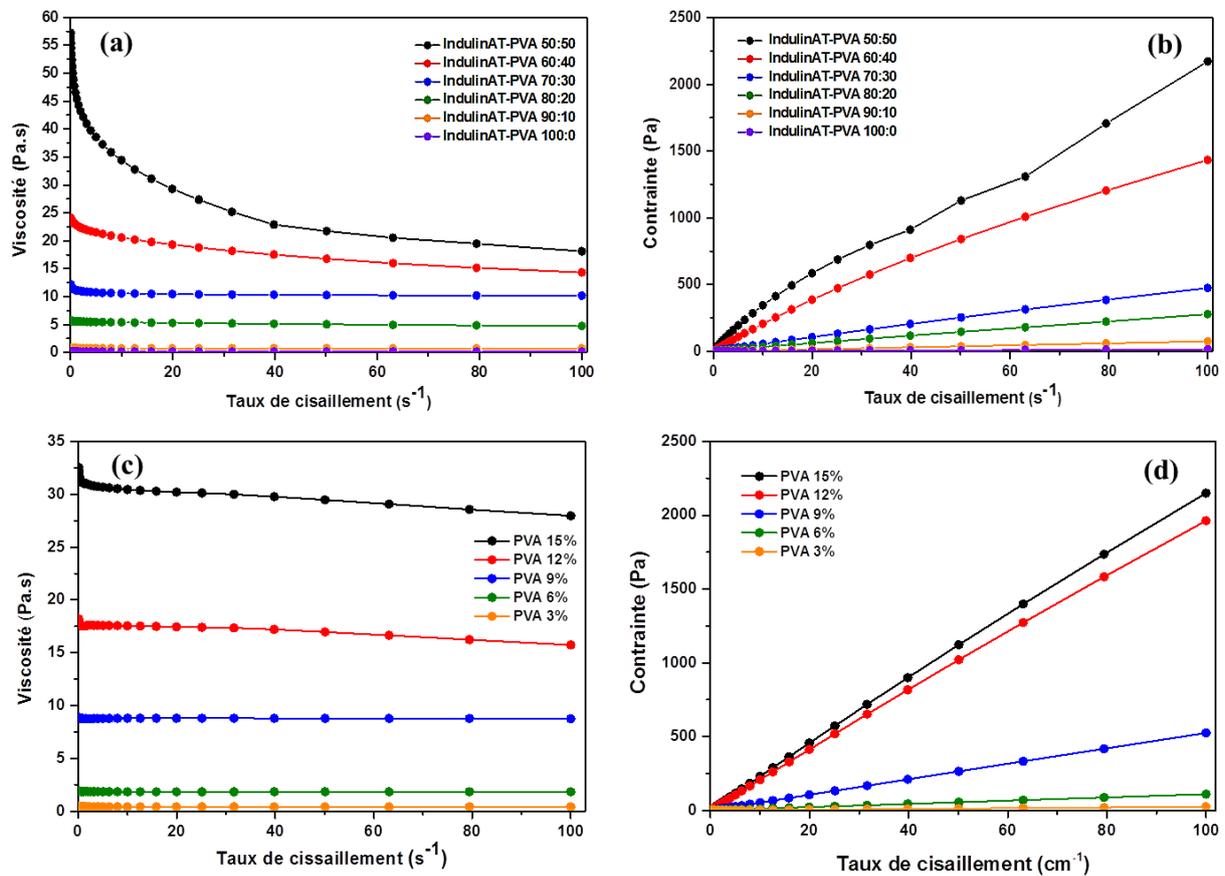


Figure III-5 : Comportement rhéologique sous cisaillement évaluant l'évolution de la viscosité et de la réponse en contrainte pour les dispersions (a,b) Indulin AT-PVA à différents ratio Indulin AT:PVA concentrées à 30 % en masse dans le DMSO, et pour des dispersions (c,d) de PVA dans le DMSO ayant les concentrations correspondantes à celle en PVA dans les dispersions Indulin AT-PVA.

III.2 Elaboration des nanofibres polymères précurseurs

III.2.1 Relation entre formulation et morphologie des nanofibres

La corrélation entre les paramètres des systèmes de formulation Indulin AT-PVA-DMSO et la morphologie des nanofibres résultantes a pu être définie. Pour cela, chacune des dispersions du diagramme de phase a été électrofilée avec l'ajustement des paramètres expérimentaux pour assurer la formation d'un dépôt solide. Ces dépôts ont été observés par microscopie électronique à balayage. Trois morphologies ont pu être décrites : nanoparticule, nanofibre perlée et nanofibre uniforme. Ces morphologies ont été reportées sur le diagramme de phase ternaire Indulin AT-PVA-DMSO afin de corréler formulation et morphologie (Figure III-6-a). Trois zones (A), (B), (C) sont délimitées sur le diagramme et correspondent respectivement à la formation de nanoparticules, de nanofibres perlées et de nanofibres uniformes. Ainsi, l'évolution de la morphologie des systèmes électrofilés dépend de la concentration en lignine (Figure III-6-b), de la concentration totale en lignine-PVA (Figure III-6-c), et enfin de la concentration en PVA (Figure III-6-d). De manière générale, le passage d'une morphologie de nanoparticule à celle de nanofibre est lié à l'augmentation de la concentration des constituants. Pour l'augmentation de la concentration en lignine de 7,5 % (Figure III-6-b-1) à 25 % en masse (Figure III-6-b-4) la morphologie finale correspond à des nanofibres perlées avec un diamètre moyen d'environ $450 \text{ nm} \pm 80 \text{ nm}$ (incertitude liée aux perles). Pour l'augmentation de la concentration totale du système de 15 % (Figure III-6-c-1) à 30 % en masse (Figure III-6-c-4), l'effet est plus marqué avec une transition de nanofibres perlées à nanofibres uniformes de diamètres respectifs $110 \text{ nm} \pm 50 \text{ nm}$ et $800 \text{ nm} \pm 23 \text{ nm}$. Enfin, l'augmentation de la quantité de PVA jusqu'à une concentration de 15 % en masse (Figure III-6-d-4) permet de passer d'un système de nanofibres perlées jusqu'à la formation de nanofibres uniformes de diamètre moyen de 750 nm. Ces observations montrent que la formulation est un paramètre primordial pour l'obtention de nanofibres polymères uniformes. La variation de concentration du PVA, et donc de viscosité, sont les paramètres qui affectent le plus la morphologie finale. Comme résumé dans le Tableau III-1, les mesures de rhéologie détaillées précédemment peuvent directement être corrélées avec les observations microscopiques. L'augmentation de la viscosité des dispersions tend à former des nanofibres uniformes. Cette évolution peut s'expliquer par le comportement Newtonien ou non-Newtonien des dispersions sous cisaillement. Comme il a été mentionné dans le Chapitre I.2.2.2 et observé dans la littérature³⁻⁵, les dispersions de plus haute viscosité avec un caractère non-Newtonien ont un temps de relaxation en général plus long par rapport aux dispersions de viscosités inférieures. Ainsi la zone d'élongation du jet lors de l'électrofilage sera supérieure pour des dispersions de plus hautes viscosités, retardant l'explosion du jet et assurant la formation de nanofibres plus uniformes.

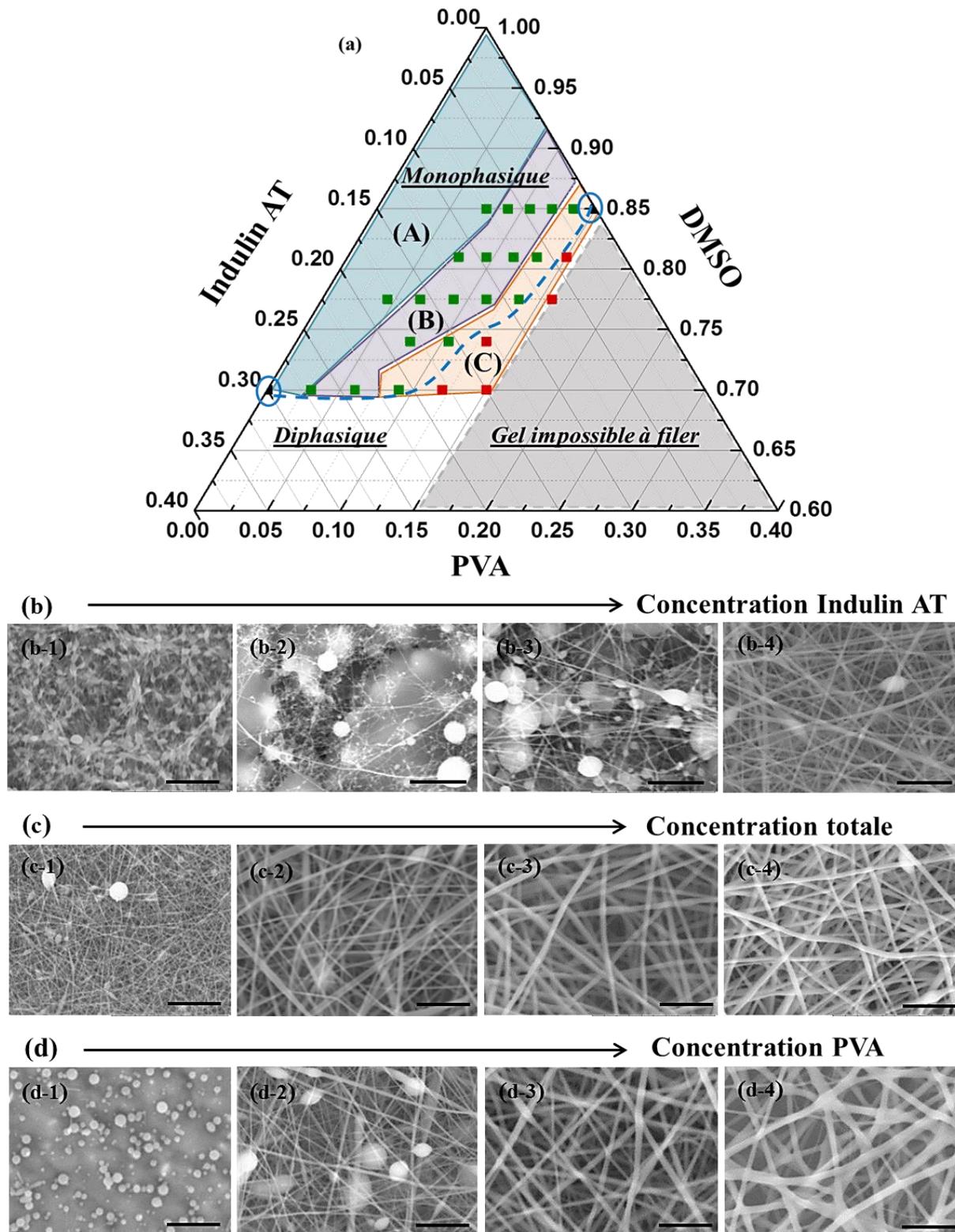


Figure III-6 : (a) Diagramme de phase ternaire Indulin AT-PVA-DMSO indiquant les domaines d'électrofilage pour (A) la formation de nanoparticules, (B) de nanofibres perlées, (C) de nanofibres uniformes. Images MEB des systèmes électrofilés (b-1-4) pour une augmentation de la concentration en lignine Indulin AT, (c-1-4) pour un ratio Indulin AT:PVA fixé à 50:50 et une augmentation de la concentration totale du système, et (d-1-4) pour une augmentation de la concentration en PVA (échelle 10 μ m).

CHAPITRE III : Elaboration de nanofibres de carbone à base de lignine

Tableau III-1 : Résumé des propriétés rhéologiques et morphologiques des nanofibres précurseurs en fonction de la formulation des dispersions d'Indulin AT-PVA-DMSO.

Formulation				Fibres électrofilées	
Concentration (% massique)	Ratio Indulin AT:PVA	Viscosité (Pa.s) à 10 s ⁻¹	Nature du fluide	Morphologie	Diamètre moyen (nm)
30 %	100 : 0	1,97	Newtonien	Particules	/
30 %	90 : 10	3,21	Newtonien	Fibres perlées	110
30 %	80 : 20	6,72	Newtonien	Fibres perlées	230
30 %	70 : 30	13,8	Non-Newtonien	Fibres uniformes	410
30 %	60 : 40	22,4	Non-Newtonien	Fibres uniformes	580
30 %	50 : 50	34,2	Non-Newtonien	Fibres uniformes	750
25 %	70 : 30	10,3	Newtonien	Fibres uniformes	380
20 %	70 : 30	4,76	Newtonien	Fibres perlées	326
15 %	70 : 30	2,42	Newtonien	Particules	/

Dans la suite de cette thèse, le système de formulation étudié pour l'élaboration de nanofibres précurseurs et de nanofibres de carbone ex-lignine sera le système Indulin AT-PVA avec un ratio de 70:30 et concentré à 30 % en masse dans le DMSO. Ce système a été choisi pour la formation de nanofibres uniformes après électrofilage ainsi que pour la teneur élevée en lignine afin d'obtenir le rendement carbone le plus élevé possible.

III.2.2 Relation entre procédé de filage et morphologie des nanofibres

- **Tension d'électrofilage et morphologie des nanofibres**

L'influence de la tension appliquée entre l'aiguille et le collecteur a été déterminée pour une plage entre 15 et 30 kV. L'analyse des images MEB et l'évaluation de la distribution des diamètres de nanofibres ont permis de déterminer l'influence de la tension sur la morphologie des nanofibres de lignine (Figure III-7). La principale observation est l'uniformité des nanofibres pour une tension de 15 kV. Le diamètre moyen tend à diminuer, avec une distribution de taille plus élargie, lorsque la tension augmente (environ 500 nm pour 15 kV à 362 nm pour 30 kV). Comme mentionné dans le Chapitre I.2.2.2, l'électrofilage de solution concentrée n'est que peu affecté par des variations de tension⁶. La plus large distribution du diamètre moyen des nanofibres avec l'augmentation de la tension peut être attribuée à l'augmentation de la zone d'élongation du jet après éclatement. Ainsi, la distance entre le collecteur et la zone d'éclatement du jet va s'agrandir, et favoriser la formation de nanofibres plus fines⁷.

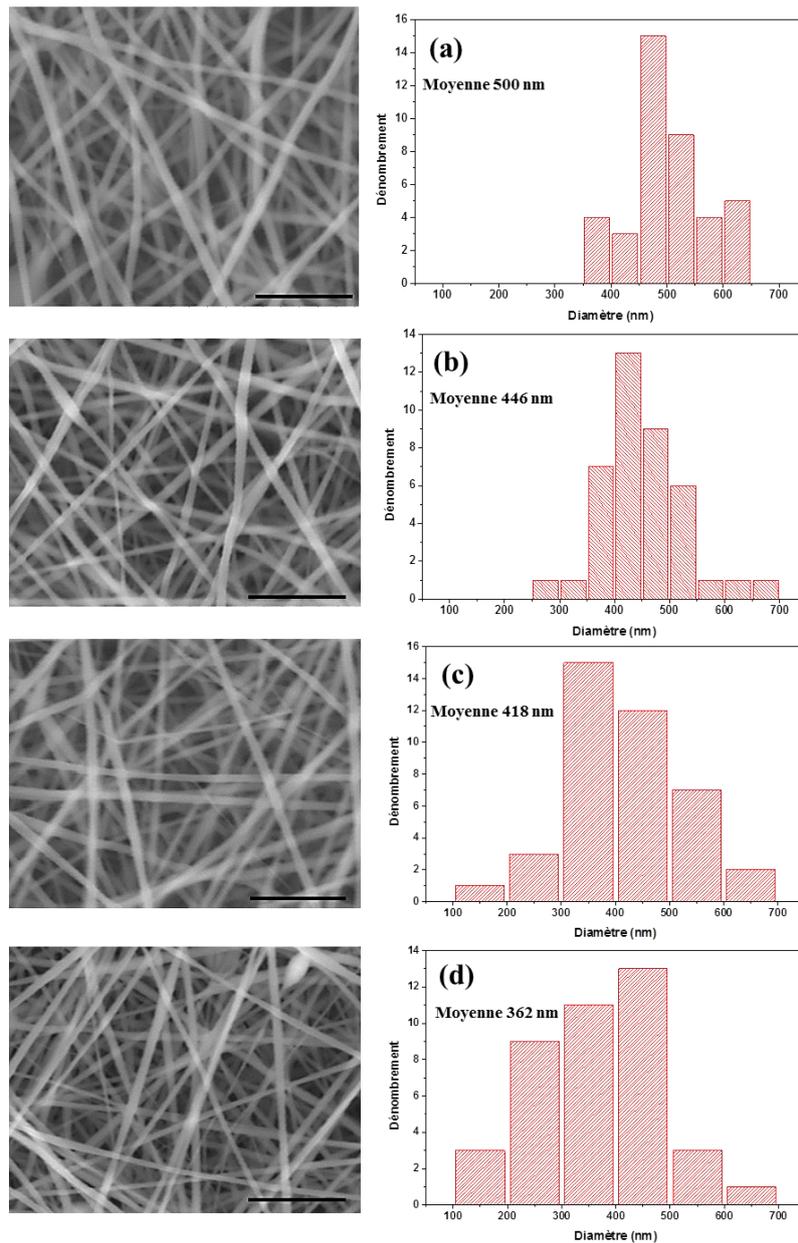


Figure III-7 : Images MEB (échelle 5 µm) et distribution des diamètres de nanofibres électrofilées à partir d’une solution d’Indulin AT:PVA de ratio 70:30 à 30 % massique dans le DMSO pour un voltage (a) 15 kV, (b) 20 kV, (c) 25 kV, (d) 30 kV.

- **Nature du collecteur et orientation des nanofibres**

Le type de collecteur est aussi un paramètre important pour l’orientation des nanofibres. Comme mentionné dans le Chapitre II.3.1, deux types de collecteurs ont été utilisés : le collecteur plan et le collecteur rotatif. Pour des paramètres expérimentaux identiques, la nature du collecteur n’affecte que très peu la morphologie des nanofibres, mais affecte plus particulièrement l’orientation de celles-ci (Figure III-8). Pour les deux cas, le diamètre moyen des nanofibres est compris entre 410 et 450 nm. L’utilisation d’un collecteur plan permet d’obtenir un réseau de nanofibres enchevêtrées (Figure III-8-a). Un collecteur rotatif quant à lui permet d’orienter les nanofibres perpendiculairement à l’axe de rotation du cylindre (Figure III-8-b).

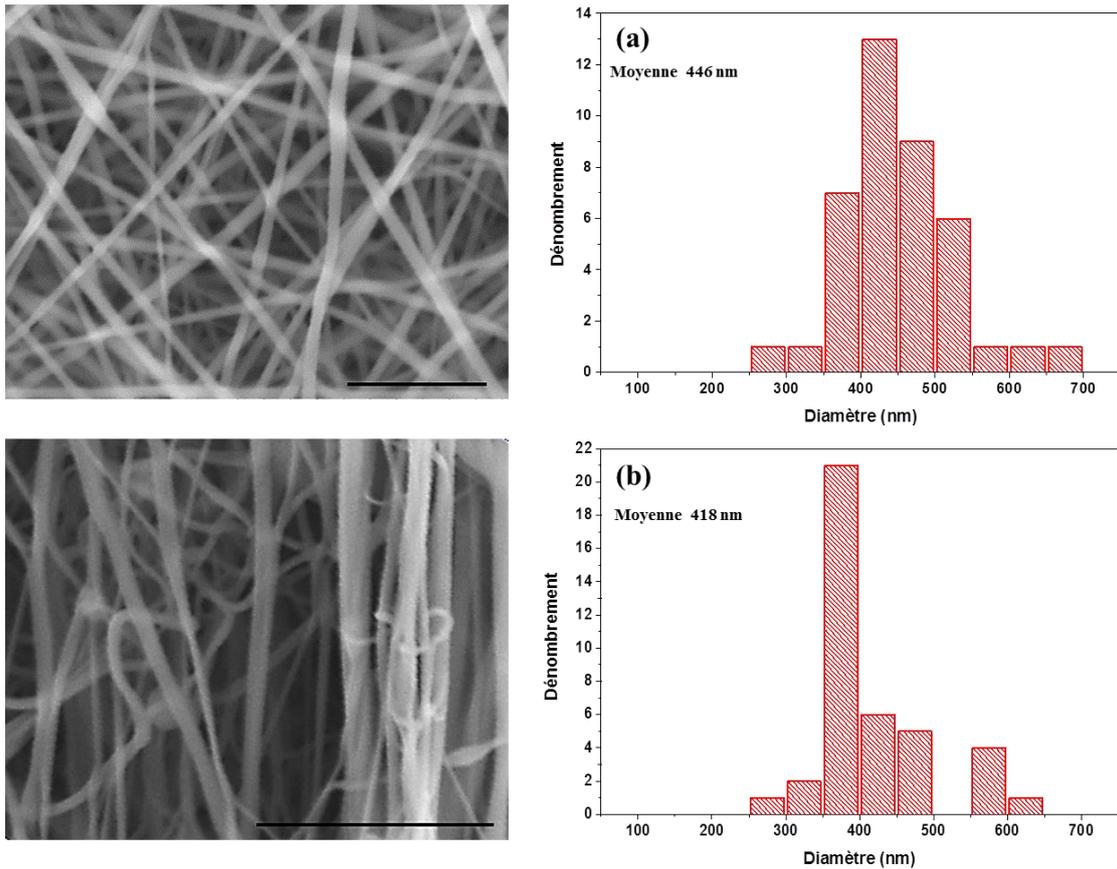


Figure III-8 : Images MEB (échelle 5 μm) et distribution des diamètres de nanofibres électrofilées à partir d'une solution d'Indulin AT:PVA de ratio 70:30 à 30 % massique dans le DMSO pour un voltage de 20 kV avec (a) un collecteur plan, (b) un collecteur circulaire rotatif.

III.2.3 Miscibilité des composants solides

L'étude de la miscibilité des composants qui constituent les nanofibres précurseurs a été réalisée par analyse DSC (Figure III-9). Les résultats ont pu être comparés avec les mesures calorimétriques de la lignine et du PVA seuls. Le thermogramme du PVA seul indique deux événements à 65 °C et 180 °C qui correspondent respectivement à la transition vitreuse et à la température de fusion du PVA. Lors du refroidissement, un large domaine exothermique entre 70 et 90 °C peut être observé. Celui-ci correspond à la recristallisation du PVA. Pour le thermogramme de la lignine seule, un seul événement est visible avec une légère inflexion entre 150 et 200 °C, attribuable à la transition vitreuse de l'Indulin AT. De manière générale, la mesure de DSC d'un mélange de deux composants miscibles présenterait un seul événement de transition vitreuse. Dans le cas contraire, deux transitions vitreuses seraient visibles correspondant à celles des constituants pris séparément. Dans le cas des systèmes de nanofibres Indulin AT-PVA, la détermination des transitions vitreuses est difficile due aux faibles inflexions apparentes. Le système de nanofibres avec le plus de lignine (en bleu) ne présente aucun événement visible sur son thermogramme pouvant être relié à une transition vitreuse. Ce comportement pourrait provenir d'une miscibilité totale pour cette composition Indulin AT:PVA. Pour les deux autres systèmes précurseurs, il est possible d'observer une première inflexion

aux alentours de 100°C. Celle-ci se manifeste à une température très proche de la température de transition vitreuse du PVA pur. Il est possible qu'elle soit liée à une phase amorphe riche en PVA présente dans les mélanges. Cependant, il n'est pas possible de conclure sur une seconde transition vitreuse à plus haute température notamment à cause du pic de fusion du système. L'observation d'une seconde transition vitreuse confirmerait l'existence de deux phases.

L'existence d'un pic de fusion pour les systèmes de nanofibres Indulin AT:PVA positionné à la température de fusion du PVA seul pourrait attester d'un mélange diphasique. En effet, la fusion des systèmes de nanofibres est positionnée à la même température que la fusion du PVA seul. Ceci peut être interprété par la fusion des fractions cristallines de PVA non miscible dans les mélanges. Lors du refroidissement, la recristallisation du PVA pour les systèmes Indulin AT-PVA de ratio 60:40 et 50:50 est visible. Cependant, celle-ci tend à s'estomper et à se décaler vers des températures plus basses lors de l'augmentation de la quantité de lignine dans le système.

L'ensemble des comportements mentionnés ci-dessus ont pu être observés dans l'étude de Kubo et Kadla⁸. Ces derniers ont conclu que la présence du pic de fusion pour le mélange Indulin AT-PVA atteste d'un système partiellement miscible composé d'une fraction cristalline de PVA non miscible et d'une fraction amorphe mélangée avec la lignine. Même si le système n'est pas complètement miscible, les auteurs ont montré que la lignine et le PVA tendent à former des interactions hydrogènes entre leurs groupements hydroxyles. Ces interactions permettent d'assurer la bonne tenue mécanique des nanofibres précurseurs.

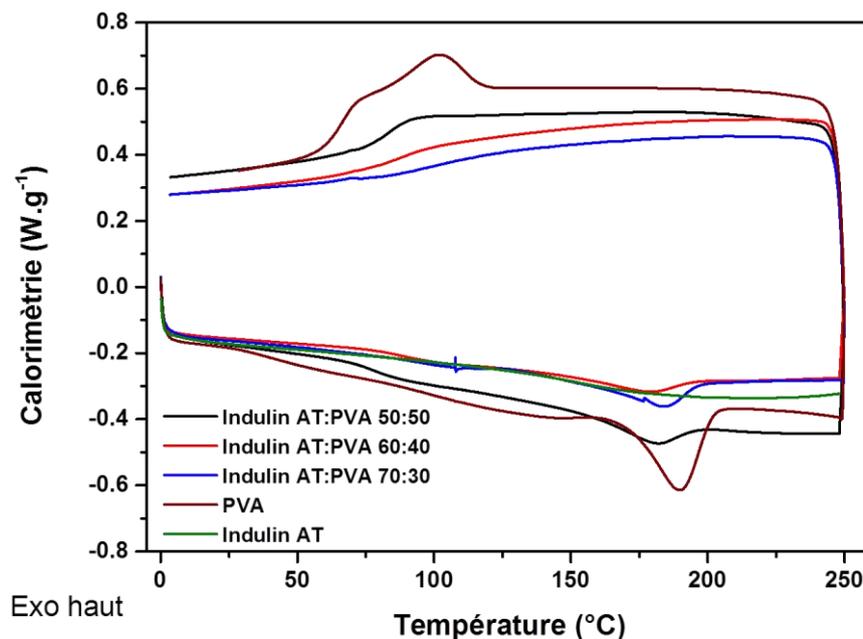


Figure III-9 : Analyses DSC des systèmes de nanofibres précurseurs obtenus par électrofilage de dispersions d'Indulin AT:PVA de ratio 70:30, 60:40, 50:50, et pour des systèmes en poudres de lignine Indulin AT et de PVA purs.

Afin de vérifier et de compléter les observations précédentes, des mesures de DMA ont été effectuées sur les mêmes systèmes de nanofibres et comparées avec celle du PVA seul (Figure III-10). La DMA d'un mat de nanofibres de PVA seul présente un seul signe de transition aux alentours de 75°C. Cet événement correspond à la transition vitreuse du PVA. Pour le système Indulin AT:PVA 50:50, deux événements apparaissent et sont attribuables aux T_g du PVA et de la lignine respectivement. L'existence de deux transitions vitreuses suggère la présence de domaines amorphes riche en lignine et riche en PVA. Ce système apparaît alors comme un mélange solide non miscible. Lorsque la quantité de lignine augmente (système Indulin AT:PVA 70:30), un seul événement apparaît sur une large plage de température entre 100 et 200 °C. Ainsi, il est difficile de définir distinctement une transition vitreuse du système. Ce comportement peut être interprété par la miscibilité partielle du système. Ces observations sont compatibles avec les mesures DSC et supportent l'interaction plutôt favorable entre la lignine et le PVA.

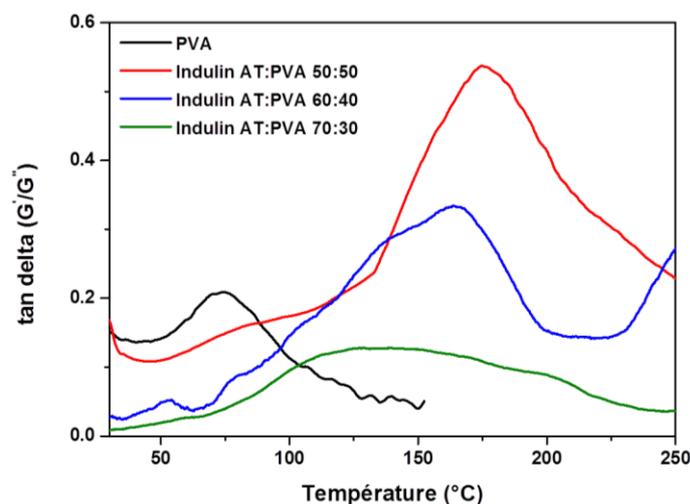


Figure III-10 : Analyses DMA des systèmes de nanofibres précurseurs obtenus par électrofilage de dispersions d'Indulin AT:PVA de ratio 70:30, 60:40, 50:50 et pur PVA.

La miscibilité partielle entre le PVA et la lignine Indulin AT pour le système 70:30 a pu être observée par la différence de contraste des constituants en microscopie électronique en transmission (Figure III-11). Pour le film de lignine Indulin AT (Figure III-11-a), il est possible d'observer une texture homogène avec un contraste globalement clair. Pour l'observation des nanofibres du mélange Indulin AT-PVA, des sections de nanofibres plus ou moins perpendiculaires à leur axe sont visibles (Figure II-11-b). Celles-ci présentent deux contrastes différents : un contraste clair qui est majoritairement présent, et quelques points plus foncés qui sont localisés aléatoirement dans les nanofibres. En corrélant les deux images MET, le contraste le plus clair des nanofibres peut être attribué à la lignine tandis que les zones noires correspondraient au PVA. Ces constatations montrent à nouveau la miscibilité seulement partielle de la lignine et du PVA dans les nanofibres précurseurs. Cependant, ce comportement en milieu solide n'empêche pas la formation de nanofibres uniformes ainsi que leur bonne tenue mécanique et thermique (détaillées dans la partie suivante).

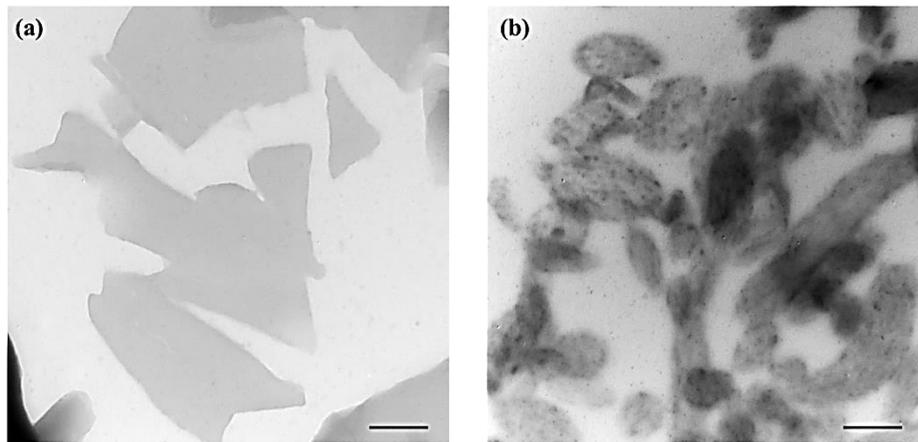


Figure III-11 : Images MET d'une coupe transversale (a) d'un film de lignine Indulin AT, (b) de mat de nanofibres précurseurs obtenues à partir d'un mélange Indulin AT:PVA de ratio 70:30 (échelle 500 nm).

III.2.4 Propriétés des nanofibres précurseurs

Les propriétés de dégradation thermique et les propriétés mécaniques des mats de nanofibres sont ici présentées.

- **Propriétés Thermiques**

Les mesures d'ATG réalisées à partir d'un programme thermique classique (30 à 1000°C, 5°C.min⁻¹, sous argon) permettent d'évaluer le pourcentage de résidu, et le rendement carbone à 1000°C (Figure III-12-a). Les rendements carbone pour les différents systèmes permettent de souligner l'influence de la formulation Indulin AT:PVA utilisée (Figure III-12-b). Pour la lignine seule, le pourcentage de résidu est de 43 %, alors que pour les nanofibres de PVA ce pourcentage avoisine les 0%. Ainsi, le PVA n'intervient pas dans le rendement carbone des systèmes Indulin AT:PVA. Il est uniquement gouverné par la quantité de lignine présente dans les nanofibres. En effet, le rendement pour le système 70:30 est de 34 %, et tend à diminuer jusqu'à 29,5 % pour le système 50:50. Pour ce dernier, d'après une simple loi de mélange un rendement carbone de 21,5 % serait attendu. Malgré le rendement carbone nul du PVA, il existe vraisemblablement un effet synergétique du mélange lignine-PVA quant au rendement carbone. La première perte de masse significative des mélanges Indulin AT:PVA est située entre 100 et 250°C. Celle-ci est également visible sur le thermogramme du PVA seul et peut être attribuée à l'élimination d'humidité, de DMSO résiduel et au début de la dégradation du PVA. Pour des températures supérieures à 300 °C, les thermogrammes de chacun des mélanges possèdent la même allure que celui de la lignine seule. Les pertes de masse situées dans cette région sont attribuables à la dégradation complète du PVA et des sucres (300-550°C), puis à la dégradation des groupements phénols et des souffres (550-1000°C) présents dans la lignine.

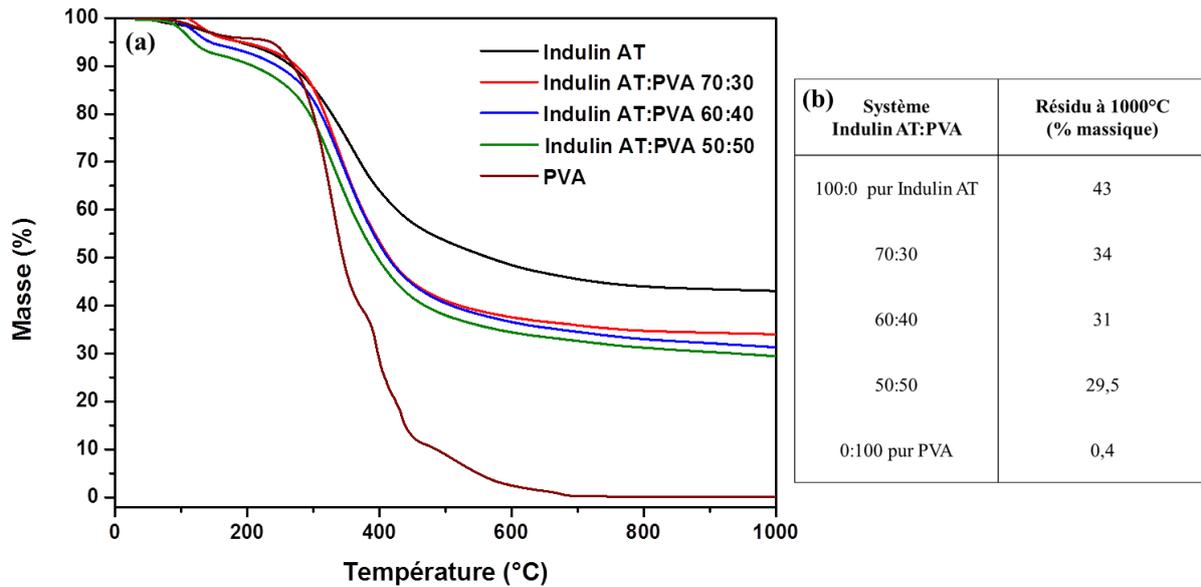


Figure III-12 : (a) Analyses ATG des systèmes de nanofibres précurseurs obtenus par électrofilage de dispersions d'Indulin AT:PVA de ratio 70:30, 60:40, 50:50, pur PVA et pur lignine. (b) Tableau récapitulatif du rendement carbone en pourcentage massique correspondant au pourcentage de résidu à 1000 °C.

- **Propriétés mécaniques**

Les tests de traction sur les mats de nanofibres précurseurs en fonction des différents ratios Indulin AT:PVA et de l'orientation des nanofibres ont été réalisés (Figure III-13). Le comportement mécanique sous traction de chacun des systèmes apparaît identique avec un domaine élastique et un large domaine de déformation plastique. L'augmentation de la quantité de PVA tend à améliorer la tenue mécanique des nanofibres (Figure III-13-a). Le module d'Young ainsi que la contrainte à la rupture sont quasiment doublés entre le système Indulin AT:PVA 70:30 et 50:50. Cette évolution s'explique par l'organisation et le poids moléculaire supérieurs du PVA par rapport à ceux de la lignine. Les systèmes Indulin AT:PVA possèdent le même comportement mécanique que les nanofibres de PVA. L'orientation et l'organisation des nanofibres influencent également les propriétés mécaniques (Figure III-13-b). Il s'avère qu'une orientation préférentielle des nanofibres suivant l'axe de traction tend à quasiment tripler les propriétés mécaniques par rapport au mat de nanofibres désordonnées avec une hausse du module d'Young de 0,9 GPa à 3,6 GPa. L'orientation parallèle des nanofibres tend également à accroître la contrainte à rupture et à diminuer l'allongement maximal⁹.

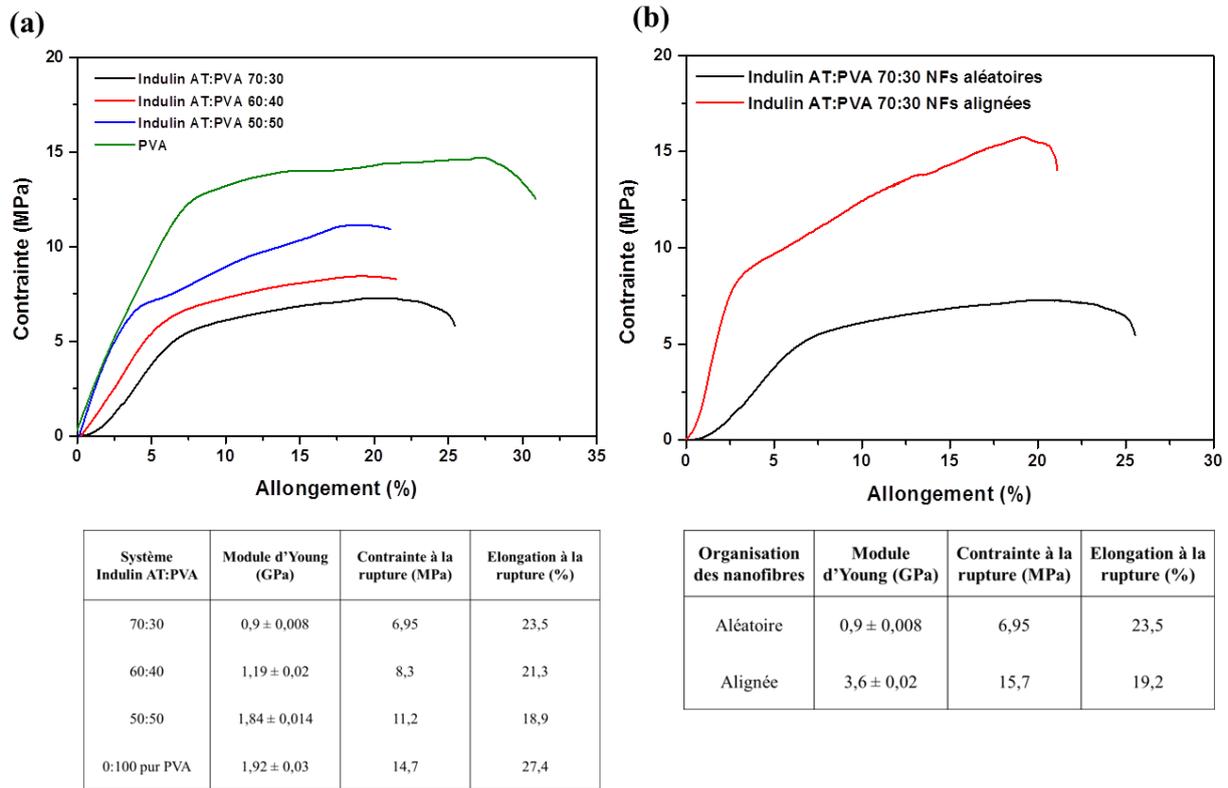


Figure III-13 : Propriétés mécaniques (a) des mats de nanofibres désordonnées en fonction du ratio Indulin AT:PVA, (b) de mats de nanofibres Indulin AT:PVA 70:30 organisées aléatoirement, et orientées.

La morphologie homogène et uniforme des nanofibres Indulin AT:PVA 70:30 couplée à un rendement carbone élevé ainsi qu'une bonne tenue mécanique font de ce système le meilleur candidat pour l'élaboration de nanofibres de carbone ex-lignine. Il sera donc étudié dans la suite de ce chapitre, avec l'utilisation de mats de nanofibres non organisées pour l'étude de la microstructure (Partie III.3) et de mats de nanofibres alignées pour l'élaboration de tresses de nanofibres de carbone (Partie III.4).

III.3 Elaboration de mats de nanofibres de carbone ex-lignine

III.3.1 Cycles de carbonisation

Les propriétés thermiques des nanofibres précurseurs tel que le rendement carbone sont fixées par leurs comportements à la dégradation thermique lors de la carbonisation. Cette évolution de la dégradation thermique du système Indulin AT:PVA 70:30 peut être modulée par la réalisation d'un cycle de carbonisation. La réalisation d'un tel cycle a pour but d'accroître au maximum le rendement carbone final. Des études ATG ont été menées pour montrer l'influence de la température finale de traitement thermique, de l'étape de thermostabilisation oxydative avant la carbonisation et de la vitesse de montée en température sur le rendement carbone.

La première étude porte sur l'influence de la température de recuit sur le rendement carbone. Des mesures ATG ont été réalisées pour des températures maximales de 550, 650, 800, 900 et 1000 °C avec une montée à 5°C.min⁻¹ sous atmosphère inerte (Figure III-14-a). Il est possible d'observer une différence majeure du résidu final à 550 °C (39,7 %) et 1000 °C (34 %) (Tableau III-2). Cet écart de masse est dû à la carbonisation incomplète du mat de nanofibres à 550 °C. En effet, comme indiqué dans le Paragraphe III.2.4, la perte de masse entre 550 et 1000 °C est liée à l'élimination des souffres et phénols de la lignine. Le comportement quasi-identique des thermogrammes pour les températures de 900 °C et 1000 °C peut laisser penser que la carbonisation du mat de nanofibres Indulin AT:PVA 70:30 est complète à partir de 900 °C. Dans la suite de cette étude, chaque cycle de carbonisation sera réalisé jusqu'à 1000 °C. L'évolution de la dérivée pour le thermogramme Indulin AT:PVA 70:30 carbonisé à 1000 °C (Figure III-14-b) indique deux pertes de masse majeures entre 75-185 °C et 250-500 °C. Celles-ci peuvent être contrôlées et réduites par la réalisation d'un cycle de carbonisation « sur mesure » pour le système.

La seconde étude a pour but d'évaluer l'influence d'un prétraitement thermique sous air sur le rendement carbone final. L'étape de stabilisation oxydative a été rajoutée dans le cycle ATG et a été comparée au thermogramme du système directement carbonisé sous atmosphère inerte jusqu'à 1000°C (Figure III-14-c). Le rendement carbone pour des nanofibres thermostabilisées, puis carbonisées, est d'environ 37% (Tableau III-2). En comparaison avec des nanofibres directement carbonisées, l'étape de thermostabilisation oxydative tend à augmenter le rendement carbone. Ce comportement a déjà pu être observé par Brodin *et al.* pour l'élaboration de fibres de carbone à partir de lignine Kraft^{10,11}. Cette hausse du rendement carbone peut être attribuée à l'augmentation de la quantité d'oxygène dans le matériau. En effet, la présence d'oxygène tend à accentuer les réactions chimiques telles que la réticulation entre les molécules de lignine et entre la lignine et le PVA. Le mat de nanofibres stabilisé devient alors plus stable lors de la dégradation thermique.

Enfin, la dernière étude porte sur l'influence de la vitesse de chauffe et d'isotherme intermédiaire sur le pourcentage de résidu final. D'après la dérivée du thermogramme de la Figure III-14-b, les températures 335 et 680 °C correspondent à des pertes de masse significatives lors de la carbonisation. Il est donc envisageable de contrôler la vitesse de chauffe aux alentours de ces températures ainsi que de réaliser des isothermes après ces températures. Des cycles ATG ont été réalisés prenant en compte ces critères (Figure III-14-d). Pour cela, des isothermes à 550 et 800 °C ont été réalisées pendant 30 minutes avec une montée en température fixée à 2,5 °C.min⁻¹. L'ensemble des cycles ATG ainsi que le pourcentage de résidu de chaque traitement thermique sont résumés dans le Tableau III-2. Comme il a été observé précédemment, la stabilisation sous air tend à augmenter le pourcentage de résidu à 1000°C. Cependant, les thermogrammes incluant des isothermes et une vitesse de montée en température plus lente possèdent un pourcentage de résidu très proche des

thermogrammes de la Figure III-14-c pour une carbonisation directe jusqu'à 1000 °C. La modification du cycle de traitement thermique lors de la carbonisation ne semble pas avoir d'effet majeur sur le rendement carbone. De ce fait, dans toute la suite de ces travaux, le traitement thermique comprendra une étape de stabilisation sous air jusqu'à 250 °C puis une pyrolyse en milieu inerte allant de 550 à 1000 °C. L'influence de la température de carbonisation sur les propriétés morphologiques, structurales et électrochimiques des nanofibres de carbone ex-lignine sera étudiée dans la suite de ce chapitre.

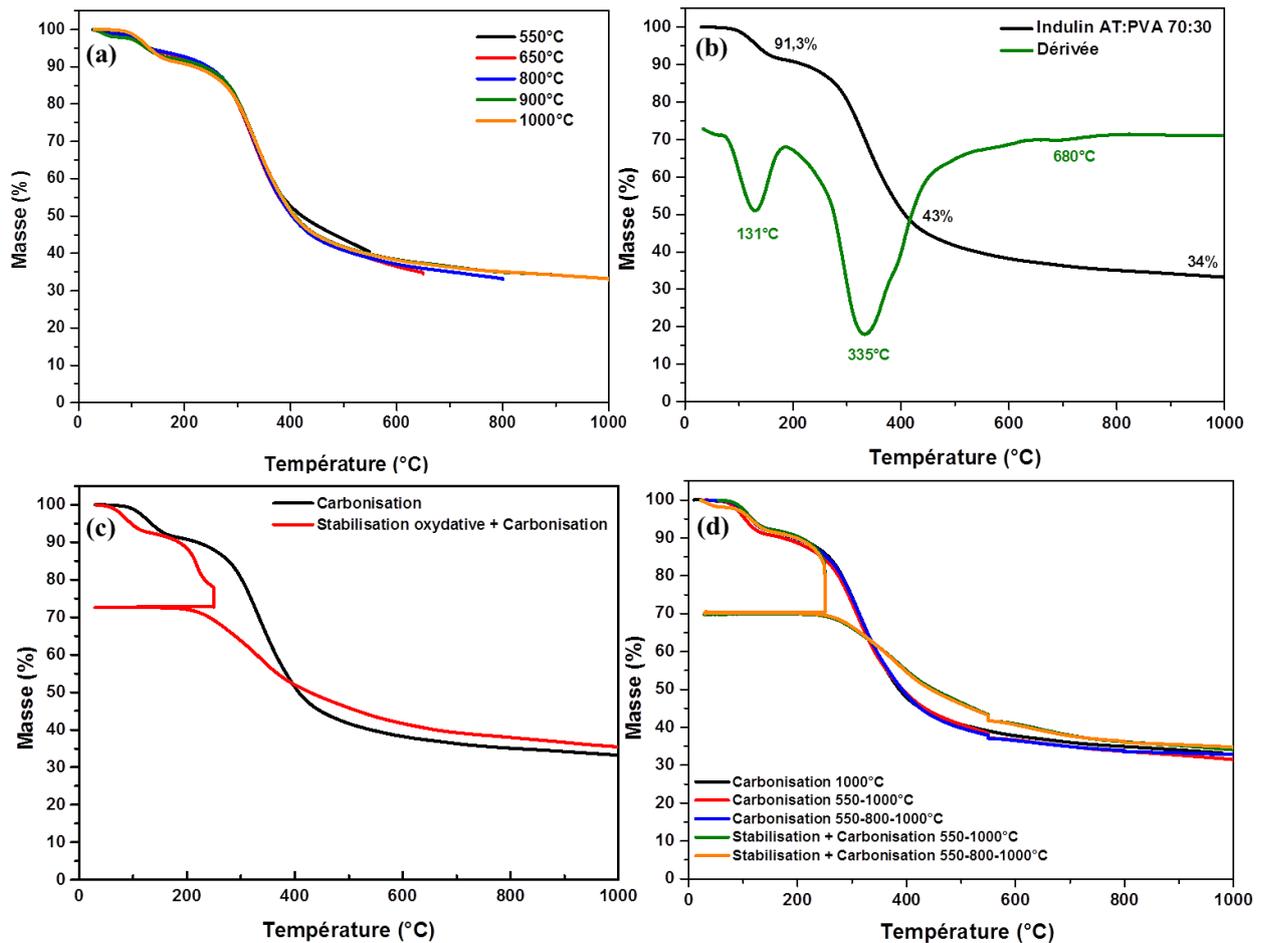


Figure III-14 : Analyses ATG du système de nanofibres précurseurs Indulin AT:PVA 70:30 : (a) en fonction de la température de carbonisation, (b) pour un traitement thermique jusqu'à 1000 °C avec une montée en température de 5°.min⁻¹ et de la dérivée respective du thermogramme, (c) traité thermiquement sous air jusqu'à 250 °C à 2,5 °C.min⁻¹ puis une isotherme de 1h avant d'être carbonisé à 1000°C, (d) pour un traitement thermique jusqu'à 1000 °C à 2,5 °C.min⁻¹ incluant des isothermes de 30 minutes à 550 °C et à 800 °C.

Tableau III-2 : Résumé du pourcentage de résidu en fonction des analyses ATG (Figure III-15) menées sur le système de nanofibres précurseurs Indulin AT:PVA 70:30.

Analyses ATG : Numéro de Figure	Stabilisation (2,5 °C.min ⁻¹ , 250 °C, isotherme 1h)	Carbonisation				Résidu (%)
		Vitesse de chauffe (°C.min ⁻¹)	Température intermédiaire (°C)	Isotherme (h)	Température maximale de carbonisation (°C)	
III-15-a	Non	5	Non	Non	550	39,7
III-15-a	Non	5	Non	Non	650	37,2
III-15-a	Non	5	Non	Non	800	35,3
III-15-a	Non	5	Non	Non	900	34
III-15-a	Non	5	Non	Non	1000	34
III-15-c	Oui	5	Non	Non	1000	37
III-15-d	Non	2,5 / 5	550	0,5	1000	32,7
III-15-d	Non	2,5 / 2,5 / 5	550 / 800	0,5 / 0,5	1000	33,5
III-15-d	Oui	2,5 / 5	550	0,5	1000	34,8
III-15-d	Oui	2,5 / 2,5 / 5	550 / 800	0,5 / 0,5	1000	35,4

III.3.2 Morphologie des nanofibres de carbone

Les observations MEB des systèmes à base de lignine Indulin AT et Protobind 2400 après carbonisation à 1200 °C permettent de mettre en évidence le comportement fusible et infusible des lignines (Figure III-15). Pour la lignine Indulin AT, la morphologie de nanofibre est conservée avec la présence possible de « pontages » qui peuvent laisser supposer une réorganisation par fusion partielle du PVA (Figure III-15-a). Cette lignine présente alors un comportement infusible lors de la pyrolyse. A l'inverse, pour la lignine Protobind 2400, seul un résidu carboné en très faible quantité est obtenu après carbonisation. De plus, la morphologie de nanofibre n'est plus distinguable (Figure III-15-b). Cette lignine présente un comportement fusible lors de la pyrolyse. La lignine Indulin AT sera conservée dans la suite de ce chapitre.

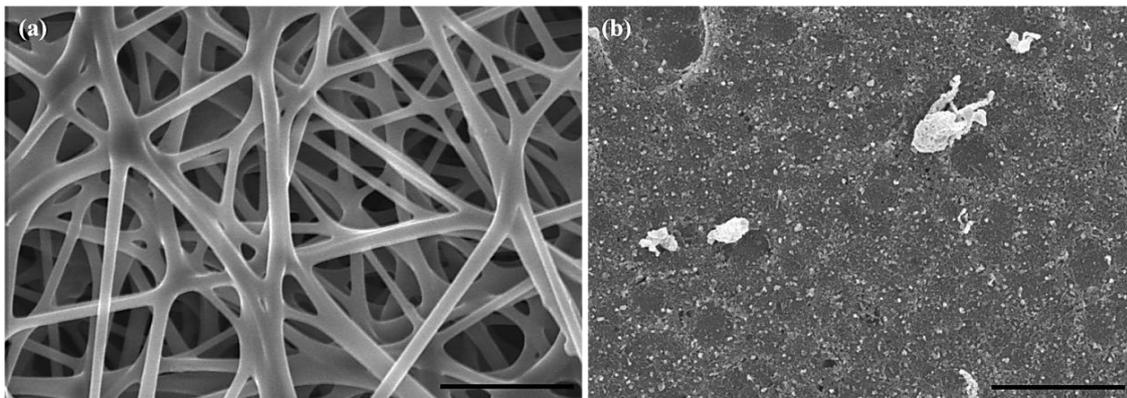


Figure III-15 : Images MEB des mats de nanofibres carbonisées à 1200 °C à base de lignine (a) Indulin AT, (b) Protobind 2400 (échelle 10 µm).

Les observations MEB montrent l'influence de la température de carbonisation sur la morphologie des nanofibres de carbone (Figure III-16-a-d). Le diamètre moyen tend à diminuer lorsque la température de recuit augmente (Figure III-16-e). Celui-ci est divisé par quatre après recuit à 1200 °C, de 450 nm pour les nanofibres précurseurs à une centaine de nm pour celles carbonisées. La diminution significative du diamètre après recuit à 550 °C peut être reliée à la perte de masse observée lors des analyses ATG (Figure III-14). La réduction du diamètre correspond donc à l'élimination des composés organiques présents dans la lignine sous forme de volatils (méthanol, méthane, dioxyde et monoxyde de carbone)¹⁰. L'observation de la porosité surfacique des nanofibres par microscopie électronique reste très difficile et nécessite un dispositif à très haute résolution. Celle-ci sera alors évaluée dans la suite de ce chapitre via les caractérisations structurales et électrochimiques.

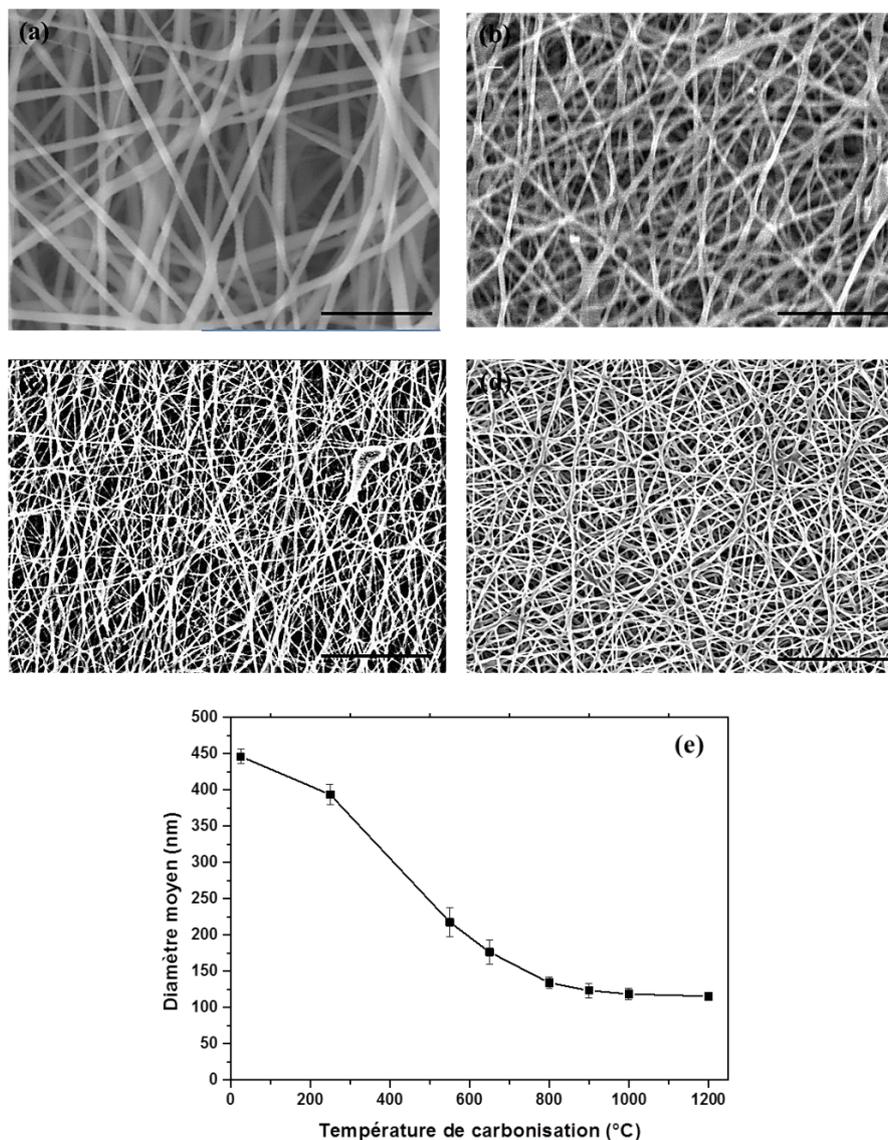


Figure III-16 : Images MEB de nanofibres de lignine Indulin AT recuites à (a) 250 °C (stabilisation oxydative), (b) 550 °C, (c) 800, (d) 1000 °C (échelle 10 µm), (e) évolution du diamètre moyen des nanofibres de carbone ex-lignine en fonction de la température de recuit.

CHAPITRE III : Elaboration de nanofibres de carbone à base de lignine

L'analyse élémentaire des mats de nanofibres carbonisés à différentes températures attestent également de l'élimination des composés organiques et de la formation de carbone lors de la pyrolyse (Tableau III-3). En effet, plus la température de recuit est élevée plus la quantité résiduelle d'oxygène, d'hydrogène, d'azote et de soufre diminue tandis que la proportion de carbone résiduel augmente. Il est également possible de souligner l'effet de la stabilisation oxydative. En effet, après traitement thermique sous air le pourcentage d'oxygène dans les nanofibres a quasiment doublé. Egalement, la quantité de carbone finale après stabilisation et carbonisation est supérieure à celle d'un mat directement recuit à 1000 °C.

Tableau III-3 : Résumé des analyses élémentaires pour des mats de nanofibres de lignine Indulin AT:PVA 70:30 carbonisés à différentes températures.

Eléments Traitement thermique	Carbone (%)	Hydrogène (%)	Oxygène (%)	Azote (%)	Soufre (%)
Précurseur	67,5	13,8	12,7	2,9	3,1
Stabilisation sous air 250°C	68,6	2,6	23,3	2,8	2,7
Stabilisation + Carbonisation 550°C	84,7	1,7	9,1	2,1	2,4
Stabilisation + Carbonisation 800°C	88,3	0,8	7,9	1,1	1,8
Stabilisation + Carbonisation 1000°C	92,6	0,5	6	0,2	0,6
Carbonisation 1000°C	89,1	0,74	8,67	0,54	0,95
Stabilisation + Carbonisation 1200°C	94,4	0,3	4,7	0,2	0,4

III.3.3 Propriétés mécaniques

Plusieurs études ont été réalisées pour l'évaluation des propriétés mécaniques des nanofibres de carbone ex-lignine. La première étude reflète l'influence de l'état du mat de nanofibres (précurseur, stabilisé, stabilisé + carbonisé) sur la tenue mécanique (Figure III-17-a). De manière générale, les propriétés mécaniques augmentent avec la température de traitement thermique. Les valeurs de module d'Young et de contrainte à la rupture augmentent d'un ordre de grandeur entre les nanofibres carbonisées et les nanofibres précurseurs (Figure III-17-c-d). Pour les systèmes carbonisés, la déformation plastique n'est plus observable, attestant du comportement rigide (purement élastique) des mats de nanofibres de carbone. Cette modification des propriétés mécaniques est liée à la diminution du diamètre des nanofibres ainsi qu'à l'organisation et à la densification du matériau carboné (voir Paragraphe III.3.4).

La seconde étude met en évidence l'influence de l'orientation des nanofibres de carbone sur les propriétés mécaniques (Figure III-17-b). Pour une même température de recuit, les propriétés mécaniques des mats de nanofibres de carbone alignées suivant l'axe de traction sont bien supérieures à celle d'un mat de nanofibres de carbone désordonnées⁹. Egalement, ces mats de nanofibres de carbone présentent une certaine flexibilité comme en témoigne la Figure III-17-e.

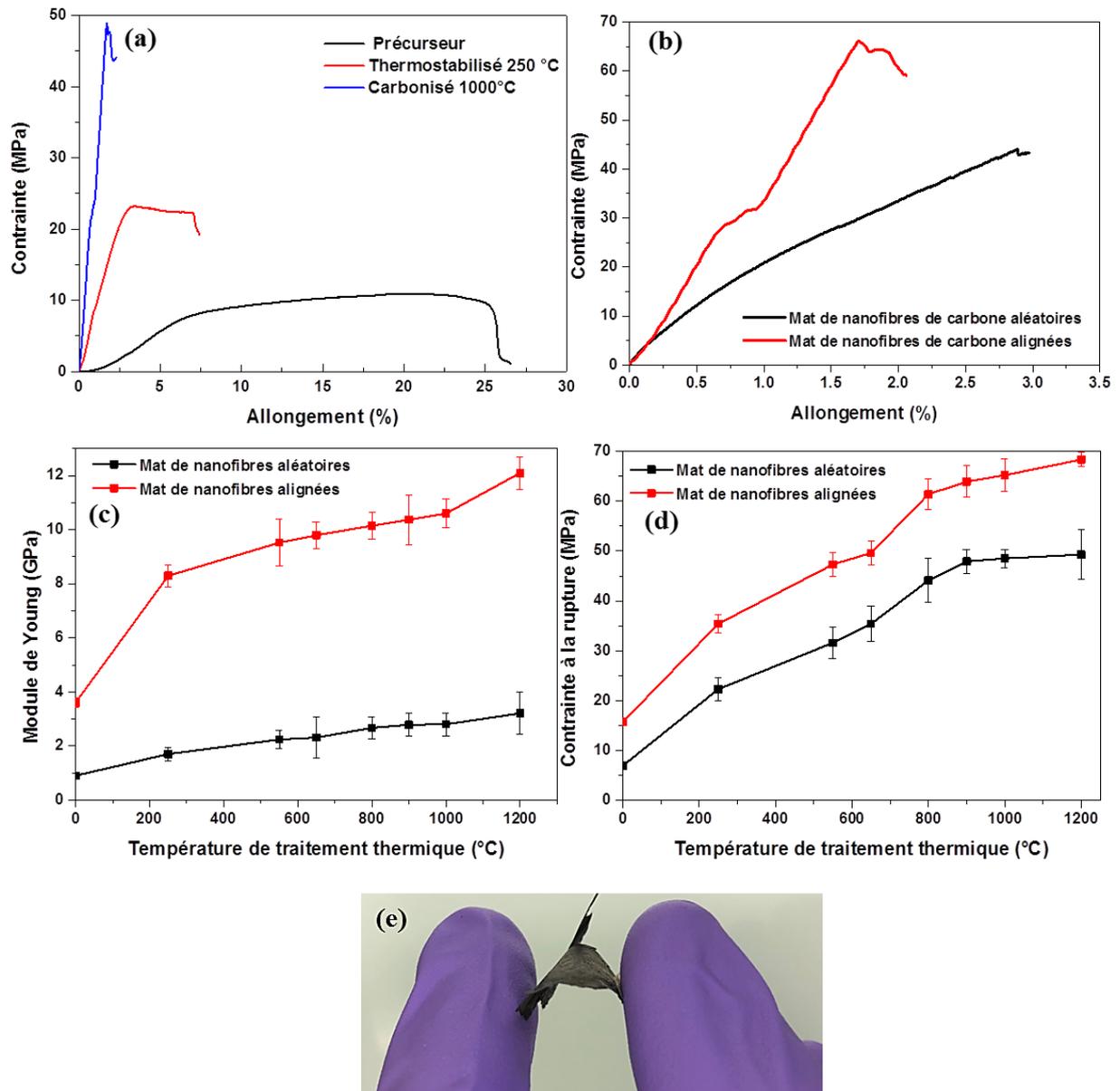


Figure III-17 : Propriétés mécaniques sous traction du système Indulin AT:PVA 70:30 pour (a) des mats de nanofibres précurseurs, thermostabilisés, et carbonisés à 1000 °C, (b) des mats carbonisés à 1000°C de nanofibres organisées aléatoirement et orientées, (c,d) de l'évolution respective du module de Young et de la contrainte à la rupture en fonction de la température de traitement thermique. (e) Photographie d'un mat de nanofibres de carbone recuit à 1000°C et orientées aléatoirement sous flexion.

III.3.4 Propriétés structurales

Ici, les caractérisations structurales des mats de nanofibres de carbone seront divisées en deux parties. La première correspond à l'évaluation de la microstructure des nanofibres en fonction de la température de carbonisation. La seconde abordera les propriétés de surface spécifique ainsi que l'évaluation de la densité des nanofibres en fonction de la température de recuit.

- **Températures de carbonisation et microstructure des nanofibres**

Des analyses de DRX et de spectroscopie Raman ont été réalisées pour caractériser la microstructure des nanofibres de carbone ex-lignine en fonction de la température de pyrolyse (Figure III-18). Les spectres de DRX présentent de larges pics de diffractions dans la région $2\theta = 20\text{-}25^\circ$ pour les mats carbonisés entre 650 et 1200 °C (Figure III-18-a). Ce pic peut être attribué au plan cristallographique (002) de la structure du graphite. Pour un matériau hautement graphitisé, ce pic est situé à $2\theta = 26^\circ$ correspondant à une distance inter-plan de 0,335 nm. La distance moyenne $d_{(002)}$ entre deux plans graphitique en fonction de la température de carbonisation a été déterminée à l'aide de l'équation de Bragg (II-17) et est reportée dans le Tableau III-4. Cet espacement diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ce résultat suggère une amélioration de l'organisation microstructurale du carbone. De plus, le pic de diffraction situé à $2\theta = 44^\circ$ peut être attribué au massif (10) et est observé pour les mats traités aux plus hautes températures. Ce pic apparaît nettement au-dessus de 900 °C, et démontre la croissance des cristallites dans la direction latérale. Dans l'ensemble, la présence de ces pics atteste de la carbonisation des échantillons, mais leurs largeurs importantes montrent que le degré d'ordre graphitique est encore relativement faible¹².

Des mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées pour une meilleure compréhension de la transformation qui se produit avec l'augmentation de la température de carbonisation (Figure III-18-b). Les deux bandes caractéristiques des matériaux carbonés vers 1350 et 1580 cm^{-1} , correspondant respectivement à la bande D (de désordre) et à la bande G (structure graphitique), sont visibles pour toutes les températures de carbonisation. A partir d'un ajustement Lorentzien adapté à chaque spectre (voir Chapitre II.5.4), la hauteur de chaque bande a été évaluée pour déterminer le rapport I_D/I_G (Tableau III-4). Ce rapport augmente de 0,47 à 1,12 pour les températures de 650 à 1200 °C respectivement. Ce comportement a déjà été observé dans la littérature pour les fibres de carbone à base de lignine et de cellulose^{13,14}. Il diffère de celui des nanofibres de carbone ex- PAN où I_D/I_G diminue avec l'augmentation de la température de carbonisation¹⁵. L'augmentation du rapport I_D/I_G peut être liée à la transformation des structures amorphes en des domaines graphitiques nanocristallins. Cette transformation associée à l'augmentation d' I_D/I_G est également reflétée par la diminution de la largeur de la bande D lorsque la température de carbonisation augmente. Cette diminution peut être liée à l'augmentation du nombre de cycles aromatiques à six atomes de carbone dans la structure du carbone issue de la lignine. L'augmentation de la conductivité électrique avec la température de

carbonisation confirme ce type de transformation (Tableau III-4). La spectroscopie Raman pour les carbones désordonnés et amorphes a été amplement étudiée par Ferrari et Robertson (FR)¹⁶. Selon les auteurs, l'évolution du rapport I_D/I_G est fonction de la taille latérale des cristallites L_a . Ces tailles L_a ont été évaluées à partir de l'équation (II-23) et sont rapportées dans le Tableau III-4. Les études Raman et DRX seront complétées dans la suite de ce chapitre (Paragraphe III.3.6) pour démontrer l'effet de la graphitisation sur la microstructure des nanofibres de carbone ex-lignine.

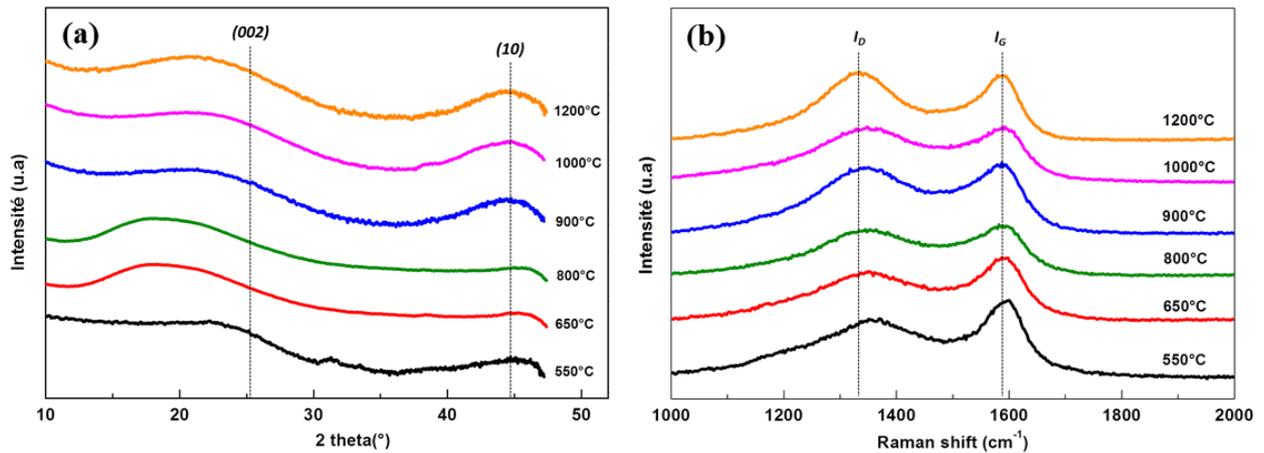


Figure III-18 : (a) Mesures DRX et (b) spectres Raman de nanofibres de carbone ex-lignine traités à différentes températures de recuit.

Tableau III-4: Résumé des paramètres physiques des nanofibres de carbone ex-lignine en fonction de la température de carbonisation.

Température de Carbonisation (°C)	Raman		DRX		Conductivité électrique (S.cm ⁻¹)
	Ratio I_D/I_G	Taille latérale des cristallites (L_a) (nm)	2θ (°)	$d_{(002)}$ (nm)	
550	0,31	0,75			5×10^{-5}
650	0,47	0,92	18,8	0,472	$1,13 \times 10^{-3}$
800	0,53	0,98	19,2	0,46	0,95
900	0,64	1,08	21,5	0,413	5,2
1000	0,82	1,22	22	0,404	8,4
1200	1,12	1,43	22,5	0,395	12,5

- Surface spécifique et densité

Les caractérisations structurales peuvent être complétées par l'évaluation de la surface spécifique, la taille de pore et la densité des nanofibres de carbone ex-lignine. Des mesures d'adsorption et désorption sous azote par la technique BET ont permis de mesurer la surface spécifique et la porosité des nanofibres de carbone (Figure III-19). L'isotherme obtenue pour un mat de nanofibres de lignine carbonisé à 1000 °C présente une augmentation rapide de la quantité adsorbée

dans le domaine des faibles pressions relatives (Figure III-19-a). Ce comportement atteste d'un système carboné microporeux¹⁷. La surface spécifique évaluée est d'environ $86 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avec une taille moyenne de pore de 2,4 nm. Ces valeurs apparaissent tout à fait cohérentes en comparaison de celles obtenues pour des mats de nanofibres de carbone activés (plusieurs centaines de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)¹⁸. Cependant, ces mesures de BET présentent encore des points difficiles à comprendre, notamment l'allure de la désorption qui ne suit pas la trajectoire de l'adsorption. La microporosité de ces matériaux carbonés apparaît difficilement quantifiable. Le choix du gaz, la préparation des échantillons ainsi que l'ensemble des paramètres de la mesure doivent être optimisés afin de réduire les incertitudes sur les caractérisations de surface spécifique.

Une alternative pour évaluer la porosité des nanofibres de carbone ex-lignine est de réaliser des mesures de densité par flottaison. Ces mesures attestent d'une augmentation de la densité intrinsèque des nanofibres de carbone lorsque la température de traitement thermique augmente (Figure III-19-b). Cette augmentation de densité peut être reliée à l'organisation du système carboné au fur et à mesure que la température de traitement thermique augmente (voir partie précédente). La densité géométrique des mats de nanofibres de carbone tend à diminuer avec la température de carbonisation (Figure III-19-b). Enfin, la porosité des nanofibres de carbone tend à augmenter avec la température de carbonisation (Figure III-19-b). Cette évolution est directement reliée à l'élimination des composés de la lignine au fur et à mesure que la température de traitement thermique augmente.

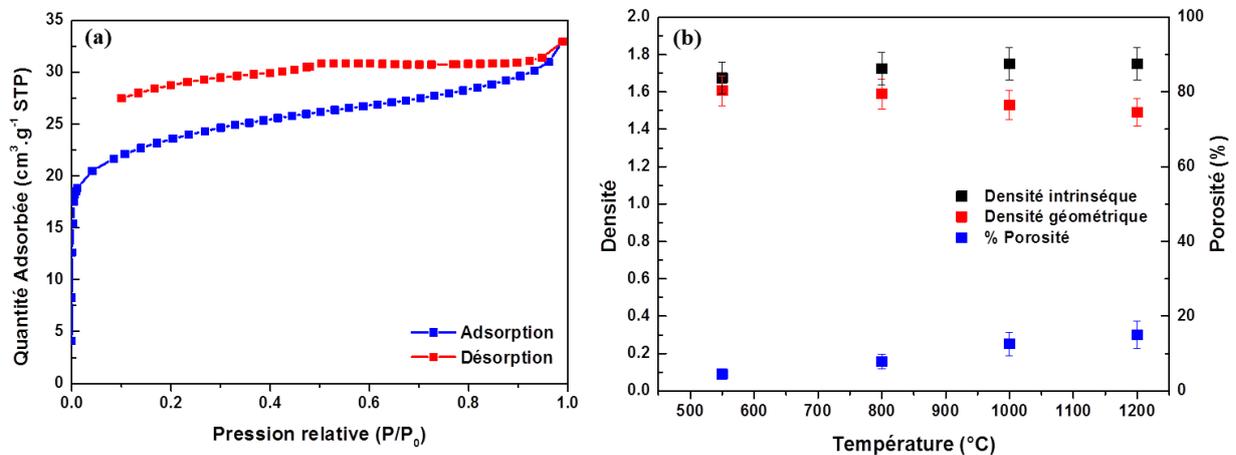


Figure III-19 : (a) Isothermes d'adsorption et de désorption sous azote obtenus par BET pour un mat de nanofibres de carbone ex-lignine carbonisé à 1000 °C. (b) Évolution de la densité intrinsèque obtenue par mesure de flottaison des nanofibres de carbone ex-lignine, de la densité géométrique des mats carbonisés, et du pourcentage de porosité en fonction de la température de carbonisation.

III.3.5 Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des mats de nanofibres de carbone ex-lignine ont été étudiées par voltamétrie cyclique en fonction de la température de recuit (Figure III-20-a). Les cyclovoltammogrammes (CVs) pour les mats carbonisés à 1000 et 1200 °C présentent une forme quasi-rectangulaire sans réactions d'oxydo-réduction apparentes. Ces systèmes présentent un comportement capacitif idéal. D'autre part, les mats carbonisés entre 650 et 900 °C affichent un comportement pseudo-capacitif avec des larges pics d'oxydo-réduction entre 0,1 et 0,2 V. Ces pics peuvent être attribués à la présence d'éléments réactifs tels que des composés phénoliques qui ne sont pas encore dégradés pour ces températures de carbonisation. Il est important de noter que les mats de nanofibres de carbone recuits à 1000 et 1200 °C semblent posséder la même densité de courant, qui est beaucoup plus importante que celle des mats recuits à des températures inférieures. Les matériaux traités aux plus hautes températures possèdent les capacitances les plus élevées. Cette capacitance évolue en fonction de la surface spécifique et du niveau de porosité. Ainsi, les mats carbonisés à 1000 et 1200 °C possèdent une surface spécifique supérieure à celle des mats recuit à des plus basses températures. Cette évolution de la surface spécifique et de la porosité permet d'appuyer les résultats de densité et de porosité obtenus par flottaison (Paragraphe III.3.4).

Les mesures de voltamétrie cycliques pour les mats de nanofibres de carbone carbonisés à 1000 °C ont été testées à différentes vitesses de balayage de 2 à 100 mV.s⁻¹ (Figure III-20-b). Ces cycles permettent de déduire la capacité spécifique du mat de nanofibres de carbone à partir de l'équation (II-30). Les différences de densité de courant entre les cycles de charge et de décharges sont évaluées à 0 V pour chaque vitesse de balayage (Figure III-20-c). La capacité spécifique, déduite de la pente à l'origine, est de 7,7 F.g⁻¹ pour les électrodes à base de nanofibres de carbone ex-lignine carbonisées à 1000 °C. Cette valeur est plus faible que celle rapportée pour des nanofibres de carbone activé^{18,19}. L'activation sert à obtenir de hautes capacitances pour des applications de supercondensateurs, pas particulièrement recherchées dans cette étude.

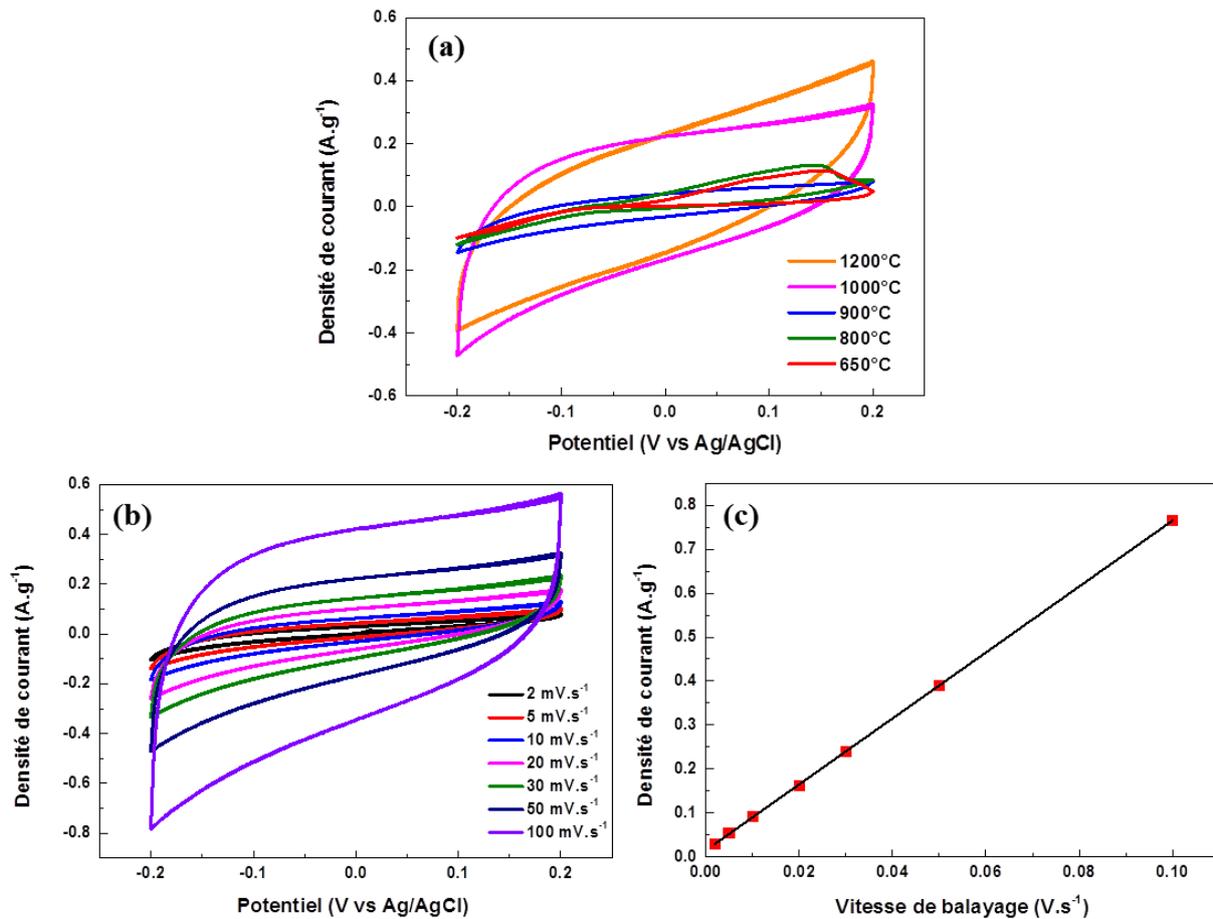


Figure III-20 : Caractérisations électrochimiques pour des électrodes de nanofibres de carbone ex-lignine effectuées dans un électrolyte de NaCl 0,5 M en solution aqueuse à température ambiante : (a) courbes de voltamétrie cyclique d'électrodes à base de nanofibres de carbone ex-lignine recuite à différentes températures avec une vitesse de balayage fixée à 30 mV.s⁻¹ et une gamme de potentiel de -0,2 à 0,2 V, (b) courbes de voltamétrie cyclique d'électrodes à base de nanofibres de carbone ex-lignine recuite à 1000 °C pour différentes vitesses de balayages et une gamme de potentiel de -0,2 à 0,2 V, (c) ajustement linéaire pour la densité de courant en fonction de la vitesse de balayage.

III.3.6 Influence de la graphitisation sur la microstructure

Les caractérisations microstructurales détaillées dans le Paragraphe III.3.4 ont montré que la structure graphitique des nanofibres de carbone ex-lignine est généralement de basse qualité. Il convient donc de rechercher des voies d'amélioration de l'organisation de la microstructure. Le traitement thermique à très haute température dit de graphitisation est une voie explorée durant cette thèse. Les mats de nanofibres de carbone ex-lignine ont été graphitisés à des températures allant de 1500 à 2700 °C (voir Chapitre II.4.5). Les caractérisations de la microstructure des nanofibres abordées dans le Paragraphe III.3.4 ont ainsi été complétées.

Les spectres DRX des systèmes graphitisés montrent clairement l'influence de la température sur l'organisation de la microstructure (Figure III-21-a). Le large pic de diffraction dans la région $2\theta = 20-26^\circ$ des systèmes carbonisés jusqu'à 1500 °C tend à s'amincir, et à se positionner à $2\theta = 26^\circ$ correspondant au pic d'un graphite. La distance $d_{(002)}$ tend à diminuer avec l'augmentation de la

température de graphitisation. Pour un traitement à 2700 °C, le pic de diffraction à $2\theta = 26^\circ$ est le plus intense et indique une distance $d_{(002)}$ de 0,341 nm. Egalement, le pic de diffraction à $2\theta = 44^\circ$, correspondant au massif (10), devient de plus en plus net, attestant de la croissance latérale des cristallites au fur et à mesure que la température de graphitisation augmente. L'évolution de la distance $d_{(002)}$ pour des systèmes traités à 1000, 2000, et 2700 °C a pu être estimée par imagerie MET haute résolution et Transformée de Fourier (FFT) des clichés (Figure III-21-b-d). Pour des nanofibres carbonisées à 1000 °C aucun arrangement ni orientation préférentielle n'est visible sur le clichés MET et sur le diagramme de diffraction électronique (Figure III-21-b). Ces observations sont en accord avec les caractérisations de la microstructure détaillées dans le Paragraphe III.3.4. Après graphitisation à 2000 et 2700 °C, une organisation lamellaire des plans graphitiques apparaît (Figure III-21-c-d). La distance $d_{(002)}$ est de 0,352 et 0,345 nm respectivement pour un traitement à 2000 et 2700 °C. Ces valeurs se rapprochent de celle du graphite.

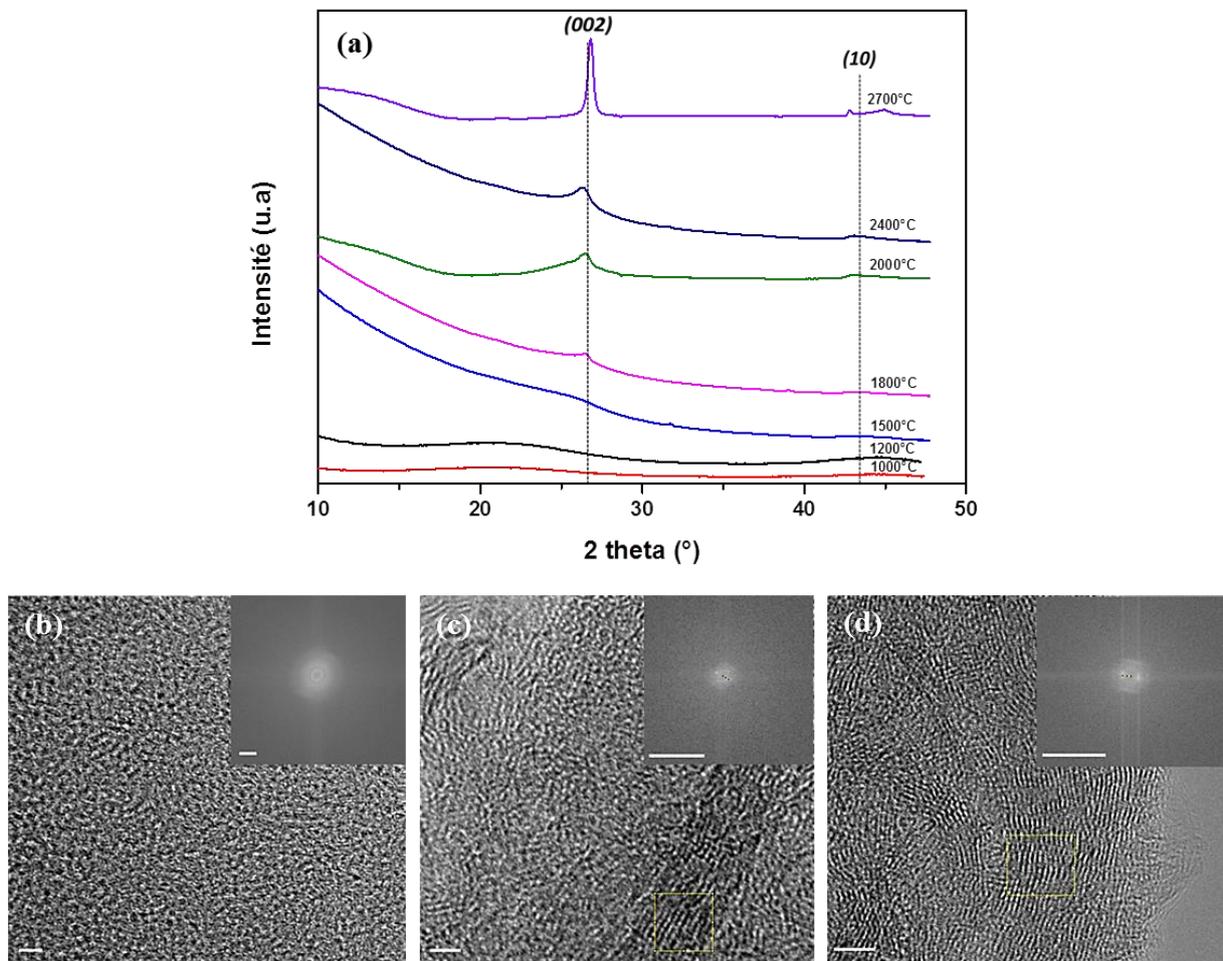


Figure III-21 : (a) Mesure DRX pour des mats de nanofibres de carbone ex-lignine graphitisés. Clichés MET haute résolution et diagrammes de diffraction électronique obtenus par Transformée de Fourier des clichés MET d'une nanofibre de carbone traitée à (b) 1000 °C, (c) 2000 °C, (d) 2700 °C (échelle 2 nm).

Les mesures de spectroscopie RAMAN ont également été complétées pour les nanofibres graphitisées jusqu'à 2700 °C (Figure III-22-a). L'augmentation d'intensité de la bande G, la diminution d'intensité de la bande D, et l'apparition de la bande 2D montrent une organisation supérieure de la microstructure avec l'augmentation de la température de graphitisation. Le rapport I_D/I_G tend à augmenter jusqu'à une température de 1650 °C puis diminue aux plus hautes températures (Figure III-22-b). Cette diminution montre une nouvelle fois la formation de carbone graphitisé. La taille latérale des cristallites L_a a été évaluée (équations II-22 et II-23) et est reportée en fonction du rapport I_D/I_G (Figure III-22-c). Lorsque le rapport I_D/I_G augmente avec la température, L_a n'évolue que très peu et reste inférieure à 3 nm. Ce comportement peut être attribué à la formation de domaines nanocristallins de tailles identiques, correspondant au phénomène de nucléation. A l'inverse, lorsque I_D/I_G diminue à haute température, L_a augmente significativement jusqu'à 21 nm. Ainsi, le phénomène de nucléation s'estompe et laisse place à la croissance de la microstructure graphitique. L'évaluation de la conductivité électrique en fonction de la température de traitement thermique montre également la croissance de la microstructure pour les nanofibres de carbone ex-lignine graphitisées (Figure III-22-b). La conductivité électrique augmente de deux ordres de grandeur entre un mat carbonisé et un mat graphitisé pour atteindre plusieurs centaines de $S.cm^{-1}$ après traitement à 2700 °C.

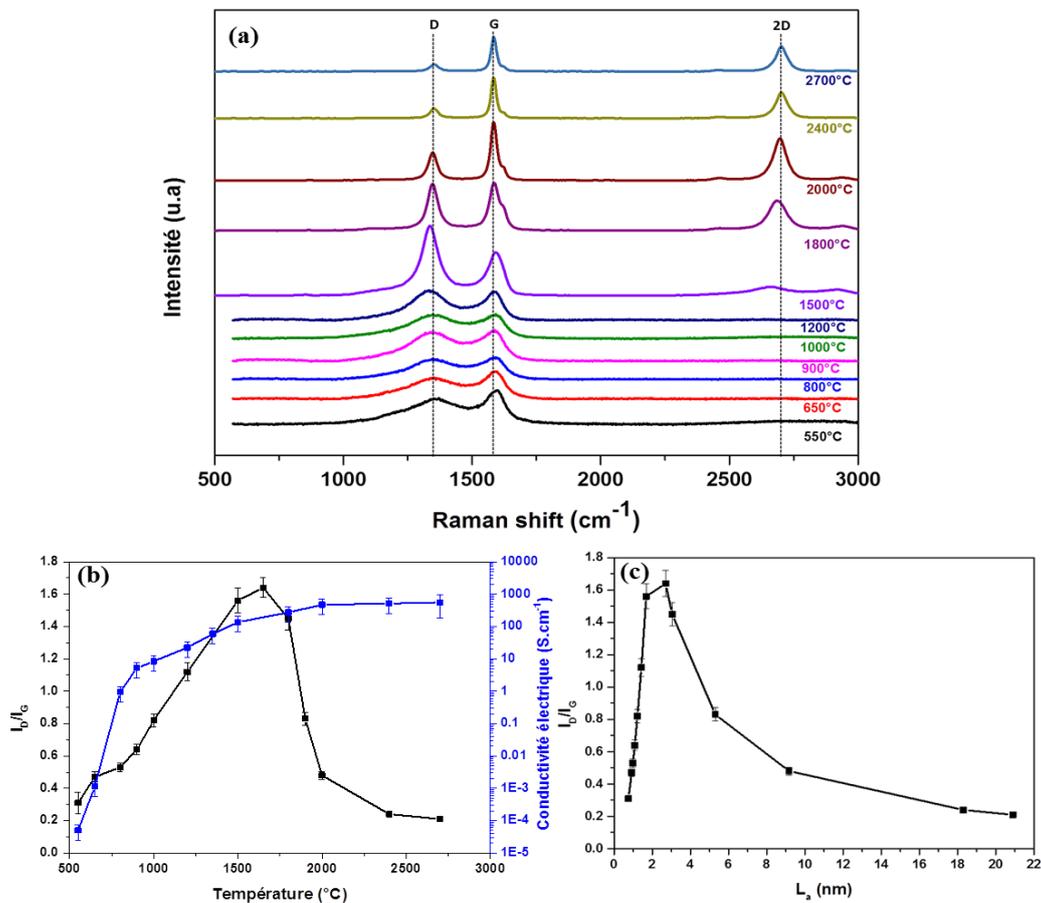


Figure III-22 : (a) Spectres Raman pour des nanofibres de carbone ex-lignine graphitisées. Evolution du rapport I_D/I_G et de la conductivité électrique (b) en fonction de la température de traitement thermique et (c) en fonction de la taille latérale des cristallites.

III.4 Elaboration de tresses de nanofibres de carbone ex-lignine pour des applications potentielles de microélectrodes

Les mats de nanofibres précurseurs à base de lignine ont été tressés afin d'obtenir des fibres de lignine de diamètre micrométrique (Chapitre II.3.2). Cette partie est consacrée à étudier l'influence de la torsion sur les propriétés des tresses de nanofibres de carbone ex-lignine.

III.4.1 Morphologie des tresses de nanofibres de lignine

La morphologie des tresses de nanofibres de lignine ainsi que l'angle de tressage des fibres ont été observés par microscopie optique en fonction du niveau de torsion (Figure III-23). Au fur et à mesure que le niveau de torsion augmente le diamètre des fibres diminue et l'angle de tressage augmente (Figure III-23-a-d). Le diamètre respectif des fibres passe de 600 μm pour le plus faible niveau de tressage (23 tours. cm^{-1}) à 483 μm pour le niveau le plus élevé (78 tours. cm^{-1}).



Figure III-23 : Images optiques des tresses de nanofibres de lignine suivant l'angle de tressage et pour un niveau de torsion respectif de (a) 23, (b) 44, (c) 54, (d) 78 tours. cm^{-1} (échelle 500 μm).

Les observations MEB montrent également l'orientation initiale des nanofibres de lignine suivant l'axe de la fibre (Figure III-24-a). Les clichés de section transverse de fibre présentent des espaces vacants liés au tressage du mat (Figure III-24-b). Après stabilisation thermique sous air et carbonisation à 1000 $^{\circ}\text{C}$, le diamètre des tresses de nanofibres passe respectivement de 280 à 127 μm pour les tresses les moins aux plus torsadées (Tableau III-5).

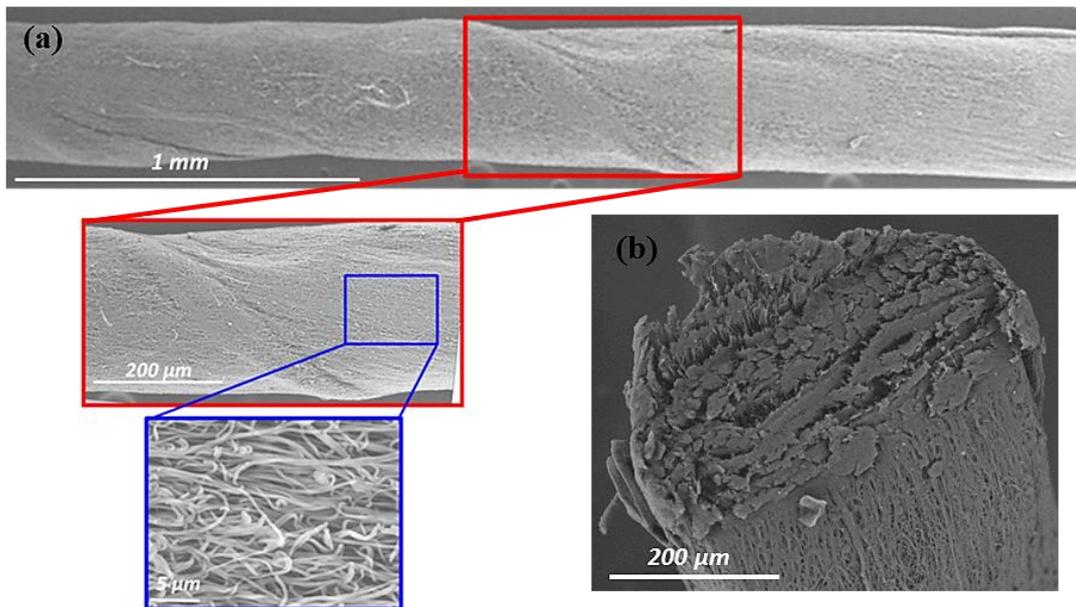


Figure III-24 : Images MEB (a) dans la longueur, (b) dans la section d'une tresse de nanofibres de lignine pour un niveau de tressage de 44 tours.cm⁻¹.

III.4.2 Propriétés mécaniques des tresses de nanofibres de carbone

Les propriétés mécaniques sous traction en fonction de l'état des tresses de nanofibres de lignine ont été réalisées (Figure III-25-a). Le module d'Young et la contrainte à la rupture augmentent de plus d'un ordre de grandeur entre les états précurseur et carbonisé (Tableau III-5). De manière générale, l'évolution des propriétés mécaniques des tresses de nanofibres de lignine en fonction de l'état du système est semblable à celle obtenue pour les mats de nanofibres de lignine non tressés. Cependant, les valeurs de module d'Young et de contrainte à la rupture sont supérieures pour les tresses. Cette différence est due à la compaction du système lors du tressage.

L'influence du tressage sur les propriétés mécaniques a été évaluée (Figure III-25-b). Le module d'Young ainsi que la contrainte à la rupture augmentent avec le niveau de tressage (Tableau III-5). Cette évolution est à la fois due à la diminution du diamètre des fibres et à la compaction supérieure des nanofibres de carbone avec l'augmentation du niveau de tressage. Ce dernier permet d'augmenter la cohésion entre les nanofibres et donc de densifier la fibre finale. Les meilleures propriétés mécaniques sont obtenues pour les nanofibres les plus tressées avec un module d'Young de 26 GPa et une contrainte à la rupture de 526,3 MPa. Des valeurs comparables sont habituellement obtenues pour des fibres de carbone ex-lignine conventionnelles^{20,21}. Les propriétés mécaniques des tresses de nanofibres de carbone ex-lignine ne sont pas suffisantes pour remplacer les fibres de carbone ex-PAN dans les composites. Cependant, elles sont largement suffisantes pour être manipulées et utilisées pour des applications électrochimiques par exemple (voir Paragraphe III.4.4).

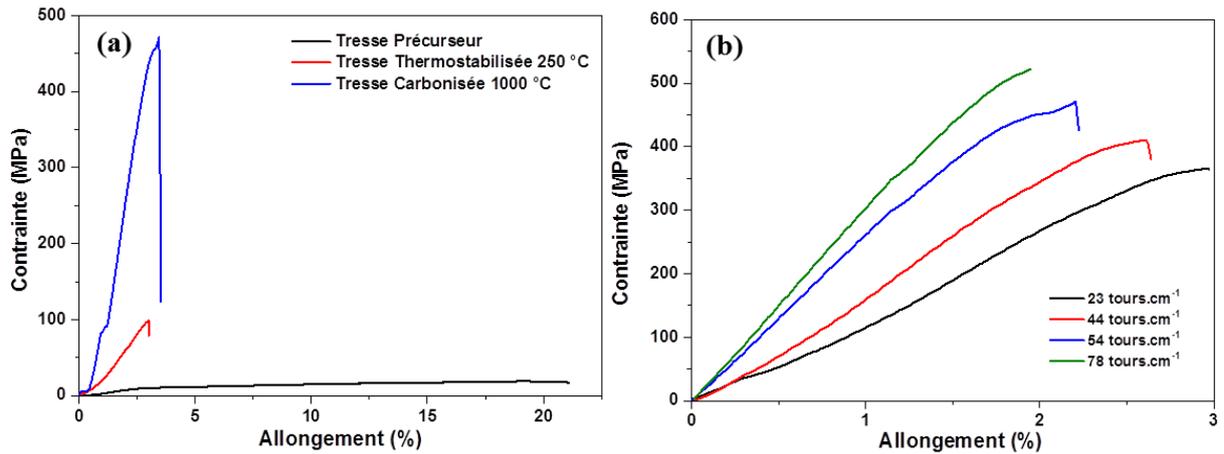


Figure III-25 : Propriétés mécaniques (a) en fonction de l'état précurseur, stabilisé et carbonisé à 1000 °C des nanofibres avec un niveau de tressage de 54 tours.cm⁻¹, (b) des tresses de nanofibres de carbone carbonisées en fonction du niveau de tressage.

Tableau III-5 : Résumé des propriétés mécaniques de tresses de nanofibres de lignine.

Tressage (tours.cm ⁻¹) Etat	Diamètre (µm)	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)
54 tours.cm ⁻¹ Précurseur	565 ± 6,1	3,5 ± 0,4	17	21
54 tours.cm ⁻¹ Stabilisé	483 ± 10,4	6,3 ± 1,1	98,4	3,4
23 tours.cm ⁻¹ Carbonisé	280 ± 5,8	14,4 ± 3,2	365,3	2,96
44 tours.cm ⁻¹ Carbonisé	226 ± 13,5	17,3 ± 2,03	410,1	2,61
54 tours.cm ⁻¹ Carbonisé	192 ± 7,1	18,7 ± 1,05	473,6	2,2
78 tours.cm ⁻¹ Carbonisé	127 ± 8,7	26 ± 1,41	526,3	1,94

III.4.3 Propriétés structurales des tresses de nanofibres de carbone

La microstructure des tresses de nanofibres de carbone ex-lignine recuite à 1000 °C a été caractérisée par DRX et spectroscopie Raman (Figure III-26). Ces caractérisations ont pu être comparées avec celles décrites dans le Paragraphe III.3.4 pour les mats de nanofibres de carbone. Pour les spectres de DRX, le pic (002) caractéristique du graphite est visible (Figure III-26-a). Tout comme pour les mats de nanofibres de carbone, ce pic (002) n'est pas centré sur $2\theta = 26^\circ$, attestant d'une microstructure relativement désordonnée. Cependant, l'allure du pic (002) évolue lorsque le niveau de tressage des fibres augmente, celui-ci devient plus étroit avec réduction de la largeur à mi-hauteur. Cet amincissement du pic de diffraction atteste tout de même d'une organisation supérieure de la microstructure pour le plus haut niveau de tressage. Les spectres Raman et l'évolution du rapport I_D/I_G montrent également une organisation supérieure de la microstructure pour les tresses de nanofibres de

carbone (Figure III-26-b). En comparaison avec le mat de nanofibres de carbone, le rapport I_D/I_G augmente lorsque les nanofibres sont tressées : 0,82 pour le mat à 1,2 pour les nanofibres les plus tressées. Cette évolution est en accord avec celle prédite par Ferrari et Robertson pour les systèmes de carbone amorphe (Paragraphe III.3.4)¹⁶. L'organisation supérieure des tresses par rapport au mat de nanofibres de carbone peut être reliée à la préparation des échantillons pour la carbonisation. Comme détaillé dans le Chapitre II.4.4, les tresses sont collées de chaque côté sur un cadre carbone pour éviter leurs rétractations. Ce cadre garde sous tension la fibre et permet d'augmenter l'organisation des plans (002) lors de la carbonisation.

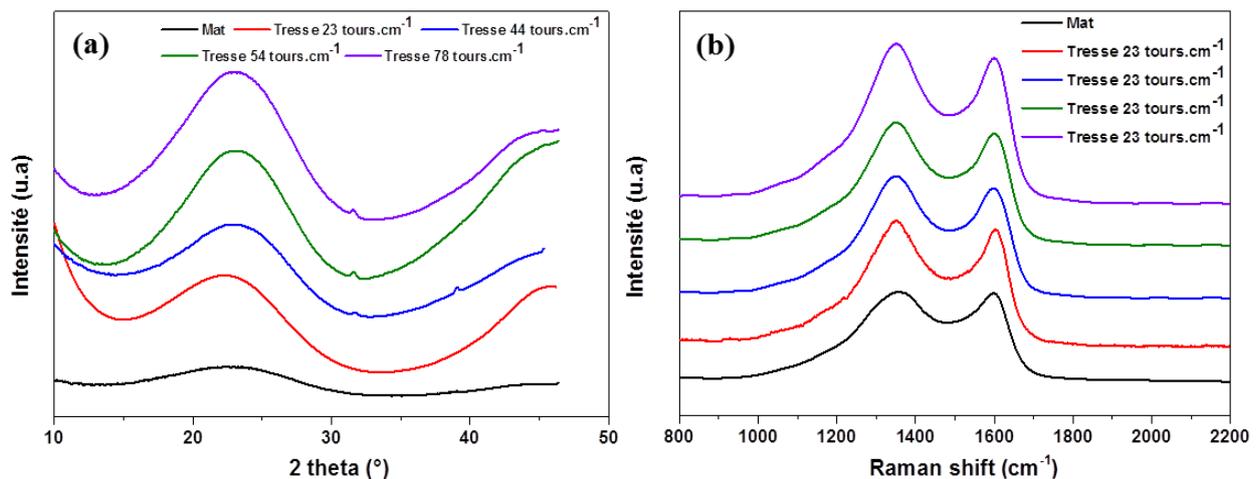


Figure III-26 : (a) Mesures DRX et (b) spectres Raman des tresses de nanofibres de carbone ex-lignine en fonction de leur niveau de tressage.

La conductivité électrique ainsi que la densité géométrique des tresses de nanofibres de carbone ex-lignine ont également été évaluées (Tableau III-6). L'effet du tressage est une nouvelle fois mis en évidence avec l'augmentation de la conductivité électrique et de la densité géométrique. La conductivité électrique est doublée entre le système le moins et le plus tressé, pour atteindre une vingtaine de $S.cm^{-1}$. Egalement, le pourcentage de porosité de chaque tresse a pu être estimé en comparant leurs densités géométriques avec la densité intrinsèque des nanofibres (Paragraphe III.3.4). Le pourcentage de porosité est réduit de moitié allant de 6,4 à 2,2 % lorsque le niveau de tressage des fibres augmente. Ainsi, l'augmentation de la conductivité électrique, la diminution du diamètre des tresses, et la diminution de la porosité lorsque le niveau de tressage augmente attestent d'une compaction du système.

III.4.4 Propriétés électrochimiques des tresses de nanofibres de carbone

L'effet du tressage sur la capacité électrochimique des tresses de nanofibres de carbone a été étudié par des mesures de voltamétrie cyclique (Figure III-27). Les cyclovoltammogrammes de tous les systèmes tressés présentent tous un courant capacitif avec l'absence d'événement pseudo-faradique. Cependant, ce courant capacitif diminue sensiblement avec le niveau de tressage des

nanofibres. Pour le système le plus tressé, la forme du CV suggère que le courant capacitif devient faible par rapport au courant résistif de l'électrode pour l'ensemble des vitesses de balayage utilisées (Figure III-27-d). Les capacités spécifiques de chacune des tresses de nanofibres de carbone ont été calculées à partir de l'évolution de la densité de courant en fonction des vitesses de balayages (Figure III-27-e). Les valeurs de capacités tendent à diminuer avec l'augmentation du niveau de tressage, et sont nettement plus basses que celles des mats de nanofibres de carbone (Tableau III-6). Cette tendance peut s'expliquer encore une fois par la compaction du matériau et la réduction de la porosité avec le taux de tressage (Tableau III-6).

Tableau III-6 : Résumé des propriétés électrochimiques et structurales des tresses de nanofibres de carbone en fonction de la morphologie des fibres et comparaison avec celles du mat de nanofibres de carbone recuit à 1000°C.

Morphologies	Diamètre (µm)	Conductivité Electrique (S.cm ⁻¹)	Capacité Spécifique (F.g ⁻¹)	Densité (g.cm ⁻³)	Porosité (%)
Mat		8,4	7,73	1,53	12,6
Tresse 23 tours.cm ⁻¹	280	11,6	0,33	1,638	6,4
Tresse 44 tours.cm ⁻¹	226	14,8	0,147	1,671	4,6
Tresse 54 tours.cm ⁻¹	192	16,73	0,12	1,69	3,5
Tresse 78 tours.cm ⁻¹	127	21,9	0,0252	1,713	2,2

Les valeurs de capacité électrochimiques sont relativement faibles par rapport à celles des fibres constituées de nanotubes de carbone ou de carbone activé²²⁻²⁴. Une grande capacité spécifique est recherchée en particulier pour les applications de supercondensateur. Les électrodes à base de tresses de nanofibres sont plus adaptées aux applications ne nécessitant pas de très grandes capacités, telles que les électrodes pour les biocapteurs ou les cellules biocombustibles pour lesquelles le courant faradique doit dominer sur le courant capacitif. Les microélectrodes à base de nanotubes de carbone présentent d'excellentes performances électrochimiques, mais posent encore des questions de toxicité potentielle pour l'implantation dans le corps à cause du petit diamètre des nanotubes. Le diamètre des tresses de nanofibre de carbone ex-lignine est beaucoup plus grand que celui des tresses de nanotubes de carbone, ce qui explique leurs faibles capacitances et leurs bonnes conductivités électriques. En outre, les valeurs de capacités spécifiques obtenues restent très supérieures à celles des fibres de carbone conventionnelles²⁵. Ainsi, ces tresses de nanofibres de carbone ex-lignine poreuses et non activées, en plus d'être produites à partir d'un précurseur biosourcé, peuvent trouver des applications en tant que microélectrodes pour des dispositifs de biocapteurs ou biocombustibles par exemple, tout en étant une bonne alternative à la fibre de carbone conventionnelle ou celle à base de nanotubes de carbone^{25,26}.

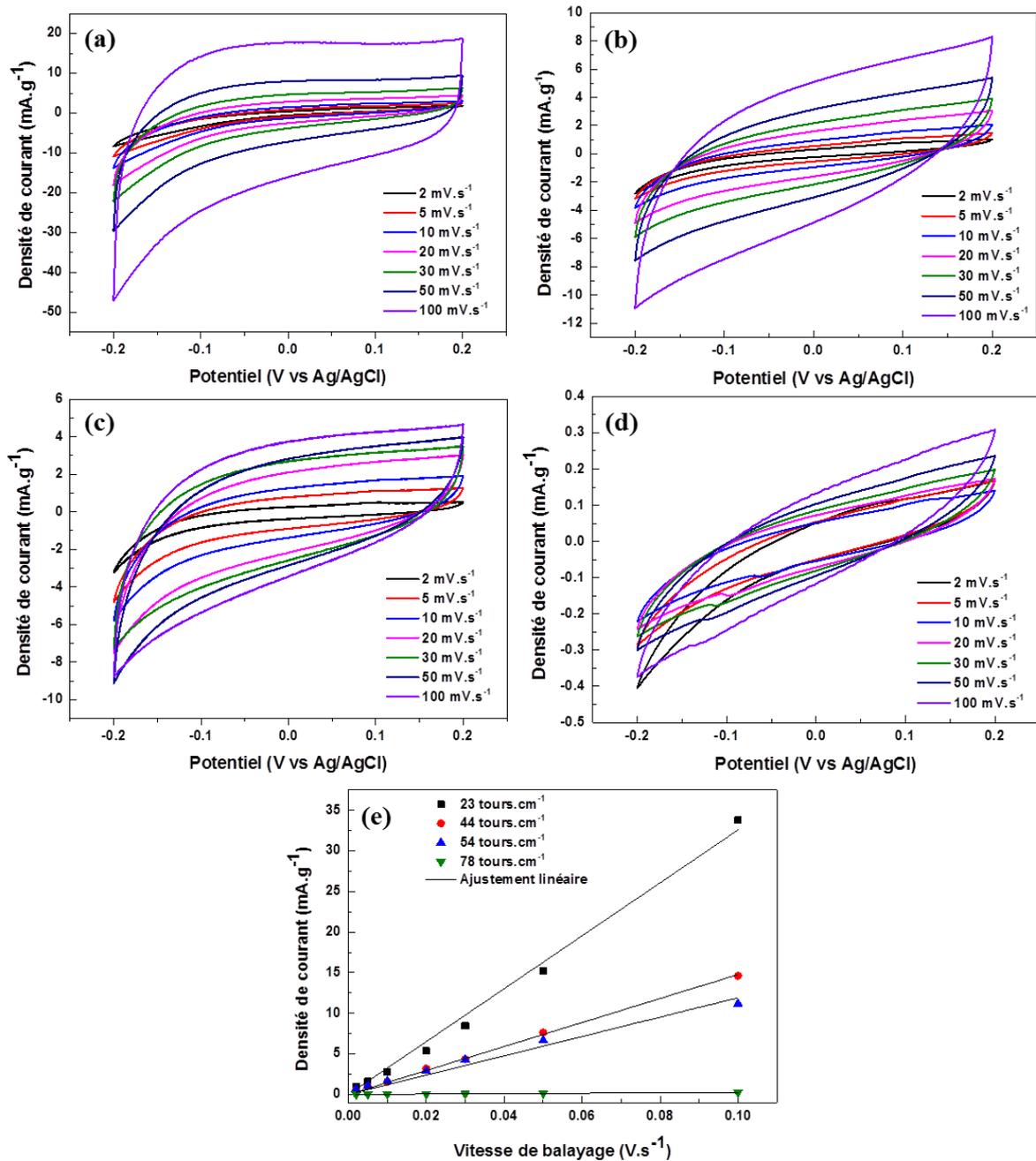


Figure III-27 : Voltamétrie cyclique des électrodes à base de nanofibres de carbone tressées : (a) 23, (b) 44, (c) 54 et (d) 78 tours.cm⁻¹ à différentes vitesses de balayage dans un électrolyte aqueux de NaCl 0,5M à température ambiante avec une gamme de potentiel de -0,2V + 0,2V. (e) Evolution de la densité de courant obtenue par voltamétrie cyclique en fonction de la vitesse de balayage pour chaque tresse, la capacité spécifique est obtenue à partir de l'ajustement linéaire des courbes.

III.5 Conclusion

Un nouveau système de formulation à base de lignine et de PVA en solution dans le DMSO a été étudié pour l'élaboration de nanofibres de carbone ex-lignine par électrofilage. Les systèmes précurseurs ont permis d'obtenir des mats de nanofibres ordonnées ou désorganisées, ainsi que des tresses de nanofibres. La relation entre système de formulation et la morphologie des nanofibres a été établie, permettant l'élaboration d'un diagramme de phase ternaire lignine/PVA/DMSO. Les propriétés thermiques et mécaniques des nanofibres ont été déterminées en fonction de la composition du système. Celles-ci ont montré que la lignine et le PVA présentent des interactions plutôt favorables avec une miscibilité partielle entre eux dans les nanofibres. Un cycle de carbonisation a été élaboré afin d'optimiser la quantité finale de résidu. Une étape de stabilisation sous air avant carbonisation est nécessaire pour accroître le rendement carbone. Les caractérisations structurales DRX, spectroscopie RAMAN, et conductivité électrique suggèrent la formation d'une microstructure faiblement organisée. Celle-ci tend à évoluer d'un carbone amorphe à une structure graphitique nanocristalline lorsque la température de carbonisation augmente. Les propriétés électrochimiques des systèmes ont montré une dépendance à la température de traitement thermique et à la morphologie des systèmes. La modification morphologique d'un mat pour une tresse de nanofibres de carbone entraîne une diminution importante de la capacité spécifique du matériau. La réduction de la surface active, et la densification du matériau explique cette variation. Le tressage des nanofibres permet de contrôler les propriétés des fibres de carbone. Les caractérisations des tresses carbonisées ont montré que leur rigidité et leur conductivité électrique augmentent avec le niveau de tressage tandis que la capacité électrochimique diminue. Ces matériaux carbonés biosourcés apparaissent comme des candidats prometteurs en tant que microélectrodes. Cette perspective reste à confirmer dans de futurs travaux.

REFERENCES

1. A.M. Lopez, L. Wallace, R.T. Dorr, M. Koff, E.M. Hersh, D.S. Alberts. Topical DMSO treatment for pegylated liposomal doxorubicin-induced palmar-plantar erythrodysesthesia. *Cancer Chemother. Pharmacol.* **44**, 303–306 (1999).
2. D. Gupta, M. Jassal, A.K. Agrawal. The electrospinning behavior of poly(vinyl alcohol) in DMSO–water binary solvent mixtures. *RSC Adv.* **6**, 102947–102955 (2016).
3. H. Fong, I. Chun, D.H. Reneker. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer.* **40**, 4585–4592 (1999).
4. I. Dallmeyer, F. Ko, J.F. Kadla. Correlation of elongational fluid properties to fiber diameter in electrospinning of softwood kraft lignin solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 2697–2705 (2014).
5. S. Aslanzadeh, B. Ahvazi, Y. Boluk, C. Ayranci. Morphologies of electrospun fibers of lignin in poly(ethylene oxide)/N,N-dimethylformamide. *J. Appl. Polym. Sci.* **133**, 1–10 (2016).
6. O.S. Yördem, M. Papila, Y.Z. Menciloglu. Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: An investigation by response surface methodology. *Mater. Des.* **29**, 34–44 (2008).
7. C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, J. Sheng. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. *Eur. Polym. J.* **41**, 423–432 (2005).
8. S. Kubo, J.F. Kadla. The formation of strong intermolecular interactions in immiscible blends of poly(vinyl alcohol) (PVA) and lignin. *Biomacromolecules* **4**, 561–567 (2003).
9. S.F. Fennessey, A. Pedicini, R.J. Farris. Mechanical Behavior of Nonwoven Electrospun Fabrics and Yarns. 300–318 (2009).
10. I. Brodin, E. Sjöholm, G. Gellerstedt. The behavior of kraft lignin during thermal treatment. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **87**, 70–77 (2010).
11. I. Brodin, M. Ernstsson, G. Gellerstedt, E. Sjöholm. Oxidative stabilisation of kraft lignin for carbon fibre production. *Holzforschung* **66**, 141–147 (2012).
12. Z. Zhou, K. Liu, C. Lai, L. Zhang, J. Li, H. Hou, D.H. Reneker, H. Fong. Graphitic carbon nanofibers developed from bundles of aligned electrospun polyacrylonitrile nanofibers containing phosphoric acid. *Polymer.* **51**, 2360–2367 (2010).
13. I. Dallmeyer, L.T. Lin, Y. Li, F. Ko, J.F. Kadla. Preparation and characterization of interconnected, Kraft lignin-based carbon fibrous materials by electrospinning. *Macromol. Mater. Eng.* **299**, 540–551 (2014).
14. L. Deng, R.J. Young, I.A. Kinloch, Y. Zhu, S.J. Eichhorn. Carbon nanofibres produced from electrospun cellulose nanofibres. *Carbon.* **58**, 66–75 (2013).
15. C. Kim, S.H. Park, J.I. Cho, D.Y. Lee, T.J. Park, W.J. Lee, K.S. Yang. Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning. *J. Raman Spectrosc.* **35**, 928–933 (2004).
16. A.C. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61**, 95–107 (2000).

17. E. Frackowiak. Carbon materials for supercapacitor application. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1774–1785 (2007).
18. C. Lai, Z. Zhou, L. Zhang, X. Wang, Q. Zhou, Y. Zhao, Y. Wang, X.F. Wu, Z. Zhu, H. Fong. Free-standing and mechanically flexible mats consisting of electrospun carbon nanofibers made from a natural product of alkali lignin as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors. *J. Power Sources* **247**, 134–141 (2014).
19. S. Hu, S. Zhang, N. Pan, Y.L. Hsieh. High energy density supercapacitors from lignin derived submicron activated carbon fibers in aqueous electrolytes. *J. Power Sources* **270**, 106–112 (2014).
20. M. Zhang, A.A. Ogale. Carbon fibers from dry-spinning of acetylated softwood kraft lignin. *Carbon*. **69**, 626–629 (2013).
21. J. Jia, J. Zhao, G. Xu, J. Di, Z. Yong, Y. Tao, C. Fang, Z. Zhang, X. Zhang, L. Zheng, Q. Li. A comparison of the mechanical properties of fibers spun from different carbon nanotubes. *Carbon*. **49**, 1333–1339 (2011).
22. X. Chen, L. Qiu, J. Ren, G. Guan, H. Lin, Z. Zhang, P. Chen, Y. Wang, H. Peng. Novel Electric Double-Layer Capacitor with a Coaxial Fiber Structure. *Adv. Mater.* **25**, 6436–6441 (2013).
23. J. Ren, L. Li, C. Chen, X. Chen, Z. Cai, L. Qiu, Y. Wang, X. Zhu, H. Peng. Twisting Carbon Nanotube Fibers for Both Wire-Shaped. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 1155–1159 (2013).
24. L. Viry, C. Mercader, P. Miaudet, C. Zakri, A. Derré, A. Kuhn, M. Maugeya, P. Poulin. Nanotube fibers for electromechanical and shape memory actuators. *J. Mater. Chem.* **20**, 3487–3495 (2010).
25. F. Gao, L. Viry, M. Maugey, P. Poulin, N. Mano. Engineering hybrid nanotube wires for high-power biofuel cells. *Nat. Commun.* 1–7 (2010).
26. C.M. Mateo, A.S. Michardière, S. Gounel, I. Ly, J. Rouhana, P. Poulin, N. Mano. Wet-Spun Bioelectronic Fibers of Imbricated Enzymes and Carbon Nanotubes for Efficient Microelectrodes. **2**, 1908–1912 (2015).

CHAPITRE IV :

Elaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de lignine et d'oxyde de graphène

CHAPITRE IV : Elaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de lignine et d'oxyde de graphène

Ce chapitre présente une voie d'amélioration chimique des nanofibres de lignine avec l'ajout d'oxyde de graphène (GO) dans leur formulation.

IV.1	<u>Formulation des solutions de filage</u>	132
IV.1.1	<u>Solubilité du GO dans le DMSO</u>	132
IV.1.2	<u>Diagramme de phase des mélanges lignine/GO/PVA/DMSO</u>	133
IV.1.3	<u>Propriétés rhéologiques</u>	136
IV.2	<u>Elaboration des nanofibres polymères nanocomposites</u>	137
IV.2.1	<u>Relation entre formulation et morphologie des nanofibres</u>	137
IV.2.2	<u>Miscibilité des composants solides</u>	139
IV.2.3	<u>Propriétés des nanofibres polymères nanocomposites</u>	140
IV.3	<u>Elaboration de mats de nanofibres de carbone ex-lignine-GO</u>	143
IV.3.1	<u>Morphologie des nanofibres de carbone</u>	143
IV.3.2	<u>Propriétés structurales</u>	145
IV.3.3	<u>Propriétés mécaniques</u>	147
IV.3.4	<u>Propriétés électrochimiques</u>	148
IV.4	<u>Conclusion</u>	150
	Références	151

IV.1 Formulation des solutions de filage

IV.1.1 Solubilité du GO dans le DMSO

Les solutions de GO préparées à différentes concentrations dans le DMSO (voir Chapitre II.2.2) sont caractérisées par microscopie optique pour observer les phases cristal liquide (Figure IV-1). Les phases formées par le GO sont principalement dépendantes de sa concentration en solution^{1,2}. Comme mentionné dans le Chapitre I.3.1, il est possible d'observer trois états : isotropique, biphasique et nématique. Le comportement isotrope est visible pour les solutions de GO de faible concentration entre 0,4 et 0,8 % en masse. Les images de microscopie optique en lumière polarisée apparaissent totalement noires, liées au blocage de la lumière par les polariseurs croisés (Figure IV-1-a). Il est tout de même possible d'observer quelques domaines brillants correspondant à des agrégats de GO. A concentration supérieure, les solutions de GO dans le DMSO deviennent biphasiques avec coexistence de phases isotropique et nématique. Le comportement biphasique du GO dans le DMSO se distingue par la présence de zones biréfringentes et de zones noires lors de l'observation en lumière polarisée (Figure IV-1-b). Ce domaine biphasique est visible pour une gamme de concentration de 0,8 à 1,2 % en masse de GO dans le DMSO. La grande largeur du domaine biphasique peut s'expliquer par la polydispersité relativement élevée des feuillets de GO². Les nanoplaquettes de GO de plus grandes tailles ont tendance à former des phases nématiques à des concentrations plus faibles par rapport à celles de plus petites tailles. Enfin, aux plus hautes concentrations, la phase nématique apparaît avec une texturation uniforme et organisée correspondant à l'orientation des nanoplaquettes de GO (Figure IV-1-c).

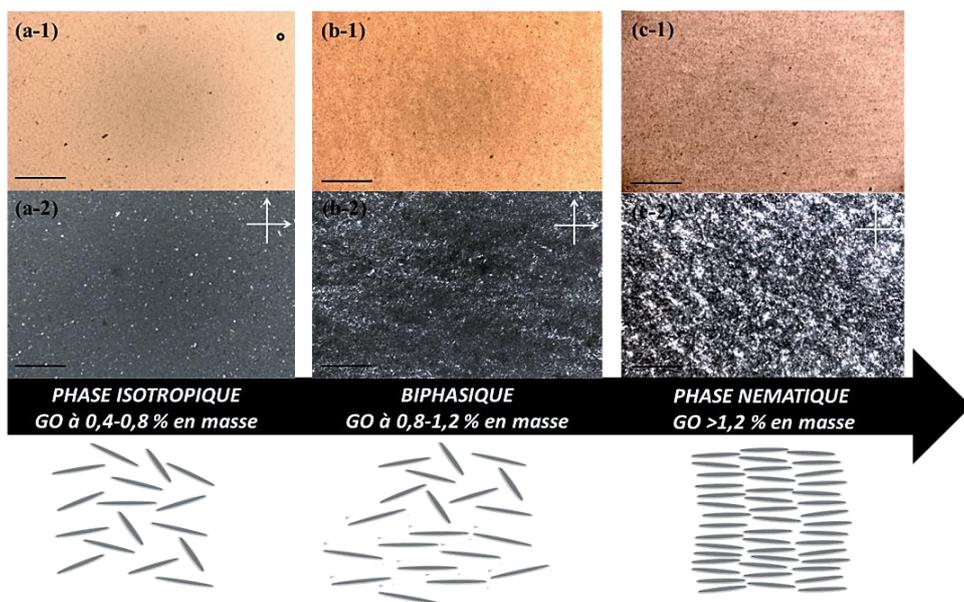


Figure IV-1 : Représentation schématique des phases cristal liquide définies par la concentration de GO en solution dans le DMSO, observées par microscopie optique en lumière non polarisée (1) et entre polariseur et analyseur croisés (2) pour des solutions de concentration (a) 0,5 (b) 1 et (c) 1,6 % en masse de GO (échelle 200 μm).

IV.1.2 Diagrammes de phase des mélanges lignine/GO/PVA/DMSO

Les solutions de lignine/GO seront préalablement étudiées avant l'ajout du PVA.

- **Solutions de lignine/GO dans le DMSO**

Comme pour le GO seul dans le DMSO, les caractérisations par microscopie optique ont permis d'observer trois états : isotrope (I), diphasique (D) et nématique (N). Ils sont reportés sur le diagramme de phase ternaire lignine Indulin AT/GO/DMSO (Figure IV-2-a). Le domaine biphasique est visible sur une gamme de concentration en GO plus large (0,6 à 1,6 % en masse) que pour le GO pur. Ce large domaine biphasique peut être relié à la polydispersité élevée des feuillets de GO, ainsi qu'à l'interaction entre la lignine et le GO en solution. Cette interaction a déjà été étudiée par Föllmer *et al.*^{3,4}. Il a été montré que la lignine et le GO en solution dans le DMSO ne présentent pas d'interaction particulière entre eux. Ainsi le large domaine biphasique est uniquement lié à la polydispersité élevée des feuillets de GO. Le contrôle de la taille des feuillets est impossible dans notre étude. En effet, les étapes successives de sonication pour la préparation des mélanges (voir Chapitre II.2.2) modifient la dimension des feuillets. L'observation des transitions de phases cristal liquide par microscopie optique en lumière entre polariseur et analyseur croisés possède une incertitude élevée. Il est donc difficile de définir les valeurs exactes de concentrations qui délimitent le domaine biphasique.

L'homogénéité des dispersions observées par microscopie optique (Figure IV-2-b-e) montre que la lignine Indulin AT et le GO sont potentiellement compatibles pour l'élaboration de matériaux nanocomposites. Cependant, l'électrofilage de solutions composées uniquement de lignine et de GO ne permet pas la formation de nanofibres (même cas de figure que la lignine seule). L'élaboration de nanofibres nécessite l'insertion d'un viscosifiant dans la formulation⁵. Comme pour les nanofibres de lignine, l'agent viscosifiant sera le PVA.

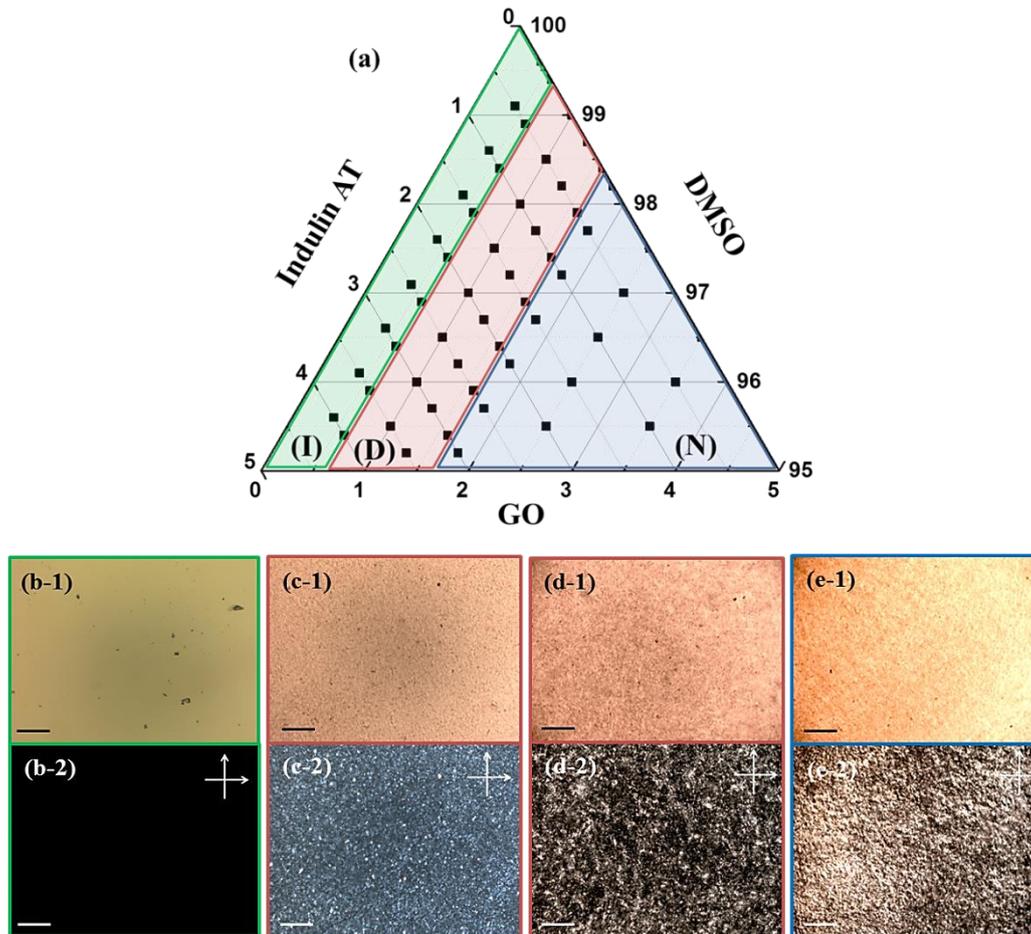


Figure IV-2 : (a) Diagramme de phase ternaire cristal liquide lignine Indulin AT/GO/DMSO où les états isotrope (I), diphasique (D) et nématique (N) sont représentés respectivement en vert, rouge et bleu. Observation par microscopie optique en lumière non polarisée (1) et entre polariseur et analyseur croisés (2) pour des solutions de concentration (b) 0,4 (c) 0,6 (d) 1,2 et (e) 2,5 % en masse de GO (échelle 200 μm).

- **Dispersions de lignine/GO/PVA dans le DMSO**

L'influence du PVA sur les transitions de phase cristal liquide de GO a été évaluée par la réalisation du diagramme de phase Indulin AT+DMSO/PVA/GO (Figure IV-3-a). Il a été montré précédemment que l'addition de lignine dans les solutions de GO n'avait que très peu d'influence sur les transitions de phases cristal liquide. Pour faciliter l'étude et la représentation, la fraction relative de DMSO et de lignine est gardée constante. On suppose que la lignine reste répartie dans le DMSO à cette fraction quelle que soit la phase formée. Cette hypothèse revient à considérer le mélange Indulin AT+DMSO comme un seul composé permettant de s'intéresser au diagramme de phase pseudo-ternaire Indulin AT+DMSO/PVA/GO. A partir des observations de microscopie optique, il est possible de définir trois états isotrope (I), diphasique (D) et nématique (N) en fonction de la concentration de GO (Figure IV-3-b-e). La transition entre les phases isotrope et nématique dépend légèrement de la concentration en PVA. Le domaine diphasique s'élargit légèrement avec l'augmentation de la concentration en PVA et l'apparition de la phase nématique est décalée vers les

CHAPITRE IV : Elaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de lignine et d'oxyde de graphène

basses concentrations en GO (Figure IV-3-b-e-4). Ce comportement peut s'expliquer par l'influence d'interactions attractives entre les particules de GO générées par le PVA⁶. Ces interactions restent cependant suffisamment faibles pour ne pas générer la formation d'agrégats compacts. La nature exacte de ces interactions n'est pas connue, mais il pourrait s'agir de liaisons hydrogène. En effet, les études de Xue *et al.* et de Tan *et al.* ont montré que le PVA et le GO en solution présentent des interactions hydrogène entre eux^{7,8}.

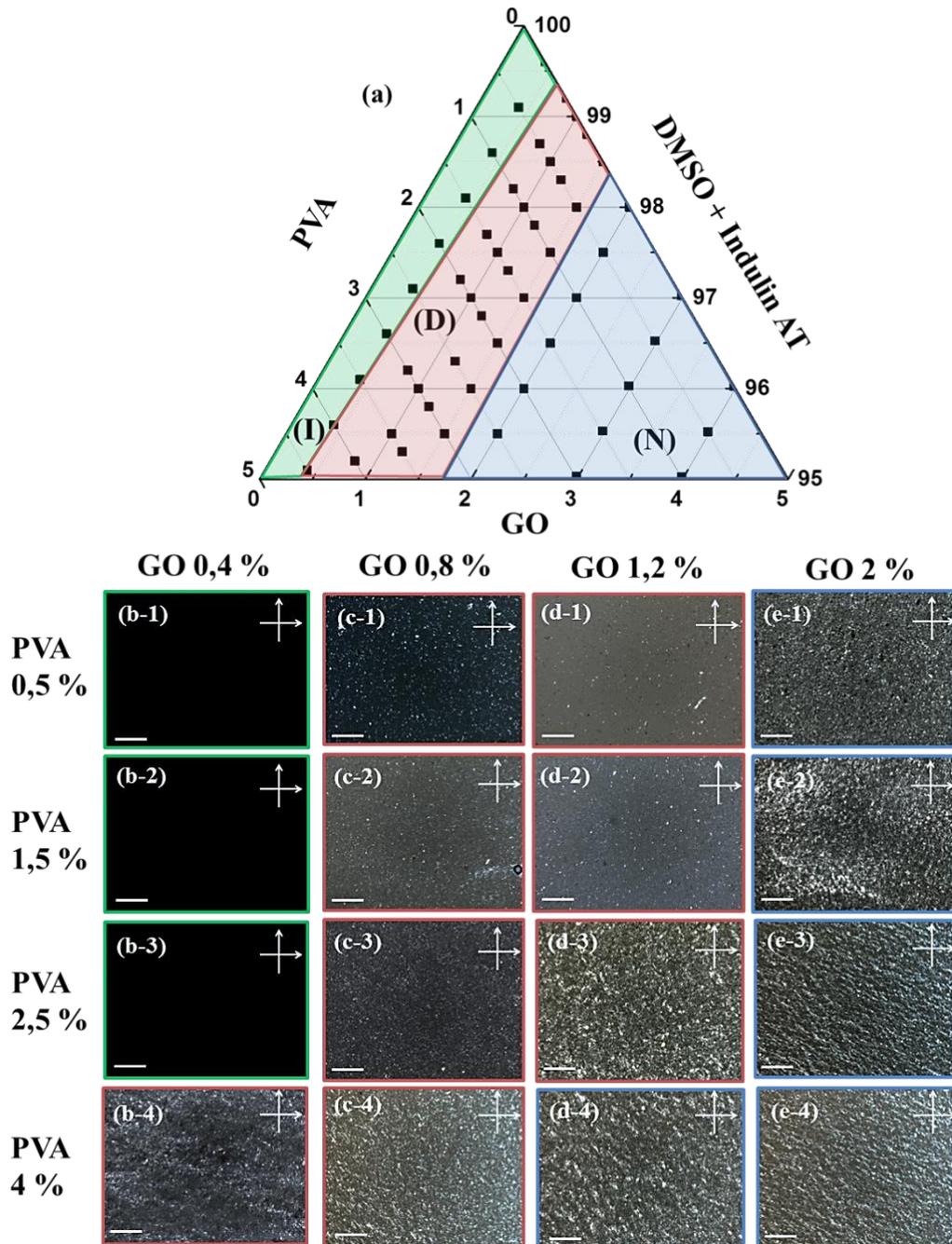


Figure IV-3 : (a) Diagramme de phase pseudo-ternaire lignine Indulin AT+DMSO/PVA/GO où les états isotrope (I), diphasique (D) et nématique (N) sont représentés respectivement en vert, rouge et bleu. Image de microscopie optique en lumière polarisée en fonction de la concentration en GO (b) 0,4 , (c) 0,8 , (d) 1,2, (e) 2 % en masse et de la concentration en PVA (1) 0,5, (2) 1,5 , (3) 2,5 , (4) 4 % en masse (échelle 200 μm).

CHAPITRE IV : Elaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de lignine et d'oxyde de graphène

Trois systèmes de formulation seront préférentiellement étudiés avec pour chacun une concentration en PVA fixé à 9 % en masse pour assurer la formation de nanofibres (voir diagramme de phase Chapitre III.2.1) et une concentration en GO allant de 1 à 3 % en masse (voir Chapitre II.2.2).

IV.1.3 Propriétés rhéologiques

La diminution de la viscosité lors du cisaillement montre le comportement non-Newtonien des dispersions d'Indulin AT-PVA-GO et GO-PVA (Figure IV-4). Le même comportement a pu être observé pour les dispersions d'Indulin AT-PVA (voir Chapitre III.1.3). Cependant, l'ajout de GO dans les dispersions augmente la viscosité d'un ordre de grandeur par rapport aux dispersions sans GO. Ces propriétés dépendent des transitions de phases et de l'alignement des feuillets de GO lors du cisaillement⁹. La viscosité chute rapidement dès l'augmentation du taux de cisaillement. Cette chute est d'autant plus marquée lorsque la concentration en GO est élevée. Ce comportement rhéofluidifiant est lié à l'alignement des domaines nématiques au fur et à mesure que le cisaillement augmente¹⁰. Pour les plus hauts taux de cisaillement, la viscosité tend à devenir constante, traduisant un système cristallin liquide complètement orienté dans le sens du cisaillement.

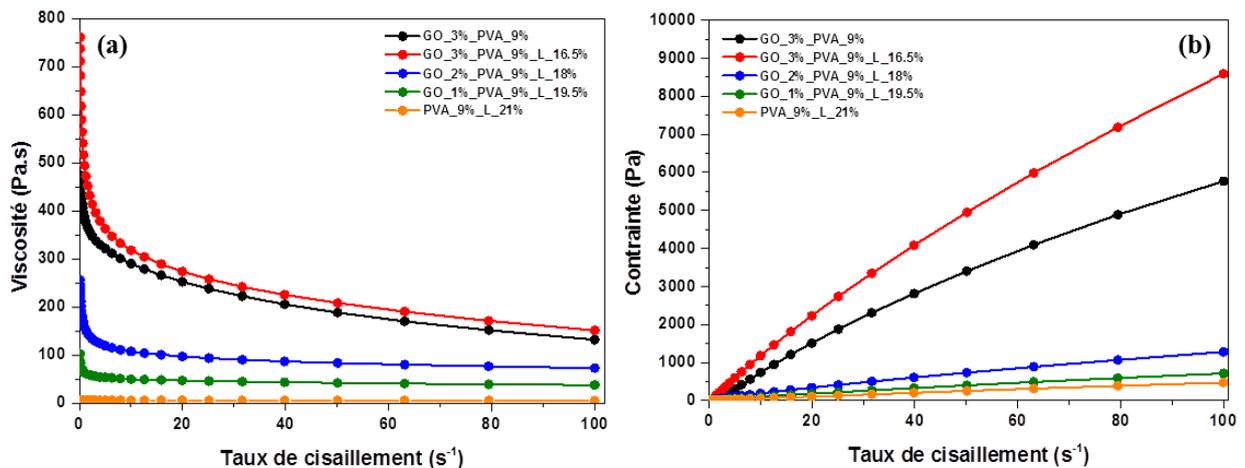


Figure IV-4 : Comportement rhéologique sous cisaillement de (a) la viscosité, (b) la contrainte pour différentes dispersions d'Indulin AT-PVA-GO et de PVA-GO.

Le cisaillement appliqué dans l'aiguille lors de l'injection est suffisant pour réduire la viscosité des dispersions et assurer l'électrofilage pour l'élaboration de nanofibres polymères nanocomposites (voir Paragraphe IV.2).

CHAPITRE IV : Elaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de lignine et d'oxyde de graphène

IV.2 Elaboration des nanofibres polymères nanocomposites

IV.2.1 Relation entre formulation et morphologie des nanofibres

L'électrofilage des formulations à base d'Indulin AT-PVA-GO (préparation Chapitre II.2.2) a permis d'élaborer des mats de nanofibres polymères nanocomposites (Figure IV-5-a). L'observation MEB de ces mats montre la morphologie uniforme des nanofibres (Figure IV-5-b-e). Cette uniformité est liée à l'utilisation du PVA comme plastifiant, tout comme pour les nanofibres d'Indulin AT-PVA (Chapitre II.2.1). L'ajout de GO dans les dispersions modifie le diamètre moyen des nanofibres précurseurs. Le diamètre moyen des nanofibres varie de 0,78, 1,08 et 1,23 μm pour une quantité respective en GO de 1, 2 et 3 % en masse. Comme pour le système Indulin AT-PVA, l'augmentation du diamètre peut être reliée à la hausse de la viscosité des dispersions (Tableau IV-1). La viscosité va également influencer la distribution des diamètres des nanofibres. Cette dispersité tend à diminuer avec l'augmentation du diamètre moyen et donc de la quantité de GO dans les fibres. Egalement, les diamètres des nanofibres polymères nanocomposites avec lignine (Figure IV-5-d) et sans lignine (Figure IV-5-e) sont très proches. Ceci montre la faible influence de la lignine sur les diamètres de nanofibres.

Tableau IV-1 : Résumé des propriétés rhéologiques des mélanges et propriétés morphologiques des nanofibres polymères nanocomposites en fonction de la formulation d'Indulin AT-PVA-GO dans le DMSO.

Formulation			Fibres électrofilées	
Concentration (% massique)	Ratio IndulinAT:PVA:GO	Viscosité (Pa.s) à 10 s ⁻¹	Morphologie	Diamètre moyen (μm)
30 %	70 : 30 : 0	13,8	Fibres uniformes	0,41
29,5 %	66 : 30,5 : 3,5	49,24	Fibres uniformes	0,77
29 %	62 : 31 : 7	106,9	Fibres uniformes	1,07
28,5 %	58 : 31,5 : 10,5	289,8	Fibres uniformes	1,23
12 %	0 : 75 : 25	317,3	Fibres uniformes	1,17

CHAPITRE IV : Elaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de lignine et d'oxyde de graphène

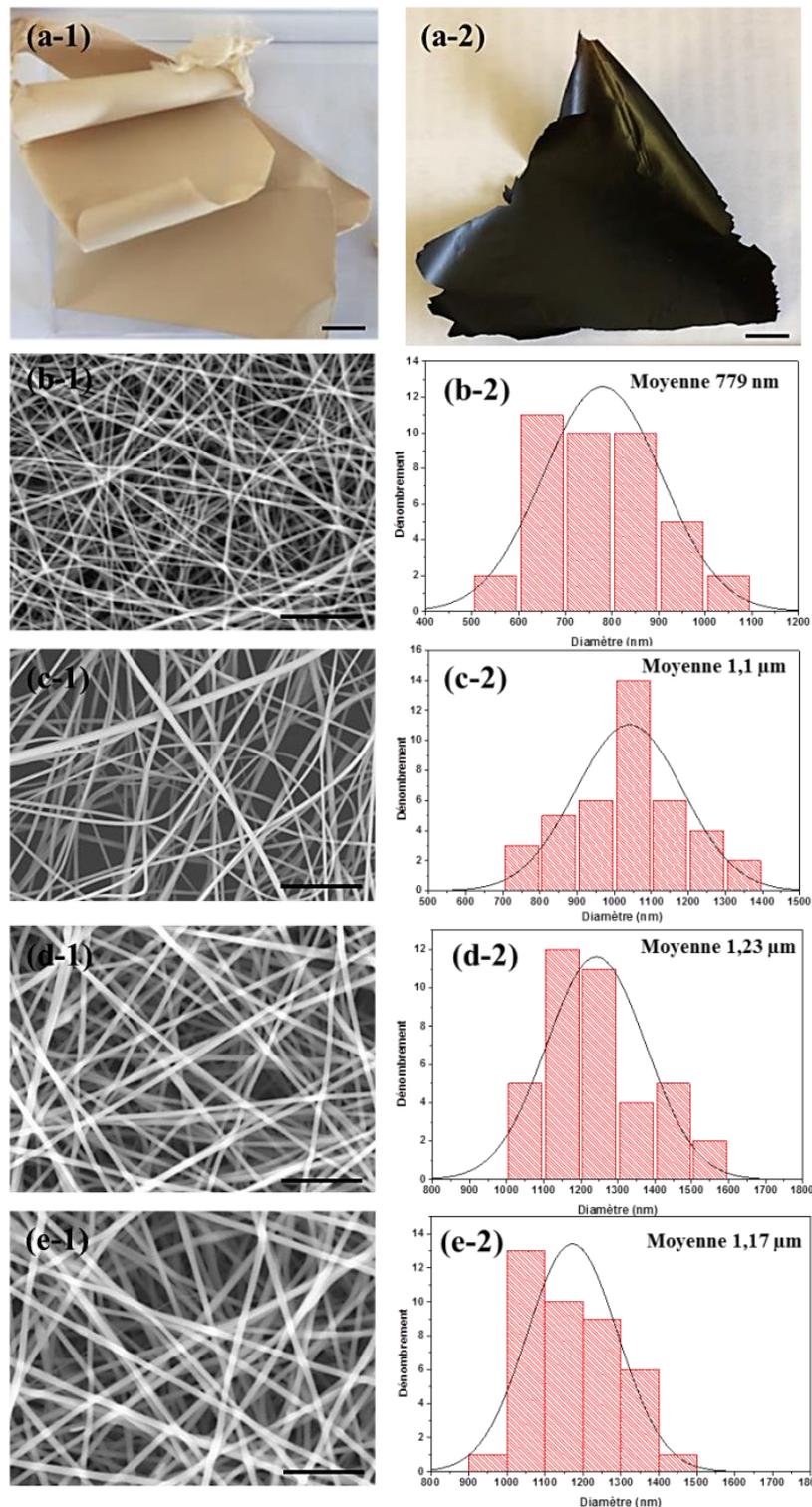


Figure IV-5 : Photographies des mats de nanofibres à base (a-1) d'Indulin AT-PVA, (a-2) d'Indulin AT-PVA-GO (échelle 2cm). Clichés MEB (échelle 10 µm) et distribution des diamètres des nanofibres pour les systèmes de nanofibres polymères nanocomposites d'Indulin AT-PVA-GO avec (b) 3,5 %, (c) 7 %, (d) 10,5 % de GO en masse et (e) nanofibres nanocomposites PVA-GO.

IV.2.2 Miscibilité des composants solides

Les interactions entre la lignine, le PVA et le GO dans les nanofibres polymères nanocomposites ont été étudiées par DSC (Figure IV-6). Il a été établi dans le Chapitre III.2.3 que la lignine et le PVA possèdent une miscibilité partielle. Pour les systèmes nanocomposites lignine-PVA-GO et PVA-GO il est relativement difficile d'observer la transition vitreuse du PVA et de la lignine, en accord avec la miscibilité partielle de ces composés. Seules quelques inflexions entre 50 et 150 °C sont visibles et peuvent être attribuées à la transition vitreuse des zones amorphes de lignine-PVA.

Pour chacun des thermogrammes, un pic de fusion entre 150 et 200 °C est nettement visible. Ce pic correspond à la fusion du PVA, qui est suivi d'une recristallisation entre 75 et 125°C lors du refroidissement. Ce pic de fusion du PVA diffère suivant la composition des systèmes nanocomposites. Pour des nanofibres composées uniquement de PVA et de GO (courbe rouge), le pic de fusion est quasiment identique à celui du PVA seul (voir Chapitre III.2.3). L'addition de GO dans le système de nanofibre Indulin AT-PVA influence la cristallinité du mélange. En effet, plus la quantité de GO augmente plus les pics de fusion et de recristallisation sont marqués. De ce fait, la cristallinité des systèmes nanocomposites augmente avec l'ajout de GO. Cette tendance a déjà été observée pour des films nanocomposites de PVA-GO et peut être reliée à l'immobilisation des chaînes de PVA par les interactions hydrogène avec les feuillets de GO^{11,12}. La cristallinité des nanofibres d'Indulin AT-PVA-GO apparaît tout de même inférieure à celle des nanofibres PVA-GO. Par ailleurs, la température de fusion est décalée avec l'ajout de GO. Cet effet pourrait s'expliquer par un effet dit de dilution lors de l'ajout de GO dans le PVA^{13,14}. Le GO reste confiné dans la phase amorphe mais avec une bonne affinité qui permet sa miscibilité dans le polymère.

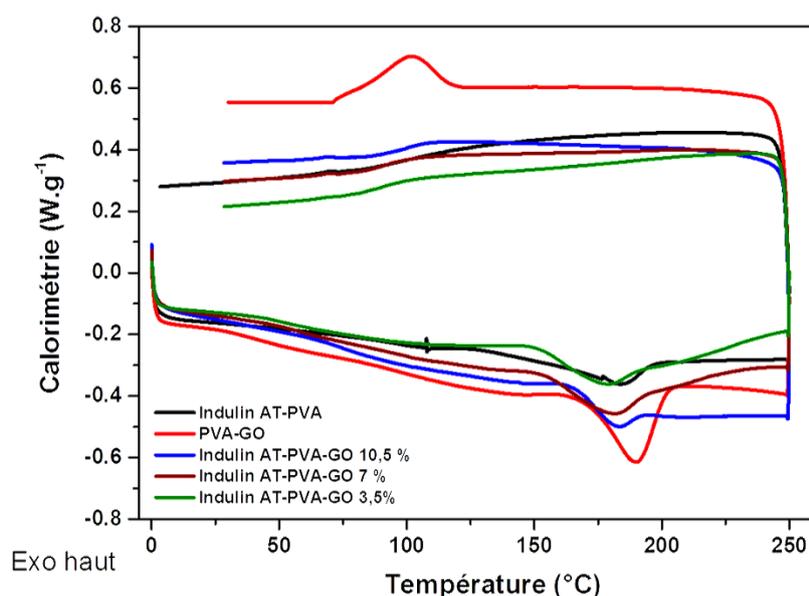


Figure IV-6 : Analyses DSC des systèmes de nanofibres polymères nanocomposites obtenus par électrofilage de dispersion d'Indulin AT-PVA-GO avec 3,5 , 7 et 10,5 % en masse de GO.

CHAPITRE IV : Elaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de lignine et d'oxyde de graphène

IV.2.3 Propriétés des nanofibres polymères nanocomposites

- **Propriétés thermiques**

La dégradation thermique des mats de nanofibres nanocomposites à base de lignine Indulin AT-PVA-GO et de PVA-GO a été étudiée par ATG et comparée à celle du mat de nanofibres d'Indulin AT-PVA (Figure IV-7-a). Le programme thermique de mesure ATG reste identique à celui détaillé dans la partie II.5.1 avec une étape de traitement sous air jusqu'à 250 °C puis une carbonisation sous atmosphère inerte jusqu'à 1000 °C. La présence de GO à 25 % en masse dans les nanofibres de PVA accroît considérablement le rendement carbone (Figure IV-7-b). Celui-ci est trente fois supérieur à celui du PVA seul et est supérieur au rendement carbone théorique (environ 25%). L'augmentation de la stabilité thermique de système nanocomposite via l'ajout de GO a déjà été observée pour des systèmes nanocomposites GO-PVA, et a été attribuée aux interactions fortes entre les groupements oxygénés du GO et du PVA^{8,11}. La présence de GO dans les nanofibres d'Indulin AT-PVA augmente également le pourcentage de résidu d'environ 4% entre le système sans GO et le système avec 10,5 % de GO (Figure IV-7-b). De plus, les rendements carbone obtenus sont relativement proche de ceux de la lignine et du GO pris séparément (43 et 41 % respectivement). Les interactions favorables entre le GO et la lignine et/ou le GO et le mélange lignine-PVA observées par DSC peuvent être à l'origine de l'augmentation du rendement carbone^{12,15}. De manière générale, l'ajout de GO dans les nanofibres précurseurs Indulin AT-PVA présente un effet bénéfique pour la stabilité thermique des nanofibres précurseurs et pour l'élaboration de nanofibres de carbone ex-lignine-GO.

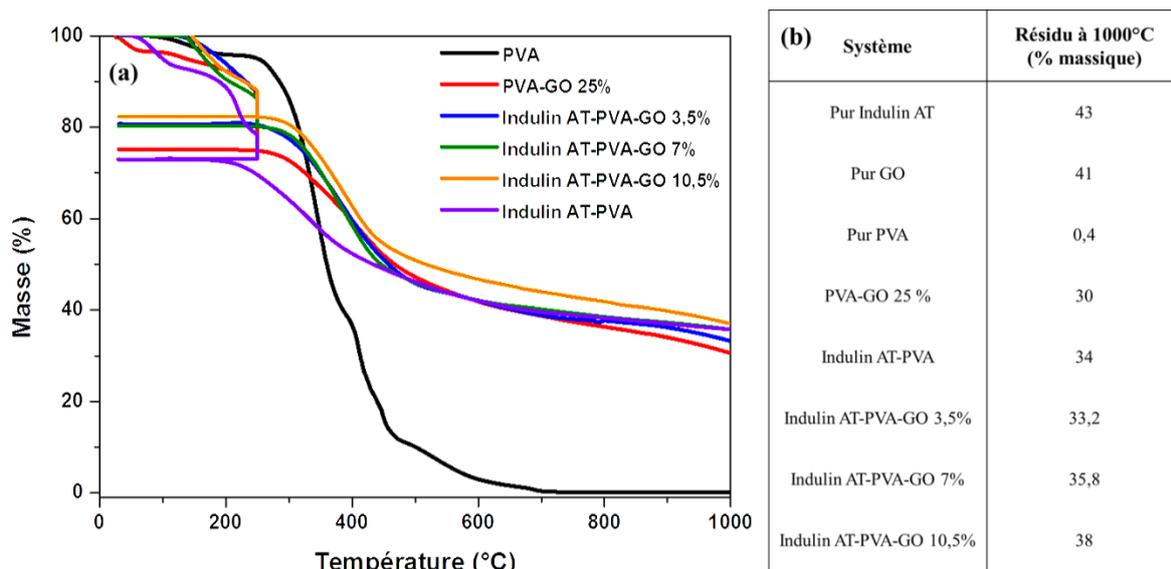


Figure IV-7 : (a) Analyses ATG des systèmes de nanofibres polymères nanocomposites : d'Indulin AT-PVA-GO avec 3,5, 7 et 10 % de GO en masse, de PVA-GO avec 25 % de GO. (b) Tableau récapitulatif du rendement carbone en pourcentage massique après recuit à 1000 °C.

• Propriétés structurales

Les propriétés structurales des systèmes de nanofibres nanocomposites Indulin AT-PVA-GO et PVA-GO ont été étudiées par DRX et comparées aux diffractogrammes du PVA et du GO seuls (Figure IV-8). Pour les nanofibres de PVA, un pic de diffraction apparaît à $2\theta = 19,5^\circ$ (courbe noire). Pour le GO seul, un pic de diffraction nettement marqué apparaît à $2\theta = 10,9^\circ$ (courbe violette), correspondant à la distance $d_{(002)} = 0,81$ nm entre deux feuillets de GO. La présence de lignine dans les nanofibres de PVA réduit la cristallinité du PVA avec la présence d'un pic relativement large pour $2\theta = 15-25^\circ$ (courbe bleue). Cette amorphisation du système via l'ajout de lignine a déjà été observé dans la Chapitre III.2.3. Le diffractogramme des nanofibres nanocomposites de PVA-GO ne présente qu'un seul pic de diffraction à $2\theta = 19,5^\circ$ correspondant à celui du PVA. L'absence du pic de diffraction du GO montre son exfoliation complète avec la disparition de sa structure régulière et périodique en feuillet, donnant lieu à des feuillets individuels de GO dans la matrice de PVA¹². Egalement, l'ajout croissant de GO dans les nanofibres précurseurs d'Indulin AT-PVA accentue le pic de diffraction du PVA à $2\theta = 19,5^\circ$. L'ajout de GO tend à accroître l'organisation et la cristallinité du système Indulin AT-PVA. Ce comportement peut être attribué aux interactions hydrogène attractives entre le GO et le PVA⁷. Tout comme le système PVA-GO, l'absence du pic de diffraction du GO montre la bonne dispersion des feuillets de GO dans la matrice d'Indulin AT-PVA. De plus, la hausse de la cristallinité avec l'ajout de GO dans les nanofibres peut être reliée aux mesures de DSC du Paragraphe IV.2.2.

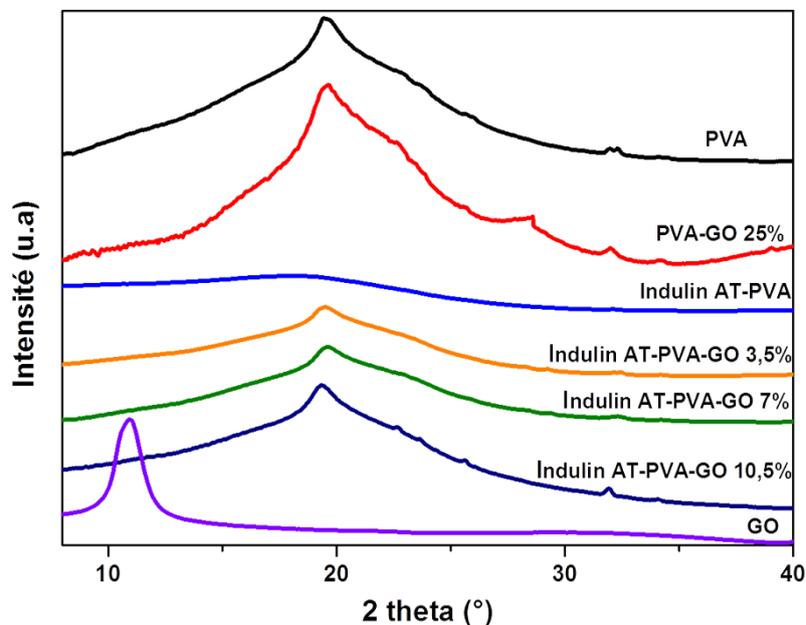


Figure IV-8 : Mesures DRX pour les mats de nanofibres polymères nanocomposites d'Indulin AT-PVA-GO, et de PVA-GO.

CHAPITRE IV : Elaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de lignine et d'oxyde de graphène

• Propriétés mécaniques

Les tests de traction ont permis de montrer l'influence de l'ajout du GO sur les propriétés mécaniques des mats de nanofibres polymères nanocomposites GO-PVA et Indulin AT-PVA-GO (Figure IV-9-a). L'ajout de GO dans les nanofibres de PVA tend à augmenter la contrainte à la rupture ainsi que le module d'Young, et à diminuer l'allongement maximal du mat (Tableau IV-2). Egalement, la tenue mécanique des mats de nanofibres nanocomposites évolue avec la quantité de GO. L'addition de GO dans les nanofibres d'Indulin AT-PVA augmente le module de 1,32 GPa à 4,78 GPa et la contrainte à la rupture de 9,8 MPa à 46,4 MPa avec l'ajout respectif de 3,5 à 10,5 % en masse de GO (Figure IV-9-b). L'augmentation des ces propriétés mécaniques peut être reliée à la bonne adhérence interfaciale entre le GO et le PVA, et à la bonne dispersion des feuillets de GO dans la matrice de PVA. Ces deux phénomènes sont la conséquence des interactions hydrogène entre le GO et le PVA^{12,16}. Cependant, la tenue mécanique du système PVA-GO reste supérieure à celle des systèmes Indulin AT-PVA-GO. Cette différence peut être liée à l'organisation structurale et à la cristallinité supérieure du système PVA-GO.

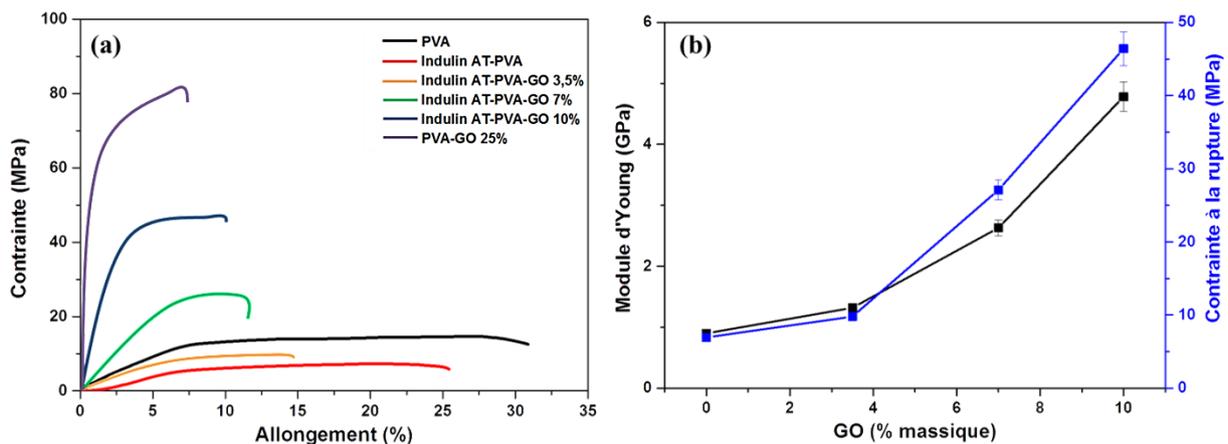


Figure IV-9 : (a) Courbes de traction, et (b) évolution du module d'Young et de la contrainte à la rupture des mats de nanofibres nanocomposites Indulin AT-PVA-GO et PVA-GO en fonction de la quantité de GO dans les nanofibres.

Tableau IV-2 : Résumé des propriétés mécaniques des mats de nanofibres nanocomposites précurseurs.

Système	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)
PVA	1,92	14,7	27,4
Indulin AT-PVA	0,9	6,95	23,5
Indulin AT-PVA-GO 3,5%	1,32	9,8	14,7
Indulin AT-PVA-GO 7%	2,63	27,1	11,2
Indulin AT-PVA-GO 10,5%	4,78	46,4	9,8
PVA-GO 25%	7,02	83,6	7,9

IV.3 Elaboration de mats de nanofibres de carbone ex-lignine-GO

Les mats de nanofibres de carbone ex-lignine-GO ont été obtenus après stabilisation thermique sous air à 250 °C, puis recuit à 1000 °C sous atmosphère inerte. L'ensemble des caractérisations suivantes ont pour but de montrer un potentiel effet composite du mélange lignine-GO sur les propriétés finales des nanofibres de carbone. Les systèmes Indulin AT-PVA et PVA-GO recuits à 1000 °C donnent respectivement des nanofibres de carbone ex-lignine et ex-GO. Ces systèmes seront utilisés comme références pour la suite des caractérisations. Les systèmes précurseurs Indulin AT-PVA-GO donnent après recuit des nanofibres de carbone ex-lignine-GO.

IV.3.1 Morphologie des nanofibres de carbone

Les observations MEB ont permis de définir la morphologie et le diamètre moyen des nanofibres de carbone ex-lignine-GO (Figure IV-10-a-c). La morphologie uniforme des nanofibres précurseurs nanocomposites est conservée après carbonisation. Comme pour les nanofibres de carbone ex-lignine, le diamètre des nanofibres diminue après carbonisation. Cet amincissement des nanofibres peut directement être relié aux pertes de masse lors de la carbonisation (voir mesures ATG Paragraphe IV.2.3). Le diamètre des nanofibres de carbone dépend également de la quantité initiale de GO dans les nanofibres précurseurs. Celui-ci augmente avec la quantité de GO de 445 nm pour 3,5 % de GO à 775 nm avec 10,5 % de GO (Figure IV-10-d). Cette augmentation du diamètre est directement liée à la quantité de résidu final après carbonisation, qui est supérieure pour les systèmes avec le plus de GO (voir ATG Paragraphe IV.2.3). Cependant, les nanofibres semblent être interconnectées entre elles, réduisant la distribution des diamètres avec l'augmentation de la quantité de GO. Egalement, la surface des nanofibres semble plus ondulée et moins régulière. Ce comportement a déjà été observé par Park *et al.*¹⁷ ainsi que Papkov *et al.*¹⁸, et a été attribué au positionnement préférentiel des feuillets de GO en surface des nanofibres. Ainsi, la formation d'un réseau interconnecté de nanofibres avec l'augmentation de la quantité de GO assure une manipulation plus aisée du mat de nanofibres de carbone ex-lignine-GO. A l'inverse, la fragilité des mats de nanofibres de carbone ex-GO a rendu l'observation des nanofibres difficile. Le diamètre moyen de ces nanofibres est inférieur à celui des nanofibres nanocomposites GO-PVA et est égal à 347 nm. Cette fragilité du mat peut être liée à la porosité élevée des nanofibres, issue de la dégradation thermique du PVA. La porosité des nanofibres de carbone ex-lignine-GO et ex-GO sera évaluée par la suite.

CHAPITRE IV : Elaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de lignine et d'oxyde de graphène

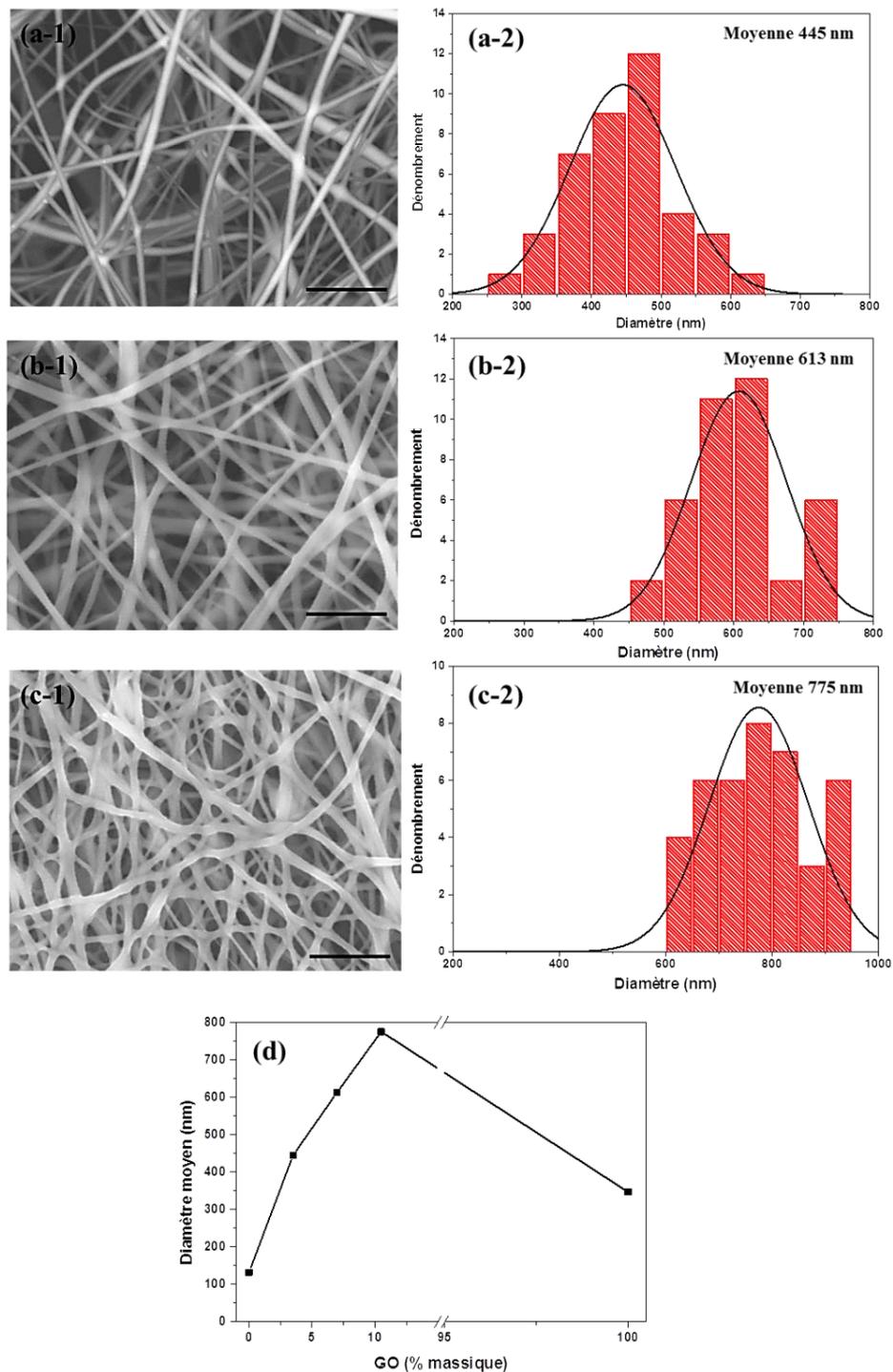


Figure IV-10 : (1) Images MEB (échelle 5 μm) et (2) distribution des diamètres des nanofibres de carbone ex-lignine-GO recuites à 1000 $^{\circ}\text{C}$ avec (a) 3,5 %, (b) 7 %, (c) 10,5 % de GO initialement. (d) Evolution du diamètre moyen des nanofibres en fonction du pourcentage massique de GO.

CHAPITRE IV : Elaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de lignine et d'oxyde de graphène

IV.3.2 Propriétés structurales

Des analyses de DRX et de spectroscopie Raman ont été réalisées pour caractériser la microstructure des nanofibres de carbone ex-lignine-GO et ex-GO en fonction de la quantité de GO initiale (Figure IV-11). Les spectres DRX des nanofibres de carbone ex-lignine et ex-lignine-GO présentent un large pic de diffraction dans la région $2\theta = 20-27^\circ$ (Figure IV-11-a). Dans le cas des nanofibres de carbone ex-GO, le pic de diffraction du graphite est bien défini et centré sur $2\theta = 26^\circ$. L'allure et le positionnement du pic de diffraction (002) pour les nanofibres de carbone ex-lignine-GO dépendent de la quantité de GO dans le système précurseur. Plus la quantité initiale en GO augmente plus le pic de diffraction (002) est défini avec réduction de la largeur à mi-hauteur et décalage du pic vers $2\theta = 26^\circ$. La distance moyenne $d_{(002)}$ entre deux plans graphitiques diminue avec l'ajout de GO dans le système (Tableau IV-3). Egalement, le pic de diffraction situé à $2\theta = 44^\circ$ correspondant à la croissance latérale des cristallites est accentué avec l'ajout de GO. Ainsi, l'intégration de GO dans les nanofibres de lignine permet la formation d'une structure graphitique mieux organisée avec des domaines cristallins plus étendus par rapport aux nanofibres de carbone ex-lignine. Les mesures de spectroscopie Raman montrent également l'influence du GO sur la microstructure des nanofibres de carbone ex-lignine-GO (Figure IV-11-b). Les bandes D (de désordre) et G (structure graphitique) sont visibles pour tous les systèmes de nanofibres. Le rapport I_D/I_G augmente avec l'ajout de GO et est maximal pour des nanofibres de carbone ex-GO (Tableau IV-3). Egalement, l'allure des bandes D et G tend à s'affiner avec une diminution de leur largeur à mi-hauteur lorsque la quantité de GO augmente. Cette évolution du rapport I_D/I_G est une nouvelle fois en accord avec la théorie de Ferrari *et al.*¹⁹, montrant le passage d'un carbone très peu organisé pour les nanofibres de carbone ex-lignine à un carbone en cours d'organisation via l'augmentation de la taille latérale des cristallites L_a par ajout de GO.

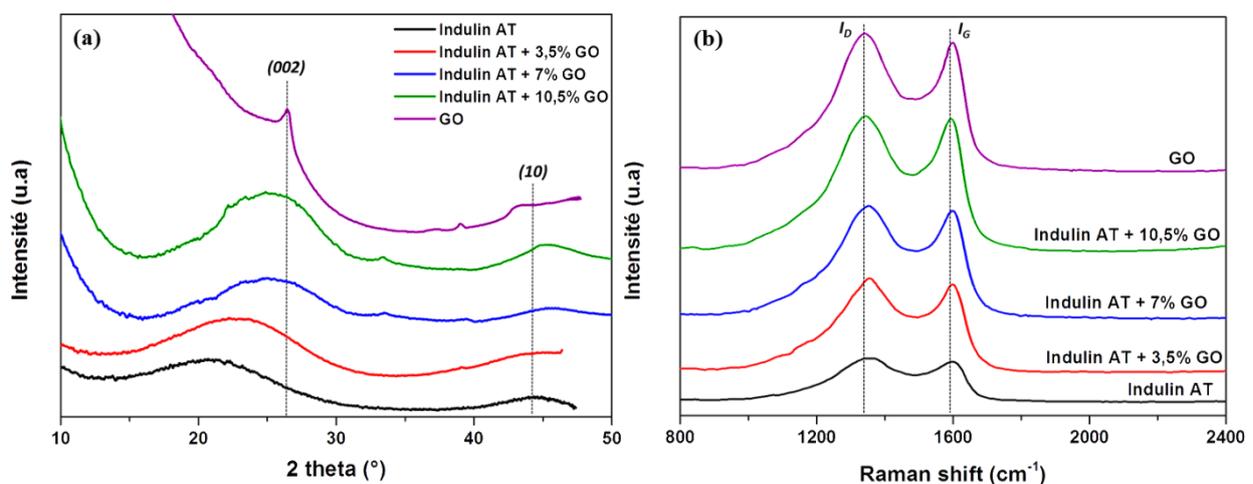


Figure IV-11 : (a) Mesures DRX et (b) spectres Raman de nanofibres de carbone ex-lignine-GO recuites à 1000°C.

CHAPITRE IV : Elaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de lignine et d'oxyde de graphène

Tableau IV-3 : Résumé des paramètres physiques des nanofibres de carbone ex-lignine-GO recuites à 1000°C.

Système	Raman		DRX	
	Ratio I_D/I_G	Taille latérale des cristallites (L_a) (nm)	2θ (°)	$d_{(002)}$ (nm)
Indulin AT	0,82	1,22	22	0,404
Indulin AT + 3,5% GO	1,03	1,53	23,2	0,384
Indulin AT + 7% GO	1,12	1,66	24,4	0,368
Indulin AT + 10,5% GO	1,33	1,97	25,1	0,352
GO	1,51	2,24	25,7	0,347

La conductivité électrique ainsi que la densité des mats de nanofibres de carbone dépendent aussi de la quantité de GO (Figure IV-12). La conductivité électrique des mats de nanofibres de carbone ex-lignine-GO augmente avec la quantité croissante de GO (Figure IV-12-a). L'ajout de 7 % de GO en masse dans le système initial augmente de plus d'un ordre de grandeur la conductivité électrique par rapport au système pure lignine, respectivement de 8,4 à 142 S.cm⁻¹. Pour comparaison, de telles valeurs de conductivité électrique ont été obtenues pour un mat de nanofibres de carbone ex-lignine carbonisé entre 1500 et 1800 °C (voir Chapitre III.4.3). L'augmentation de la conductivité électrique avec l'ajout de GO peut alors être associée à une organisation supérieure de la microstructure des nanofibres de carbone. L'ajout de GO tend à augmenter la densité intrinsèque des nanofibres de carbone (Figure IV-12-b). Egalement, la porosité des mats de nanofibres de carbone tend à diminuer avec l'ajout de GO. Cependant, les nanofibres de carbone ex-GO possèdent une porosité supérieure par rapport aux nanofibres de carbone ex-lignine et ex-lignine-GO. Celle-ci peut être attribuée à l'élimination du PVA présent en grande quantité (75%) et des groupements oxygénés du GO lors de la carbonisation. Cette porosité supérieure du mat de nanofibres de carbone ex-GO s'est également traduite par une diminution de la conductivité électrique. Ainsi, l'ensemble des caractérisations précédentes montrent que la conductivité électrique, la microstructure et la densité des matériaux carbonés sont étroitement liées.

CHAPITRE IV : Elaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de lignine et d'oxyde de graphène

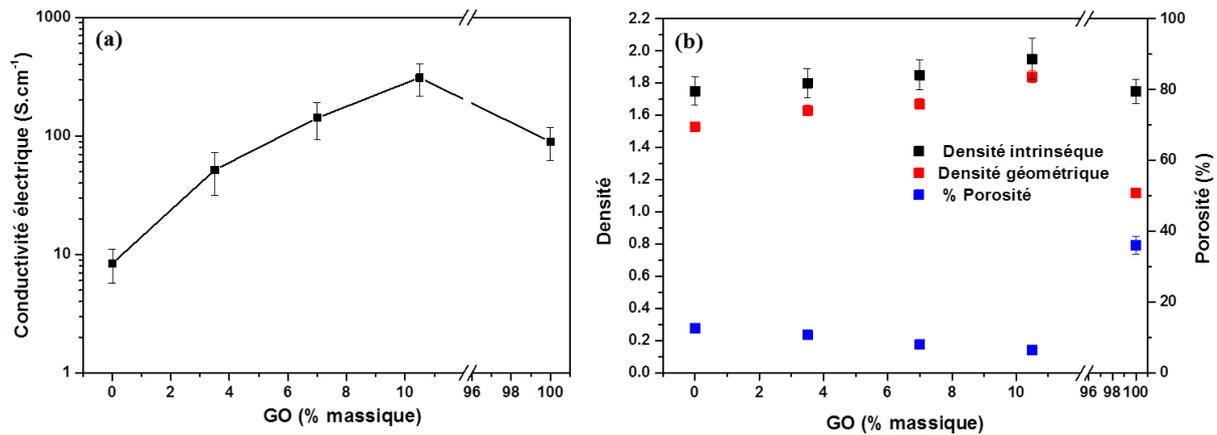


Figure IV-12 : Evolutions (a) de la conductivité électrique en mesure deux points et (b) de la densité intrinsèque par mesure de flottaison des nanofibres de carbone ex-lignine-GO, de la densité géométrique des mats carbonisés à 1000°C, et du pourcentage de porosité en fonction de la quantité initiale de GO dans le système nanocomposite.

Les caractérisations structurales ont montré que l'ajout de GO dans les nanofibres de lignine permet d'accroître l'organisation de la structure graphitique. Papkov *et al.* ont également montré l'organisation supérieure de la microstructure des nanofibres de carbone ex-PAN via l'ajout de GO dans les nanofibres précurseurs¹⁸. Ils en ont conclu que les feuillets de GO servent de points de nucléation et de calques pour les cristallites issus du PAN lors de la carbonisation. Dans notre cas, il est difficile de conclure sur un tel phénomène. Il est plus judicieux de considérer un effet synergique entre la lignine et le GO permettant d'obtenir un matériau carboné mieux organisé, plus dense et plus conducteur électriquement. De ces faits, il est possible de parler d'un potentiel effet composite entre le GO amenant l'organisation structurale et la lignine amenant la densité à travers son bon rendement carbone. L'incorporation de la lignine dans des matériaux poreux et hiérarchisés sera détaillée dans le Chapitre V.

IV.3.3 Propriétés mécaniques

Des tests de traction mécanique des mats de nanofibres de carbone ex-lignine-GO ont été menés et comparés avec ceux d'un mat de nanofibres de carbone ex-lignine (Figure IV-13-a). La fragilité du mat de nanofibres de carbone ex-GO ne permet pas la réalisation de tests de traction reproductibles. L'ajout de GO tend à augmenter la contrainte à la rupture, le module d'Young et à diminuer l'allongement à la rupture des mats de nanofibres de carbone ex-lignine-GO par rapport aux nanofibres de carbone ex-lignine (Tableau IV-4). La tenue mécanique des mats de nanofibres de carbone ex-lignine-GO dépend de la quantité de GO présente dans les nanofibres précurseurs. Le module d'Young augmente de plus d'un ordre de grandeur tandis que la contrainte à la rupture est multipliée par quatre avec respectivement 9,82 à 27,4 GPa et 67,3 à 223,2 MPa pour les systèmes contenant 3,5 à 10,5 % en masse de GO (Figure IV-13-b). L'amélioration de ces propriétés mécaniques est due à la meilleure organisation de la structure graphitique du carbone lorsque la

CHAPITRE IV : Elaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de lignine et d'oxyde de graphène

quantité de GO augmente (voir Paragraphe IV.3.2). Ainsi l'ajout de nanocharges carbonées tel que le GO dans les nanofibres nanocomposites peut servir de renfort aux nanofibres de carbone ex-lignine.

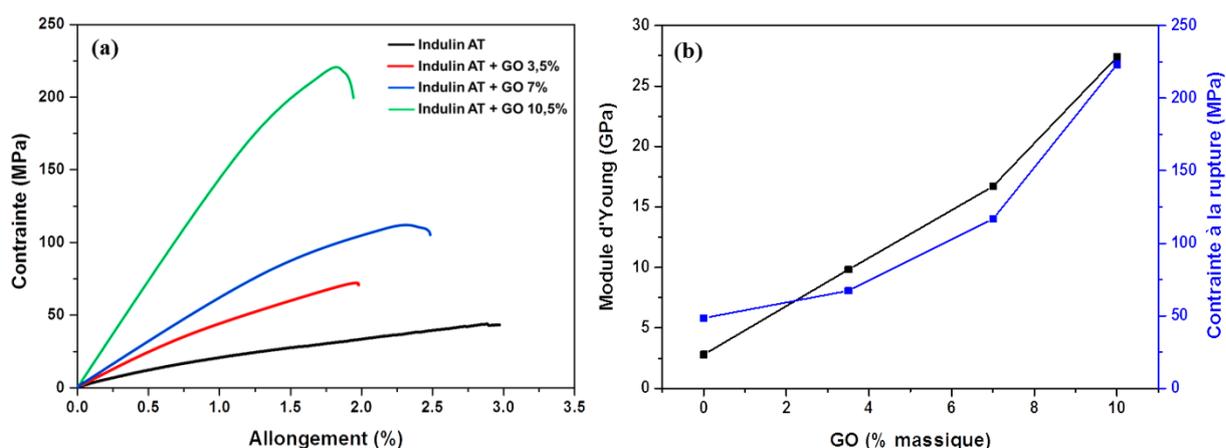


Figure IV-13 : (a) Courbes de traction, et (b) évolution du module d'Young et de la contrainte à la rupture des mats de nanofibres de carbone ex-lignine-GO en fonction de la quantité de GO dans les nanofibres précurseurs.

Tableau IV-4 : Résumé des propriétés mécaniques des mats de nanofibres de carbone ex-lignine-GO, comparés à celle des nanofibres de carbone ex-lignine.

Système Recuit 1000 °C	Module d'Young (GPa)	Contraite à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)
Indulin AT	2,8	48,5	2,88
Indulin AT + 3,5% GO	9,82	67,3	1,93
Indulin AT + 7% GO	16,7	116,7	2,4
Indulin AT + 10,5% GO	27,4	223,2	1,76

IV.3.4 Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des mats de nanofibres de carbone ex-lignine-GO et ex-GO ont été étudiées par voltamétrie cyclique en fonction de la quantité de GO dans les fibres précurseurs (Figure IV-14-a-d). Les cyclovoltammogrammes des systèmes de nanofibres présentent un courant capacitif avec l'absence d'événement faradique. Cependant, à vitesse de balayage fixée, ce courant capacitif diminue sensiblement avec l'addition de GO dans les nanofibres de carbone ex-lignine (Figure IV-14-e). La forme des CVs suggère que le courant capacitif devient faible par rapport au courant résistif de l'électrode avec l'ajout de GO. En effet, l'ajout de GO dans les nanofibres de lignine tend à réduire la capacité spécifique des mats (Figure IV-14-f). La capacité spécifique du mat de nanofibres de carbone ex-lignine est divisée par 7 avec l'addition de 10,5 % en masse de GO dans les nanofibres précurseurs. Pour un mat de nanofibres de carbone ex-GO, la forme quasi-rectangulaire des CVs en fonction de la vitesse de scan atteste d'un comportement capacitif idéal. La capacitance évolue en fonction de la surface spécifique et du niveau de porosité des électrodes. Ainsi, les mats de

CHAPITRE IV : Elaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de lignine et d'oxyde de graphène

nanofibres de carbone ex-lignine et ex-GO possèdent une surface spécifique supérieure à celles des mats de nanofibres de carbone ex-lignine-GO. Cette évolution de la surface spécifique et de la porosité surfacique permet d'appuyer les résultats de densité et de porosité obtenus par flottaison (Paragraphe IV.3.2).

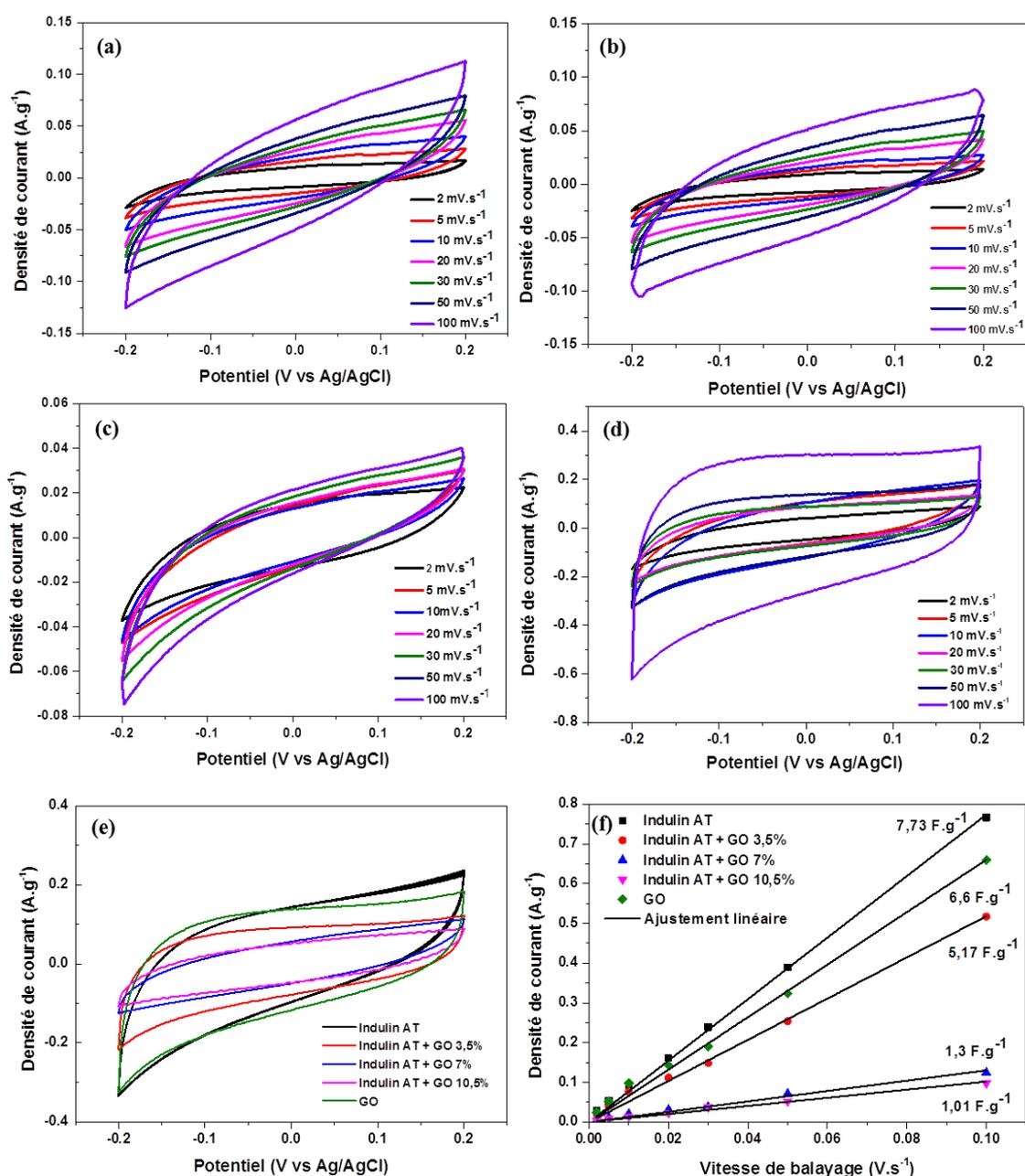


Figure IV-14 : Caractérisations électrochimiques pour des électrodes de nanofibres de carbone ex-lignine-GO et ex-GO effectuées dans un électrolyte de NaCl 0,5 M en solution aqueuse à température ambiante. (a-d) Courbes de voltamétrie cyclique d'électrodes à base de nanofibres de carbone ex-lignine-GO avec respectivement (a) 3,5 %, (b) 7 % , (c) 10,5 % de GO, et (d) d'électrode à base de nanofibres de carbone ex-GO pour différentes vitesses de balayage et une gamme de potentiel de -0,2 à 0,2 V. (e) Courbes de voltamétrie cyclique d'électrodes à base de nanofibres de carbone ex-lignine, ex-lignine-GO et ex-GO avec une vitesse de balayage fixée à 50 mV.s⁻¹ et une gamme de potentiel de -0,2 à 0,2 V. (f) Ajustement linéaire pour la densité de courant des différentes électrodes en fonction de la vitesse de balayage, donnant les capacités spécifiques des mats de nanofibres de carbone ex-lignine-GO et ex-GO.

IV.4 Conclusion

Un nouveau système de formulation à base de lignine, PVA et GO en solution dans le DMSO a été étudié pour l'élaboration de nanofibres polymères nanocomposites et de nanofibres de carbone ex-lignine-GO. Une nouvelle fois, la relation entre système de formulation et morphologie des nanofibres a été établie, permettant l'élaboration de diagrammes de phases GO/DMSO, Indulin AT/GO/DMSO et Indulin AT+DMSO/PVA/GO. Les systèmes précurseurs nanocomposites d'Indulin AT-PVA-GO ont été caractérisés en fonction de la quantité de GO et comparés avec les systèmes Indulin AT-PVA et PVA-GO. Morphologiquement, l'addition de GO tend à augmenter le diamètre moyen des nanofibres. Les propriétés thermiques et structurales ont montré que la lignine, le PVA et le GO présentent des interactions plutôt favorables entre eux avec une hausse de la cristallinité des mélanges solides lorsque la quantité de GO augmente. Cette hausse de cristallinité s'est traduite par une hausse de la tenue mécanique des mats de nanofibres nanocomposites. Egalement, l'ajout de GO tend à accroître la stabilité thermique des mats pour l'élaboration de nanofibres de carbone ex-lignine-GO. Les caractérisations structurales DRX, spectroscopie Raman, et conductivité électrique suggèrent l'amélioration de la structure graphitique du carbone issue de la lignine grâce à l'ajout de GO. L'augmentation de la quantité de GO dans les nanofibres nanocomposites améliore la tenue mécanique des mats de nanofibres de carbone. Cette amélioration a pu être reliée à l'organisation supérieure de la microstructure des nanofibres de carbone ex-lignine-GO par rapport à celle ex-lignine. Les propriétés électrochimiques des systèmes ont montré une dépendance à la quantité de GO dans le système. L'ajout de GO tend à diminuer la capacité spécifique des mats de nanofibres de carbone. La réduction de la surface spécifique, de la porosité et la densification des matériaux lors des mesures de densité par flottaison expliquent la variation des propriétés électrochimiques. Les systèmes de nanofibres de carbone ex-GO présentent une haute organisation microstructurale mais une tenue mécanique relativement faible. La porosité élevée des mats carbonisés observée lors des mesures électrochimiques et de densité par flottaison est à l'origine de ce comportement. L'ensemble de ces résultats permet de définir un potentiel effet composite entre la lignine et le GO, avec d'une part l'organisation microstructurale du GO et d'autre part le rendement carbone élevé de la lignine. Cet effet composite sera exploré plus en détail dans le Chapitre V pour l'élaboration de matériaux carbonés denses et imprimés en 3D.

REFERENCES

1. Z. Xu, C. Gao. Aqueous Liquid Crystals of Graphene Oxide. *ACS Nano* **5**, 2908–2915 (2011).
2. J.E. Kim, T.H. Han, S.H. Lee, J.Y. Kim, C.W. Ahn, J.M. Yun, S.O. Kim. Graphene oxide liquid crystals. *Angew. Chemie.* **50**, 3043–3047 (2011).
3. M. Föllmer. Lignin Fibres Prepared by Coagulation : a Promising Precursor for Carbon Fibres. Université de Bordeaux (2018).
4. M. Föllmer, S. Jestin, W. Neri, A. Derré, A. Bentaleb, C. Mercader, P. Poulin. Structuration of lignin-graphene oxide based carbon materials through liquid crystallinity. *Carbon.* **149**, 297–306 (2019).
5. N. Hashim, Z. Muda, M.Z. Hussein, I.M. Isa, A. Mohamed, A. Kamari, S.A. Bakar, M. Mamat, A. M. Jaafar. A brief review on recent graphene oxide-based material nanocomposites: Synthesis and applications. *J. Mater. Environ. Sci.* **7**, 3225–3243 (2016).
6. Y.H. Shim, K.E. Lee, T.J. Shin, S.O. Kim, S.Y. Kim. Tailored Colloidal Stability and Rheological Properties of Graphene Oxide Liquid Crystals with Polymer-Induced Depletion Attractions. *ACS Nano* **12**, 11399–11406 (2018).
7. Y. Tan, Y. Song, Q. Zheng. Hydrogen bonding-driven rheological modulation of chemically reduced graphene oxide/poly(vinyl alcohol) suspensions and its application in electrospinning. *Nanoscale* **4**, 6997–7005 (2012).
8. R. Xue, X. Xin, L. Wang, J. Shen, F. Ji, W. Li, C. Jiab, G. Xu. A systematic study of the effect of molecular weights of polyvinyl alcohol on polyvinyl alcohol–graphene oxide composite hydrogels. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 5431–5440 (2015).
9. Z. Xie, H. Niu, T. Lin. Continuous polyacrylonitrile nanofiber yarns: preparation and dry-drawing treatment for carbon nanofiber production. *RSC Adv.* **5**, 15147–15153 (2015).
10. X. Yang, C. Guo, L. Ji, Y. Li, Y. Tu. Liquid crystalline and shear-induced properties of an aqueous solution of graphene oxide sheets. *Langmuir* **29**, 8103–8107 (2013).
11. I. Tantis, G.C. Psarras, D. Tasis. Functionalized graphene – poly(vinyl alcohol) nanocomposites : Physical and dielectric properties. *Polym. Lett.* **6**, 283–292 (2012).
12. J. Liang, Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, T. Guo, Y. Chen. Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites. *Adv.Funct. Mater.* **19**, 2297–2302 (2009).
13. T. Fournier. Les mélanges polyamides et lignines, une alternative renouvelable pour la réalisation de nouvelles fibres organiques et de précurseurs pour fibres de carbone. Université de Bordeaux (2014).
14. M.C. Zhang, B.H. Guo, J. Xu. A Review on Polymer Crystallization Theories. *Crystals* **7**, 1-37 (2016).
15. S. Kubo, J.F. Kadla. The formation of strong intermolecular interactions in immiscible blends of poly(vinyl alcohol) (PVA) and lignin. *Biomacromolecules* **4**, 561–567 (2003).

CHAPITRE IV : Elaboration de nanofibres de carbone nanocomposites à base de lignine et d'oxyde de graphène

16. Y.Y. Qi, Z.X. Tai, D.F. Sun, J.T. Chen, H.B. Ma, X.B. Yan, B. Liu, Q.J. Xue. Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanofibrous biocomposite scaffolds. *J. Appl. Polym. Sci.* **127**, 1885–1894 (2013).
17. H.S. Park, B. G. Choi, W.H. Hong, S.Y. Jang. Controlled assembly of graphene oxide nanosheets within one-dimensional polymer nanostructure. *J. Colloid Interface Sci.* **406**, 24–29 (2013).
18. D. Papkov, A. Goponenko, O.C. Compton, Z. An, A. Moravsky, X.Z. Li, S.T. Nguyen, Y.A. Dzenis. Improved graphitic structure of continuous carbon nanofibers via graphene oxide templating. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5763–5770 (2013).
19. A.C. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61**, 95-107 (2000).

CHAPITRE V :
Impression 3D de matériaux
composites carbonisés

CHAPITRE V : Impression 3D de matériaux composites carbonisés

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats pour la réalisation d'objets 3D carbonisés par impression 3D d'encre visqueuse. Celui-ci est divisé en deux parties. La première partie consiste à maîtriser le procédé d'impression 3D pour des encres visqueuses de GO. La rhéologie des encres ainsi que les propriétés des objets 3D carbonisés seront détaillées. La seconde partie consiste à étudier les propriétés des objets composites GO-lignine imprimés en 3D. L'identification d'un potentiel effet composite entre la lignine et le GO sur les propriétés finales sera alors abordée. Pour chaque partie, une attention particulière sera donnée à l'orientation des feuillets de graphène durant l'impression et dans le matériau final.

V.1	<u>Elaboration de structures 3D carbonisées à base de GO</u>	154
V.1.1	<u>Formulation et rhéologie des encres de GO</u>	154
V.1.2	<u>Relation entre rhéologie et procédé d'impression</u>	156
V.1.3	<u>Morphologie et structure des objets 3D</u>	157
V.1.4	<u>Propriétés microstructurales</u>	160
V.1.5	<u>Densité et propriétés surfaciques</u>	167
V.1.6	<u>Propriétés mécaniques</u>	169
V.2	<u>Elaboration de structures 3D composites carbonisées à base de GO-lignine</u>	171
V.2.1	<u>Formulation et rhéologie des encres de GO-lignine</u>	171
V.2.2	<u>Relation entre rhéologie et procédé d'impression</u>	173
V.2.3	<u>Propriétés thermiques</u>	173
V.2.4	<u>Morphologie et structure des objets 3D composites</u>	174
V.2.5	<u>Propriétés microstructurales</u>	176
V.2.6	<u>Densité et propriétés de conductivité électrique</u>	180
V.2.7	<u>Propriétés mécaniques</u>	182
V.3	<u>Conclusion</u>	184
	Références	185

V.1 Elaboration de structures 3D carbonisées à base de GO

V.1.1 Formulation et rhéologie des encres de GO

Les encres de GO concentrées à 2, 3, 4, 6 et 8 % dans l'eau par ultracentrifugation d'une solution initiale à 0,4 % en masse (voir Chapitre II.2.3) ont été observées par microscopie optique (Figure V-1). L'ensemble des encres présentent une bonne homogénéité avec absence d'agrégats. L'homogénéité des solutions est nécessaire pour assurer le bon écoulement de l'encre lors de l'impression. La biréfringence des encres atteste de la structuration en phase nématique.

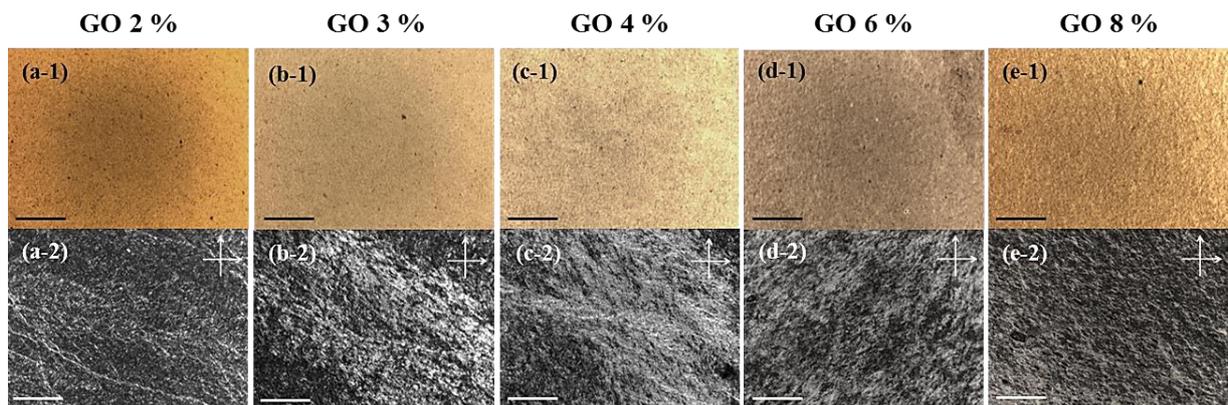


Figure V-1 : Images de microscopie optique en (1) lumière non polarisée et (2) en lumière entre polariseur et analyseur croisés d'encres de GO concentrées à (a) 2 %, (b) 3 %, (c) 4 %, (d) 6 % et (e) 8 % en masse dans l'eau (échelle 200 µm).

L'étude des propriétés rhéologiques des encres de GO est nécessaire pour assurer l'impression 3D d'objet uniforme et homogène. Pour rappel, les encres utilisées pour l'impression 3D doivent remplir les critères suivants : un comportement rhéofluidifiant sous cisaillement pour assurer l'impression et un seuil d'écoulement relativement élevée afin de supporter l'empilement des couches¹. Ainsi, la viscosité et la réponse en contrainte sous cisaillement des encres en fonction de la concentration de GO ont été évaluées (Figure V-2). Pour chaque solution de GO, la diminution de la viscosité avec le cisaillement atteste du comportement rhéofluidifiant nécessaire pour l'impression 3D (Figure V-2-a). La viscosité des encres est également dépendante de la concentration en GO. L'augmentation de cette concentration accroît de plus d'un ordre de grandeur la viscosité des solutions. Cette viscosité élevée des encres facilite leur imprimabilité². La chute soudaine de viscosité pour les encres contenant 6 et 8 % en masse de GO peut être attribuée à l'effet lubrifiant du GO³. Ce dernier se traduit par la migration de l'eau en surface du matériau, augmentant la concentration en GO en cœur. Un gradient de concentration est alors crée entre l'écorce et le cœur. Le cœur du matériau apparaît alors plus solide et fini par se sectionner à un taux de cisaillement proche de 10 s^{-1} . Cette section entraîne du glissement et la chute de la viscosité apparente sous écoulement. Le comportement de fluides non Newtonien peut souvent être décrit à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley (voir Chapitre II.5.2). Il est ici utilisé pour définir la limite d'élasticité des encres de GO (Tableau V-1). La

limite d'élasticité τ_0 des encres augmente respectivement de plus de deux ordres de grandeurs entre les solutions de GO concentrées à 2 et 8 % en masse. Cependant, le modèle d'Herschel-Bulkley n'est pas satisfaisant pour les encres hautement concentrées en GO (R^2 très bas, paramètre de viscosité et indice d'écoulement incohérents). Une alternative pour déterminer la limite d'élasticité des encres de GO est d'effectuer des mesures rhéologiques en oscillation^{3,4}.

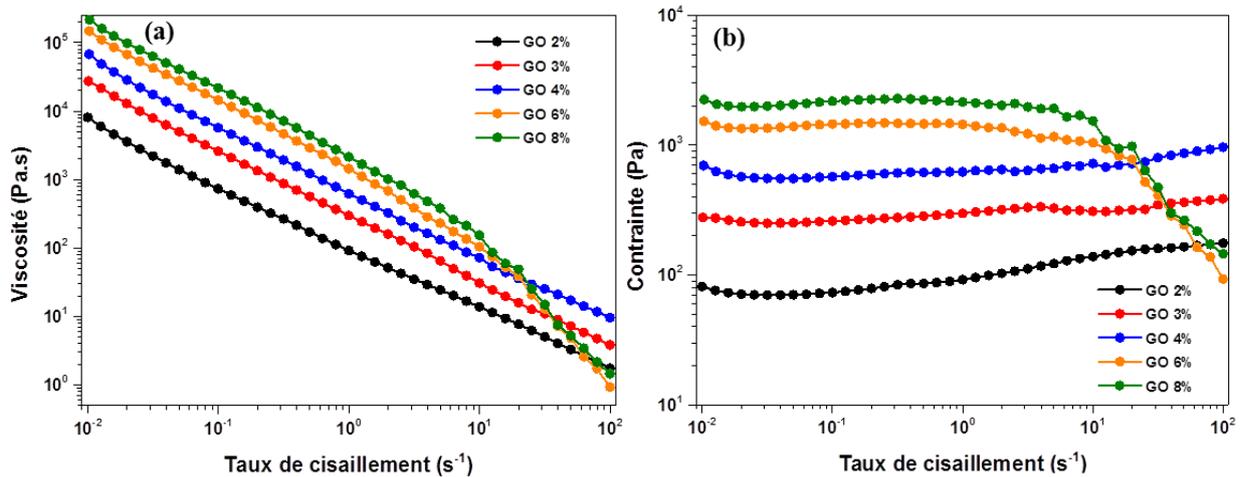


Figure V-2 : Comportement rhéologique sous cisaillement de (a) la viscosité, (b) la contrainte d'encres de GO concentrées à 2, 3, 4, 6, et 8 % en masse.

Tableau V-1 : Résumé des grandeurs après ajustement des courbes d'écoulement des encres à base de GO par le modèle d'Herschel-Bulkley.

Concentration GO (% massique)	Limite d'élasticité τ_0 (Pa)	Paramètre de viscosité K	Indice d'écoulement n	R^2
2	65,9	26,6	0,46	0,9
3	214,8	80,9	0,19	0,75
4	579,6	37,8	0,54	0,59
6	1365	0	0	0,34
8	3753	0	0	0,21

Les propriétés viscoélastiques ainsi que la limite d'élasticité des encres de GO ont été évaluées par des mesures de rhéologie en oscillation (Figure V-3). A faible contrainte, chacune des solutions de GO présente un module élastique constant et supérieur d'environ un ordre de grandeur par rapport au module de perte ($G' > G''$). Le module élastique augmente avec la concentration de GO. Il diminue avec la contrainte appliquée et devient inférieur à G'' au-delà d'une contrainte limite qui correspond à la limite d'élasticité des encres (Figure V-3-b). Cette limite d'élasticité augmente respectivement de 178 Pa à 4050 Pa pour une concentration en GO de 2 à 8 % en masse. Ces limites d'élasticité relativement élevées sont des atouts importants pour la superposition des couches, et la bonne tenue des objets lors de l'impression. Au-delà du seuil d'écoulement, les encres présentent un comportement dit liquide, nécessaire pour l'extrusion du fluide à travers la buse d'impression.

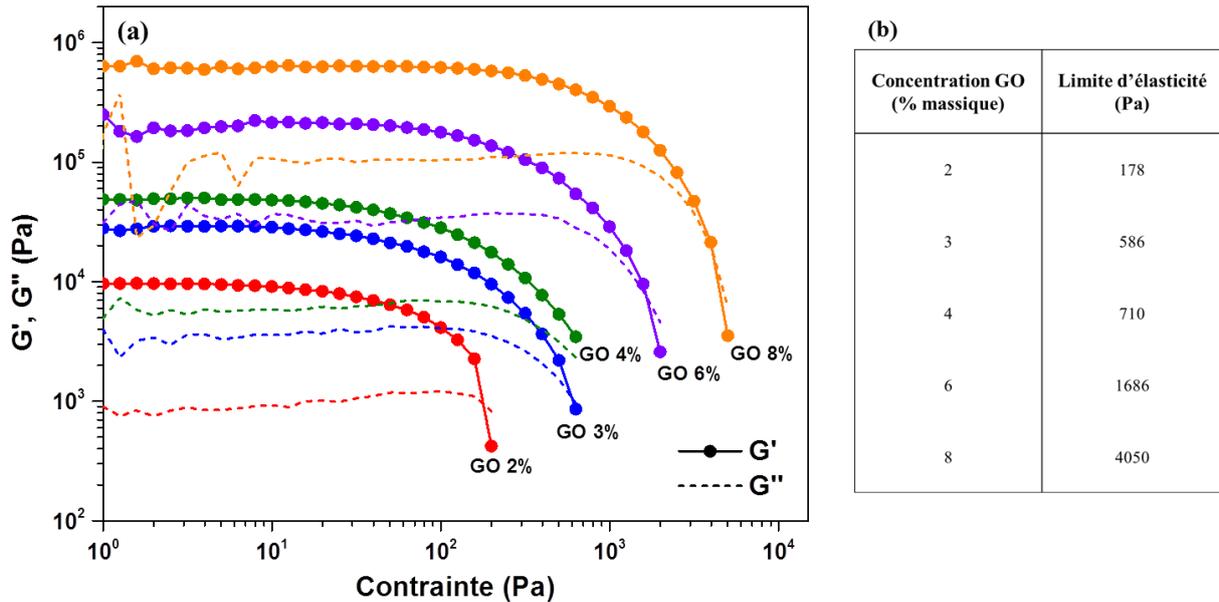


Figure V-3 : (a) Comportement rhéologique sous oscillation du module élastique (G') et du module de perte (G'') en fonction de la contrainte pour des encres de GO concentrées à 2, 3, 4, 6 et 8 % en masse. (b) Tableau résumé des limites d'élasticité des encres à base de GO.

V.1.2 Relation entre rhéologie et procédé d'impression

Le comportement des encres de GO dépend de la contrainte de cisaillement appliquée dans la buse d'extrusion sur l'encre. Cette contrainte dépend de la pression appliquée sur l'encre à l'intérieur de la buse, ainsi que du diamètre et de la longueur de la buse (équation I-3)⁵. La pression appliquée à travers la buse a été évaluée durant l'impression des objets (Figure V-4-a). Celle-ci apparaît stable au cours du temps, montrant la bonne homogénéité des encres. La pression pour l'extrusion des encres dépend de la concentration en GO. Elle augmente de plus d'un ordre de grandeur entre les encres concentrées à 2 et 8 % en masse. A partir de ces pressions d'impression (ΔP), les contraintes de cisaillement appliquées par la buse ont été déterminées (équation I-3) et comparées aux limites d'élasticité des encres (Figure V-4-b). Toutes les contraintes de cisaillement sont supérieures à la limite d'élasticité de chacune des encres ($\tau > \tau_0$). Ainsi, lors de l'extrusion, les encres présentent un comportement « liquide ». Elles subissent un cisaillement qui favorise l'alignement des feuillets de GO. Dans le cas contraire ($\tau < \tau_0$), les encres présenteraient un comportement « solide » avec un écoulement en « bouchon » sans alignement préférentiel des domaines nématiques suivant l'axe d'extrusion. L'alignement des feuillets sera évalué dans la suite de chapitre (voir paragraphe V.I.4).

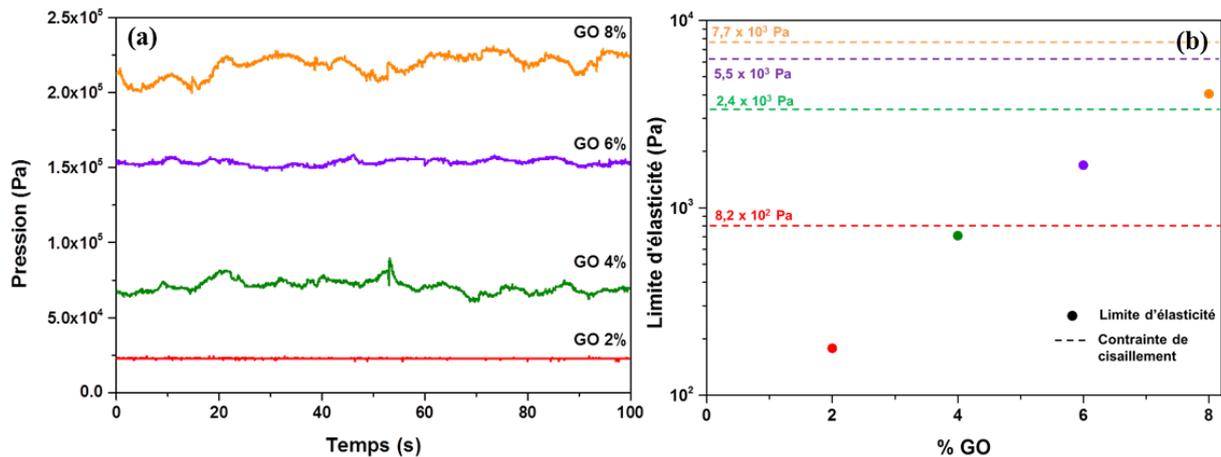


Figure V-4 : (a) Evolution de la pression à travers la buse lors de l'extrusion des encres de GO concentrées à 2, 4, 6, et 8 % en masse. (b) Comparaison de la limite d'élasticité des encres avec la contrainte de cisaillement appliquée lors de l'impression.

V.1.3 Morphologie et structure des objets 3D

La morphologie et la structure des échantillons cylindriques lyophilisés (voir Chapitre II.4.1) avec différentes concentrations en GO ont été caractérisées par microscopie optique et microscopie électronique (Figure V-5). Pour chacune des encres de GO, la forme de cylindre creux imprimé est nettement observable (Figure V-5-a-b). Lorsque la concentration en GO augmente, la surface macroscopique des échantillons apparaît plus régulière avec la présence de striures horizontales et une linéarité verticale plus marquée. Ces différences entre les objets peuvent être reliées à la limite d'élasticité des encres qui augmente avec la concentration de GO. De ce fait, la superposition par couches des filaments lors de l'impression est accentuée lorsque la concentration en GO augmente (Figure V-5-c-1-4). L'affaissement visible sur le bas des cylindres de GO 2 et 4 % en masse montre que le comportement liquide des encres est trop marqué pour assurer l'impression uniforme de l'objet¹. Les limites d'élasticité élevées des encres concentrées à 6 et 8 % en masse de GO assurent le bon vieillissement des échantillons après impression.

L'alignement des feuillets de GO lors de l'impression a pu être observé par imagerie MEB après lyophilisation des échantillons (Figure V-5-d-e). La section transversale des cylindres présente des domaines structurés linéairement (Figure V-5-d). Cette structuration correspond à l'alignement préférentiel des feuillets de GO⁶. L'alignement des feuillets apparaît d'autant plus marqué avec l'augmentation de la concentration en GO. L'orientation de la microstructure peut être reliée à l'alignement des feuillets de GO lors de l'extrusion. Pour chaque échantillon, les zones orientées forment une structure alvéolaire et poreuse (Figure V-5-e). Le paramètre d'ordre sera quantifié dans la suite de ce chapitre.

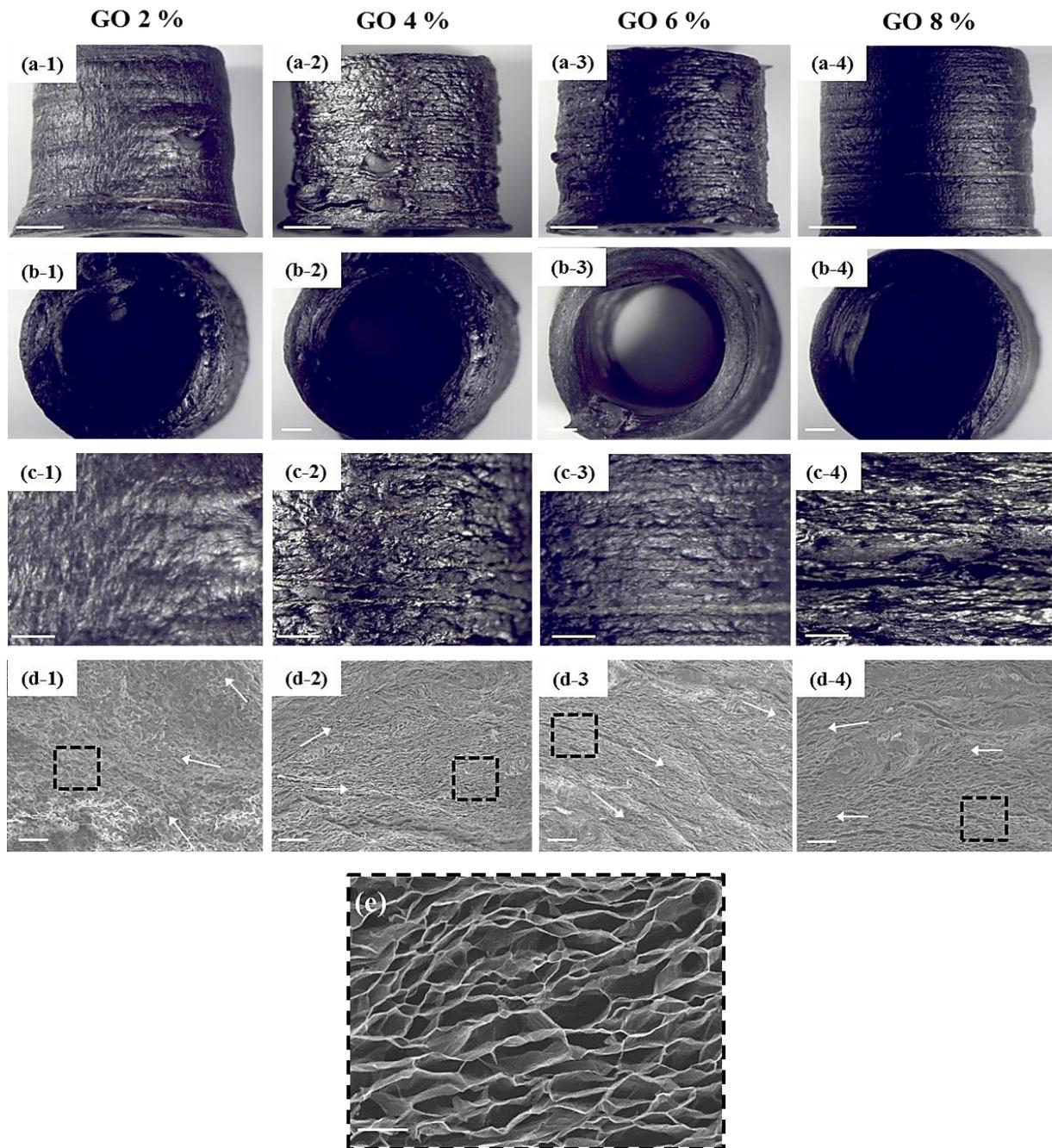


Figure V-5 : Photographies des échantillons imprimés en 3D et lyophilisés à base de GO concentrés à (1) 2%, (2) 4%, (3) 6%, et (4) 8% en masse. Images de microscopie optique des cylindres en (a,c) vue de côté (échelle respective 2 mm et 500 µm), (b) vue de dessus (échelle 2mm). (d,e) Images MEB de la coupe verticale suivant l'axe des cylindres de GO, (d) les flèches indiquent une l'orientation préférentielle des feuillets de GO et (e) la délimitation correspond à un grossissement de l'image (échelle respective 50 µm et 5 µm).

La morphologie et la structure interne des échantillons réduits (rGO) et carbonisés (graphène) (conditions de réduction et de carbonisation détaillées au Chapitre II.4) ont également été observées par microscopie optique et imagerie MEB (Figure V-6). Visuellement, la couleur des objets passe de noir à gris brillant après réduction, puis de gris à noir très foncé après carbonisation. Egalement, la taille des échantillons est modifiée, et tend à réduire après carbonisation, en fonction des concentrations initiales en GO (Figure V-6-a-b). Les traitements successifs provoquent le

recroquevillement des objets les moins concentrés en GO. La morphologie initiale de l'objet imprimé est alors dégradée (Figure V-6-a). Les images MEB des échantillons réduits et carbonisés présentent toujours une structuration horizontale formée par l'empilement des domaines carbonés (Figure V-6-c). Une structure poreuse est également visible pour les objets réduits et carbonisés. Cependant, les espaces vacants observés pour les échantillons lyophilisés tendent à rétrécir (Figure V-6-d). Ceci peut être expliqué par l'élimination des composés oxygénés et hydrogénés lors de la réduction chimique et thermique. L'élimination de ces composés entraîne une réorganisation des feuillets de rGO et de graphène pour former un empilement plus compact des feuillets^{7,8}.

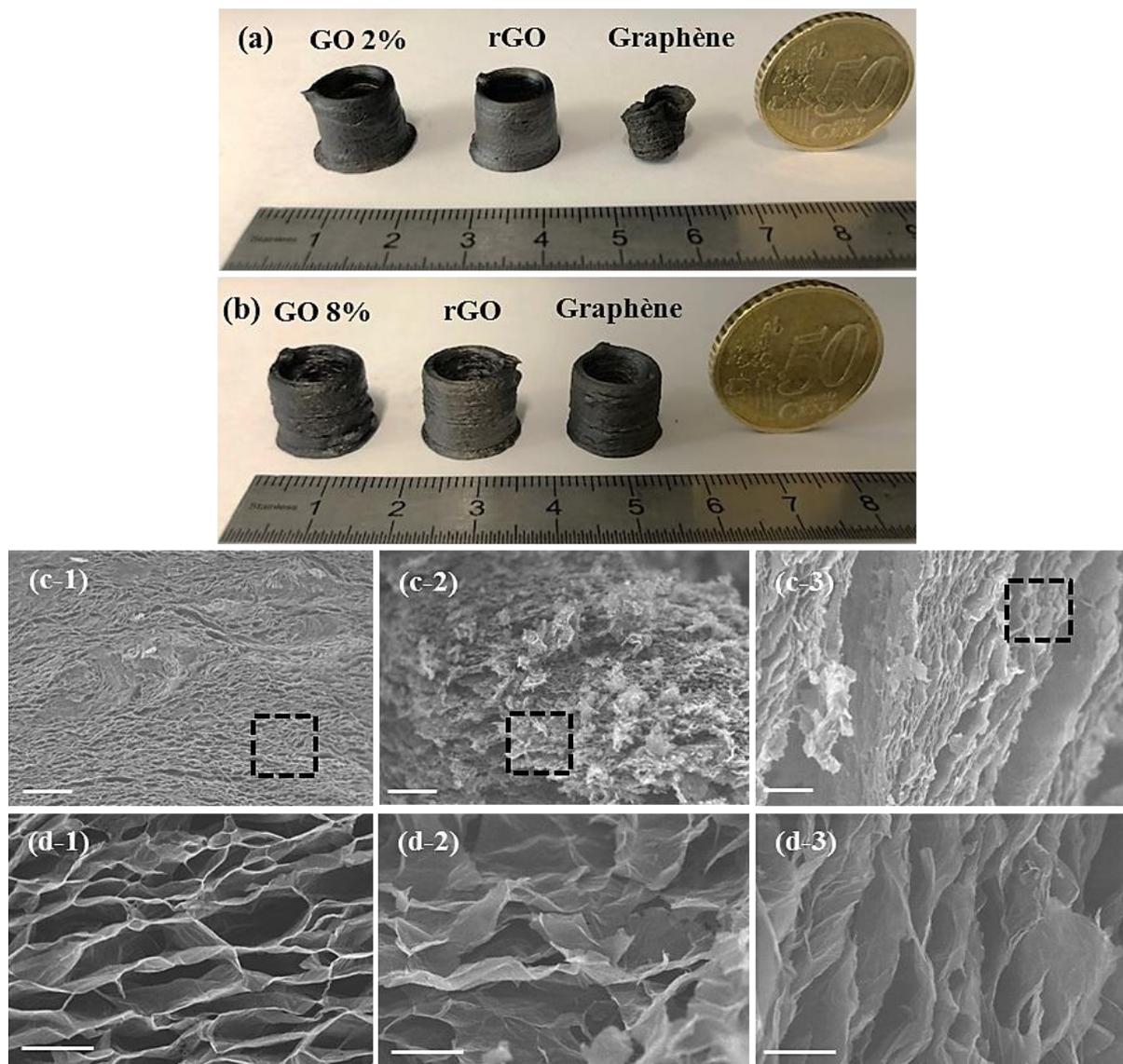


Figure V-6 : Photographies des échantillons imprimés en 3D lyophilisés (GO), réduit sous hydrazine (rGO), carbonisés (graphène) avec une encre concentrée initialement à (a) 2%, (b) 8 % en masse de GO. (c,d) Images MEB de la coupe verticale suivant l'axe des cylindres de (1) GO à 8%, (2) rGO, (3) graphène, (d) grossissement correspondant à la zone indiquée sur les images (c), échelles (c) 50 µm, (d) 5µm.

V.1.4 Propriétés microstructurales

Les propriétés microstructurales des objets 3D lyophilisés, réduits chimiquement et carbonisés ont été évaluées par DRX, spectroscopie Raman et par des mesures de conductivité électrique en fonction de la concentration initiale en GO. Une attention particulière sera apportée à l'évaluation du paramètre d'ordre pour confirmer l'alignement des feuillets de GO lors de l'extrusion.

- **Objets 3D lyophilisés à base de GO**

Des mesures DRX et de spectroscopie Raman ont été réalisées pour caractériser la structure des objets 3D composés de GO lyophilisé (Figure V-7). Pour chaque concentration en GO, les spectres présentent un pic de diffraction bien défini aux alentours de $2\theta = 10,9^\circ$ (Figure V-7-a). Ce pic permet de définir la distance $d_{(002)}$ entre feuillets de GO⁹. Il est positionné à la même valeur de 2θ pour chacune des concentrations en GO. Ainsi, la distance $d_{(002)}$ est indépendante de la concentration initiale en GO, et a été évaluée à environ 0,8 nm (Tableau V-2). La présence des groupements oxygénés à la surface des feuillets de GO est à l'origine de cet espacement $d_{(002)}$ supérieur à celui du graphite. La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (002) diminue avec l'augmentation de la concentration de GO. Ceci montre une organisation supérieure de la microstructure. La longueur caractéristique $L_{c(002)}$ a été déterminée à partir de l'équation de Scherrer (équation II-19) pour chacun des systèmes (Tableau V-2). Celle-ci augmente avec la concentration de GO. De ce fait, le rapport $L_{c(002)}/d_{(002)}$ définissant le nombre de plans superposés augmente de 6,4 à 10,5 avec la concentration en GO. Egalement, un pic de diffraction situé à $2\theta = 43^\circ$ est observable pour chaque systèmes. Ce pic peut être attribué au massif (10).

Les mesures de spectroscopie Raman correspondent aux spectres habituellement obtenus pour le GO avec la présence des bandes D et G ainsi qu'une faible bande 2D (Figure V-7-b)¹⁰. Le rapport I_D/I_G a été évalué pour chacune des concentrations en GO (Tableau V-2). Ce rapport est indépendant de la quantité de GO, et est en moyenne égal à 0,97. Le rapport I_D/I_G ainsi que l'allure des bandes D et G correspondent à une microstructure majoritairement composée de carbone sp^3 , typique de la microstructure du GO. La taille latérale L_a (équation II-23) des cristallites a été évaluée en moyenne à 4,5 nm pour chacun des systèmes. Celle-ci indique une organisation latérale de la microstructure (Tableau V-2).

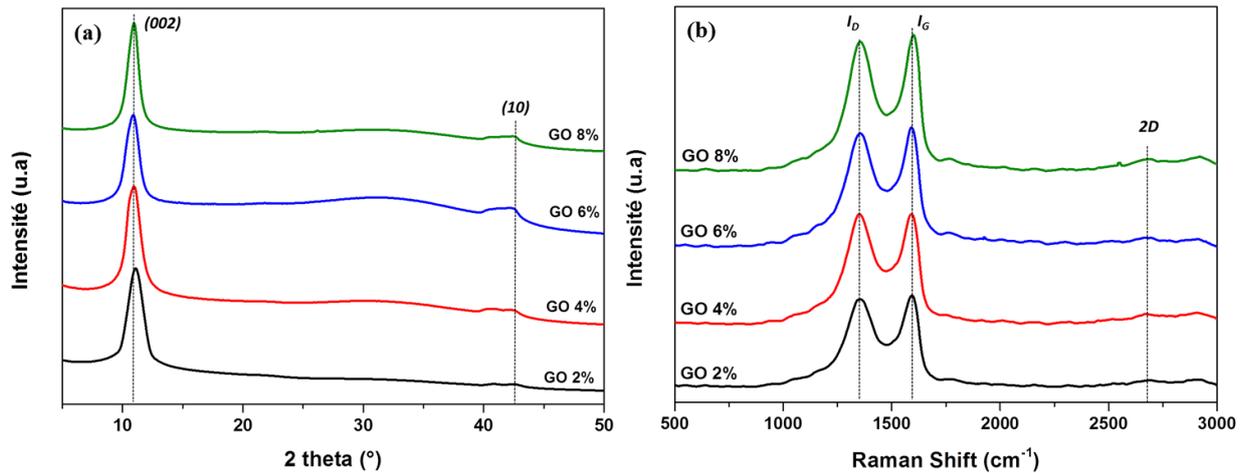


Figure V-7 : (a) Mesures DRX et (b) spectroscopie Raman des objets 3D à base de GO lyophilisé et pour différentes concentrations.

Tableau V-2 : Résumé des paramètres de la microstructure des objets 3D à base de GO lyophilisés pour différentes concentration.

Système	Raman		DRX			
	Ratio I_D/I_G	Taille latérale des cristallites L_a (nm)	2θ (°)	$d_{(002)}$ (nm)	Taille de l'empilement des cristallites $L_{c(002)}$ (nm)	$L_{c(002)} / d_{(002)}$
GO 2% lyophilisé	0,96	4,58	10,9	0,81	5,2	6,4
GO 4% lyophilisé	0,98	4,48	10,8	0,818	5,87	7,2
GO 6% lyophilisé	0,973	4,52	11,04	0,8	6,46	8
GO 8% lyophilisé	0,976	4,5	11,1	0,796	8,34	10,5

L'organisation et l'orientation des feuillets de GO ont été évaluées par intégration azimutale du cercle de diffraction (002) à $2\theta = 11^\circ$ (Figure V-8). Pour chaque système, les cercles de diffraction présentent un renfort d'intensité en haut et en bas (Figure V-8-a). L'intégration azimutale du cercle de diffraction permet de définir deux pics d'intensité $I_{max(002)}$ bien définis et positionnés à 90° et 270° (Figure V-8-b). La présence et la position de ces deux pics attestent d'une orientation préférentielle horizontale des feuillets de GO. Le paramètre d'ordre η définissant le degré d'orientation (voir Chapitre II.5.4) a été évalué en fonction de la concentration en GO (Figure V-8-c). Celui-ci varie de 0,6 à 0,9 avec respectivement 2 et 8% en masse de GO. Ces valeurs de η relativement élevées montrent une bonne orientation des feuillets de GO et valide ainsi l'orientation induite par la buse lors de l'extrusion des encres (Figure V-8-d). L'augmentation du paramètre d'ordre avec la concentration de l'encre de GO est cohérente avec la meilleure structuration des encres les plus concentrées.

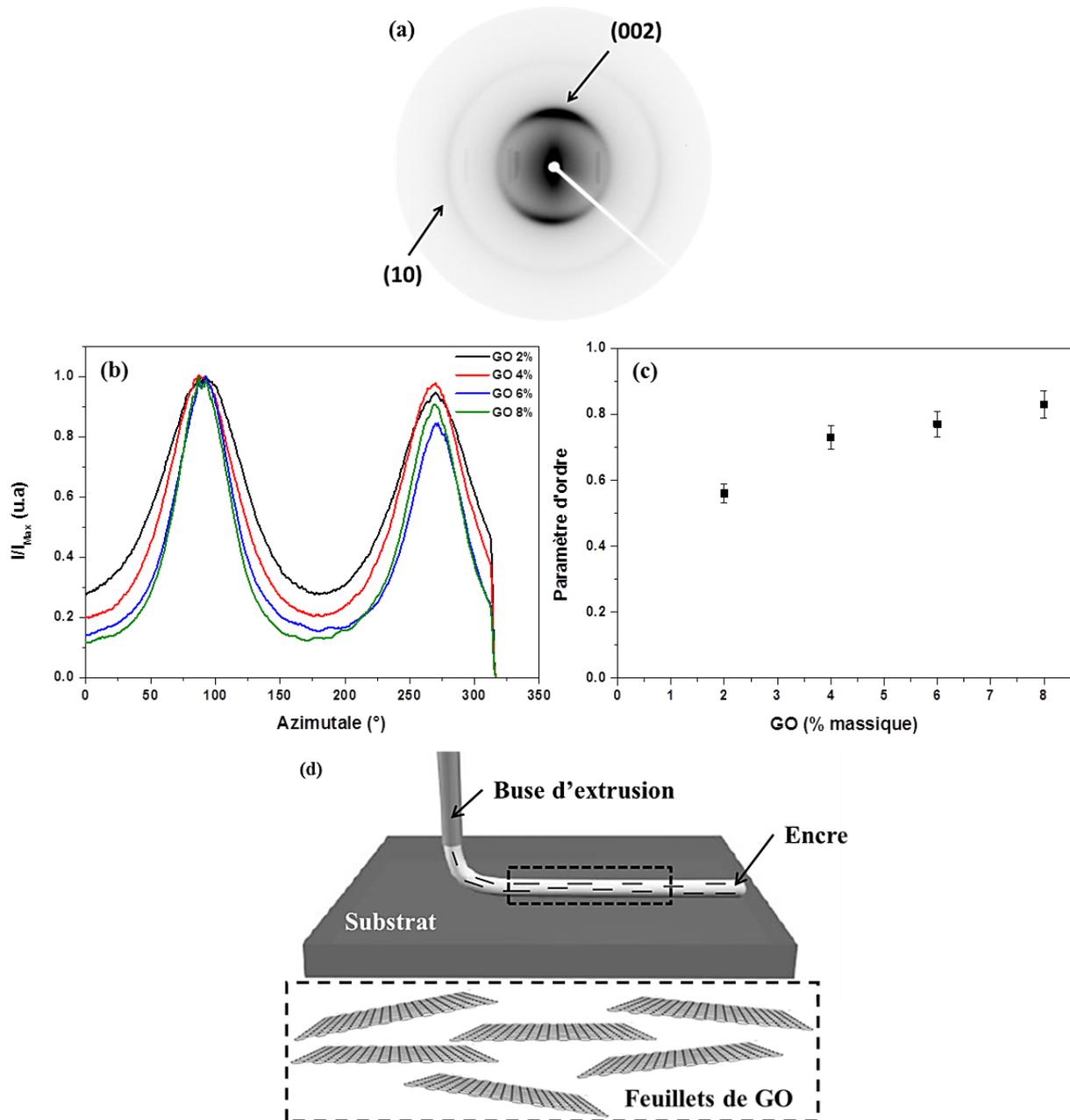


Figure V-8 : (a) Exemple de figure de diffraction 2D des objets 3D lyophilisés à base de GO. (b) Intensité azimutale normalisée par l'intensité maximale, obtenue par intégration azimutale de la réflexion (002) pour différentes concentrations en GO. (c) Evolution du paramètre d'ordre η en fonction de la concentration en GO. (d) Représentation schématique de l'alignement horizontal des feuillets de GO lors de l'impression 3D.

- **Objets 3D réduits à base de rGO**

Les spectres DRX des objets 3D réduits chimiquement sous hydrazine présentent un pic de diffraction bien défini à $2\theta = 13,5^\circ$ (Figure V-9-a). Ce pic correspond à la distance $d_{(002)}$ entre deux feuillets de rGO¹¹. Cette distance $d_{(002)}$ varie très peu en fonction de la quantité de rGO et est en moyenne de 0,65 nm. La diminution de la distance $d_{(002)}$ entre le GO et le rGO est liée à l'élimination des groupements fonctionnels oxygénés en surface¹². Habituellement, la distance $d_{(002)}$ pour le rGO est inférieure à celle obtenue dans cette étude, avec un pic plutôt situé à $2\theta = 20^\circ$ ¹¹. Cependant, la distance $d_{(002)}$ du rGO dépend du procédé de réduction (hydrazine, thermique, hydrazine + thermique)¹³. Pour la réduction chimique sous hydrazine, la distance $d_{(002)}$ est la plus élevée. Ceci est dû à la dégradation incomplète des groupements carboxyles et carbonyles en surface¹². L'allure du pic de diffraction (002) évolue en fonction de la concentration initiale en GO. Celui-ci devient plus intense avec une largeur à mi-hauteur qui tend à rétrécir lorsque la concentration augmente. La longueur $L_{c(002)}$ a été évaluée et augmente avec la concentration initiale en GO (Tableau V-3). De ce fait, le rapport $L_{c(002)}/d_{(002)}$ augmente également avec la concentration de GO. Ces rapports sont quasiment identiques à ceux des systèmes composés de GO. En effet, la réduction chimique sous hydrazine agit uniquement sur la réorganisation intrinsèque du feuillet¹². Ainsi, le nombre de feuillets empilés est directement lié aux propriétés des systèmes initiaux à base de GO.

Les mesures de spectroscopie Raman des objets à base de rGO présentent les bandes D et G caractéristiques d'un système carboné (Figure V-9-b). Le rapport I_D/I_G a été évalué à 1,1 et est indépendant de la concentration initiale en GO (Tableau V-3). Ce rapport I_D/I_G est supérieur à celui des objets composés de GO, montrant la réorganisation de la microstructure lors de la réduction chimique. L'élimination des composés oxygénés modifie l'hybridation des carbones sp^3 pour former des domaines aromatiques de carbone sp^2 ¹².

L'intégration azimutale du cercle de diffraction (002) (Figure V-9-c) a permis d'évaluer le paramètre d'ordre de chacun des systèmes de rGO (Figure V-9-d). Le paramètre d'ordre augmente avec la quantité de rGO dans le système. Un tel comportement a été observé précédemment pour les objets à base de GO. Cependant, à concentration équivalente, le paramètre d'ordre est inférieur pour les échantillons à base de rGO.

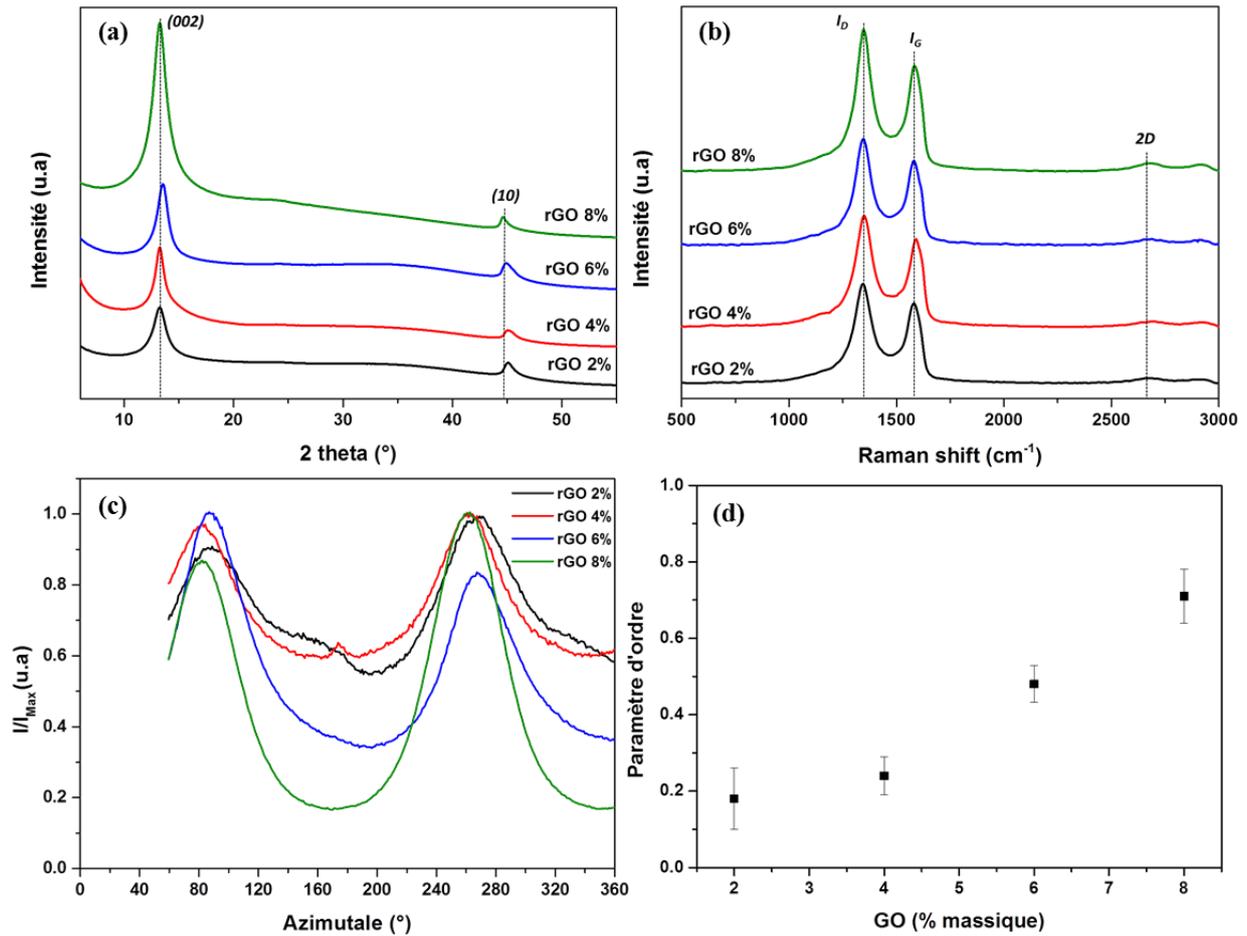


Figure V-9 : (a) Mesures DRX et (b) spectroscopie Raman des objets réduits sous hydrazine et composés de rGO à différentes concentrations. (c) Intensité azimutale normalisée par l'intensité maximale, obtenue par intégration azimutale de la réflexion (002) pour différentes concentrations en rGO. (d) Evolution du paramètre d'ordre η en fonction de la concentration initiale en GO.

Tableau V-3 : Résumé des paramètres physiques des objets 3D à base de GO réduits chimiquement sous hydrazine.

Système	Raman			DRX		
	Ratio I_D/I_G	Taille latérale des cristallites L_a (nm)	2θ (°)	$d_{(002)}$ (nm)	Taille de l'empilement des cristallites $L_{c(002)}$ (nm)	$L_{c(002)} / d_{(002)}$
GO 2% réduit	1,1	4	13,23	0,67	4,2	6,31
GO 4% réduit	1,08	4,1	13,31	0,661	4,95	7,5
GO 6% réduit	1,11	3,9	13,58	0,652	5,4	8,3
GO 8% réduit	1,13	3,87	13,17	0,672	6,51	9,7

- **Objets 3D carbonisé à base de graphite ex-GO**

Les objets 3D réduits sous hydrazine puis recuits à 1000 °C sous atmosphère inerte ont été caractérisés par DRX et spectroscopie Raman (Figure V-10). Chaque spectre DRX présente un pic intense aux alentours de $2\theta = 26^\circ$ (Figure V-10-a). Ce pic correspond à la diffraction du plan cristallographique (002) du graphite avec une distance $d_{(002)} = 0,34$ nm. Cette distance $d_{(002)}$ est indépendante de la concentration initiale de GO (Tableau V-4). La diminution de la distance $d_{(002)}$ après réduction sous hydrazine et recuit à haute température est liée à l'élimination de tous les groupements fonctionnels oxygénés en surface ainsi qu'à la réorganisation de la microstructure via la formation de carbone sp^2 . Cette organisation de la microstructure se traduit également par l'augmentation de la taille d'empilement des domaines cristallins $L_{c(002)}$ après traitement thermique (Tableau V-4). De ce fait, le nombre de feuillets qui se superposent augmente par rapport à ceux des systèmes à base de GO et de rGO. Egalement, cette dimension $L_{c(002)}$ tend à augmenter avec la concentration initiale en GO. Cet écart de $L_{c(002)}$ entre les systèmes de différentes concentrations est directement gouverné par la superposition initiale des feuillets de GO lors de l'impression 3D.

Les mesures de spectroscopie Raman montrent également une organisation supérieure de la microstructure après recuit à 1000 °C (Figure V-10-b). Le rapport I_D/I_G évalué à 1,35 en moyenne est supérieur à ceux des objets à base de GO et de rGO. La taille latérale L_a évaluée en moyenne à 15,7 nm est indépendante de la quantité initiale de GO. Cette taille est multipliée par trois par rapport à celle des objets réduits. Ainsi, le traitement thermique haute température des objets à base de GO assure la croissance de la microstructure pour former des domaines graphitiques plus larges et plus étendus.

L'intégration azimutale du cercle de diffraction (002) (Figure V-10-c) permet d'évaluer le paramètre d'ordre pour les systèmes carbonisés (Figure V-10-d). Celui-ci augmente avec la quantité initiale de GO. Cette augmentation du paramètre d'ordre peut être une nouvelle fois reliée à l'orientation et l'empilement initiaux des feuillets GO après extrusion. Le paramètre d'ordre augmente après carbonisation des systèmes. Ainsi, le traitement thermique haute température accentue l'orientation de la microstructure graphitique issue du GO.

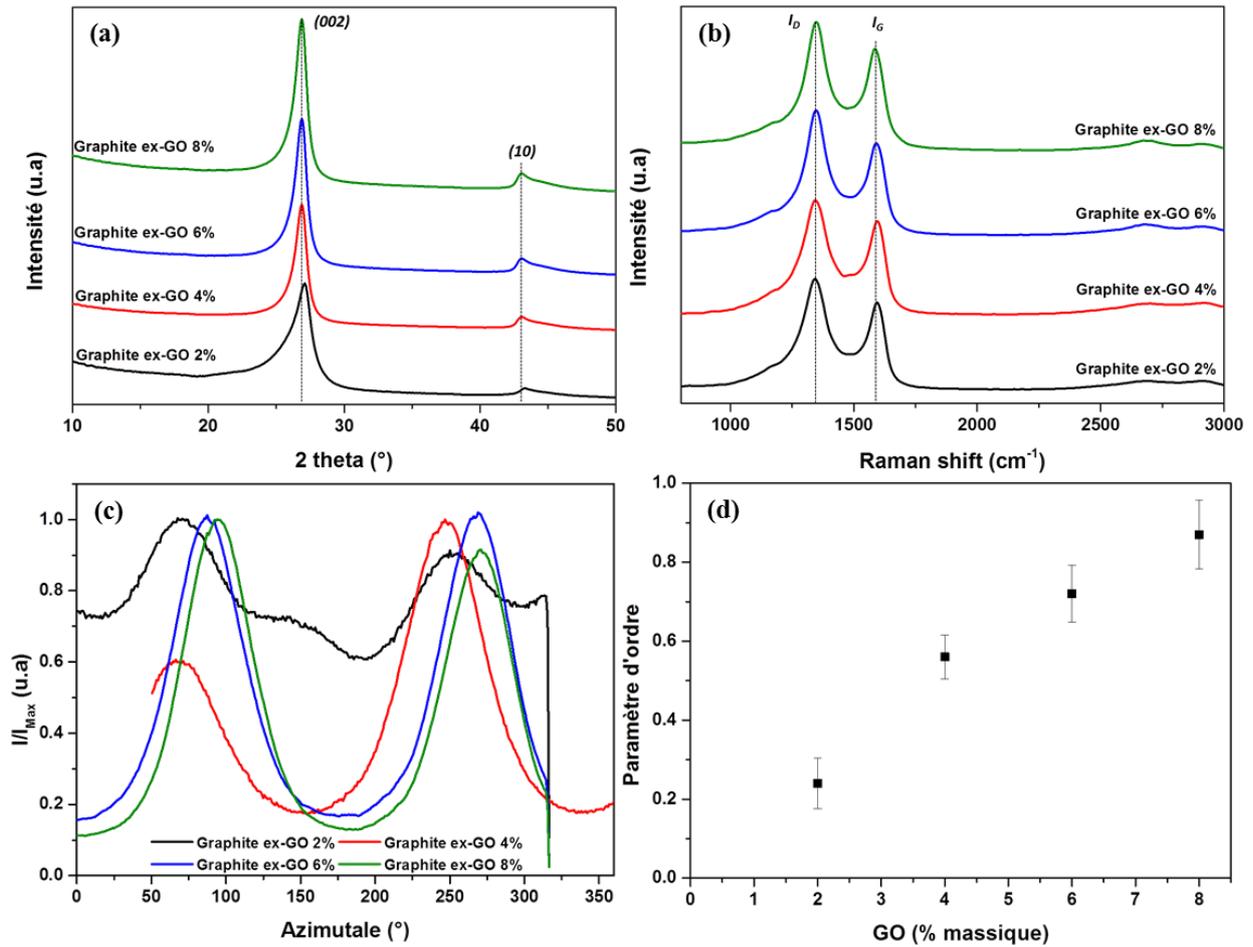


Figure V-10 : (a) Mesures DRX et (b) spectroscopie Raman des objets réduits sous hydrazine puis carbonisés à 1000 °C sous atmosphère inerte. (c) Intensité azimutale normalisée par l'intensité maximale, obtenue par intégration de la réflexion (002) et (d) évolution du paramètre d'ordre η en fonction de la concentration initiale de GO.

Tableau V-4 : Résumé des paramètres physiques des objets 3D à base de GO réduits chimiquement sous hydrazine puis recuits à 1000 °C sous atmosphère inerte.

Système	Raman		DRX			
	Ratio I_D/I_G	Taille latérale des cristallites L_a (nm)	2θ (°)	$d_{(002)}$ (nm)	Taille de l'empilement des cristallites $L_c(002)$ (nm)	$L_c(002)/d_{(002)}$
Graphite ex-GO 2%	1,37	15,8	26,8	0,338	7,43	22
Graphite ex-GO 4%	1,31	15,43	26,13	0,341	7,87	23,1
Graphite ex-GO 6%	1,352	15,6	26,2	0,34	8,72	25,7
Graphite ex-GO 8%	1,41	16	26,05	0,342	11,2	32,7

La conductivité électrique des objets 3D a été évaluée en fonction de la quantité de GO et de l'état du système (Figure V-11). La conductivité électrique des objets carbonisés (Graphite ex-GO) est supérieure à celle des objets réduits sous hydrazine (rGO) de plus d'un ordre de grandeur. Egalement, la conductivité électrique des objets tend à augmenter avec la quantité initiale de GO. Cette augmentation peut être reliée aux dimensions des domaines graphitiques qui augmentent avec la quantité initiale de GO. Cependant, les valeurs de conductivité électrique de 9 à 15,7 S.cm⁻¹ sont relativement faibles pour des systèmes carbonisés. La structure alvéolaire et poreuse formée par les feuillets de GO (voir Paragraphe V.I.3) peut expliquer ces valeurs de conductivité. Il sera vu par la suite que l'évolution de la conductivité électrique dépend de la densité et de la porosité des objets 3D carbonisés.

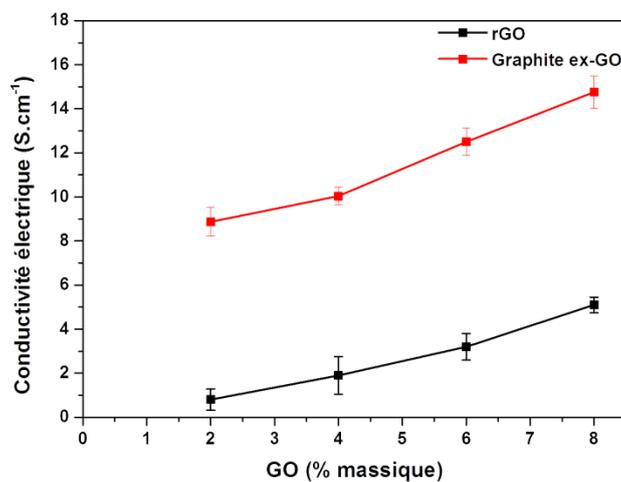


Figure V-11 : Evolution de la conductivité électrique des objets 3D réduits sous hydrazine (rGO), et réduits sous hydrazine puis recuits à 1000 °C (Graphite ex-GO) sous atmosphère inerte en fonction de la quantité initiale de GO.

V.1.5 Densité et propriétés surfaciques

Les mesures de densité par flottaison et de BET mettent en évidence l'effet des traitements chimiques, thermiques et de la quantité initiale de GO sur la densité intrinsèque et la porosité des objets 3D (Figure V-12). Les densités intrinsèque et géométrique augmentent avec la quantité initiale de GO. L'augmentation de la densité intrinsèque est due à l'organisation supérieure de la microstructure. Pour la densité géométrique, il s'agit de l'empilement supérieur des feuillets de GO observés par imagerie MEB (Figure V-6) lorsque la concentration augmente. De ces faits, la porosité des objets 3D diminue avec la quantité de GO. Ainsi, l'augmentation de la conductivité électrique (voir Paragraphe V.1.4) avec la quantité de GO peut directement être reliée à l'augmentation de la densité et à la réduction de la porosité des objets 3D. Egalement, la densité des objets carbonisés est supérieure à celle des objets réduits sous hydrazine pour une même concentration initiale en GO (Tableau V-5). Cette différence est due à l'organisation et à la modification de la microstructure des objets carbonisés. La porosité inférieure des objets carbonisés se traduit par la hausse de la

conductivité électrique mesurée (Tableau V-5). Enfin, la quantité initiale de GO affecte les propriétés surfaciques des objets 3D (Figure V-12-c). La quantité de gaz adsorbée diminue lorsque la quantité de GO augmente. Ceci se traduit par une diminution de la surface spécifique et du volume des pores (Tableau V-5). Egalement, l'augmentation importante de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions relatives atteste d'un système carboné mésoporeux. Celle-ci est moins marquée pour le système le plus concentré. Ainsi, l'augmentation de la concentration initiale en GO permet de réduire la porosité interne et surfacique. Une voie pour augmenter la densité et la conductivité électrique et réduire la porosité des objets carbonisés à base de GO sera développée par la suite (Paragraphe V.2).

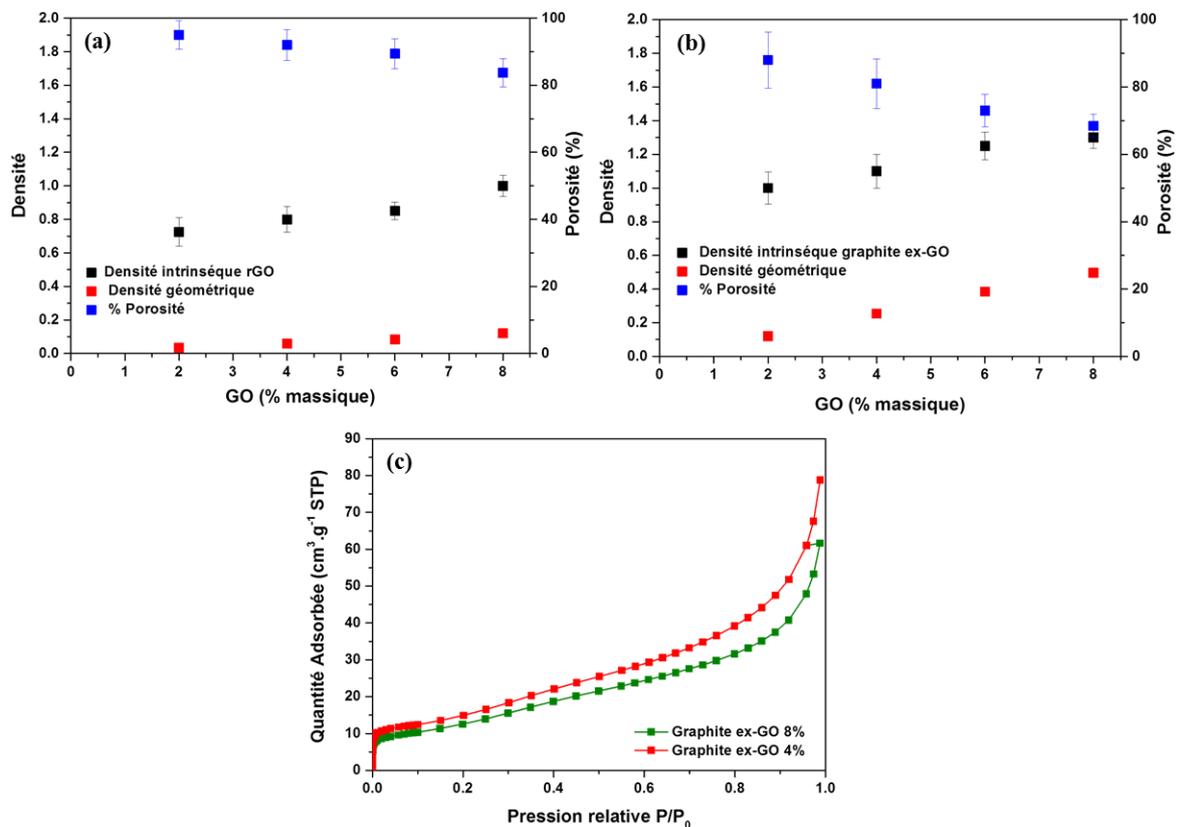


Figure V-12 : Evolution de la densité intrinsèque obtenue par mesure de flottaison, de la densité géométrique et du pourcentage de porosité en fonction de la quantité initiale de GO des objets 3D (a) réduits sous hydrazine, et (b) carbonisés à 1000 °C. (c) Isothermes d'adsorption sous azote obtenus par BET pour des objets 3D carbonisés composés initialement de 4 et 8 % de GO.

Tableau V-5 : Résumé des propriétés physiques pour des objets réduits chimiquement et carbonisés à 1000 °C, contenant initialement 4 et 8% de GO.

Système objet 3D	Densité intrinsèque	Densité géométrique	Porosité (%)	Surface spécifique BET (m².g⁻¹)	Volume des pores (cm³.g⁻¹)	Conductivité électrique (S.cm⁻¹)
rGO 8%	1	0,12	83,7	/	/	5,1
Graphite ex-GO 8%	1,3	0,5	68,4	42	0,09	14,8
Graphite ex-GO 4%	1,1	0,25	81	49	0,12	10,4

V.1.6 Propriétés mécaniques

Les tests mécaniques en compression ont permis d'évaluer la tenue mécanique des objets 3D lyophilisés, réduits et carbonisés en fonction du pourcentage de compression (Figure V-13). La limite du capteur de force de 10 N permet d'évaluer une contrainte maximale en compression de 1 MPa. Tous les objets 3D sont hautement compressibles et atteignent la contrainte maximale détectable sans subir de rupture. Ce comportement est typique de celui d'un aérogel carboné^{8,9}. Cette contrainte maximale a été atteinte pour des pourcentages en compression différents suivant les états et la concentration initiale en GO. Un pourcentage de compression d'environ 100 % correspond à l'aplatissement complet de l'objet (Figure V-13-a). Plus la concentration initiale en GO augmente plus le pourcentage de compression maximale diminue pour les objets réduits et carbonisés (Figure V-13-b-c). Cette évolution peut directement être reliée à la densité et à la macroporosité des objets 3D. En effet, plus la concentration initiale en GO augmente plus la densité intrinsèque des objets augmente et le pourcentage de porosité diminue (voir Paragraphe V.1.5). Egalement, le pourcentage de compression nécessaire pour détecter la contrainte maximale évolue en fonction de l'état du système (Figure V-13-d). Celle-ci est atteinte à un pourcentage de compression inférieur pour les objets carbonisés. Ce comportement mécanique est lié à une meilleure organisation de la microstructure et à une densité supérieure des objets recuits à 1000 °C (voir Paragraphe V.1.5). Le module d'Young en compression tend à augmenter avec la quantité de GO, et est maximal pour les objets 3D carbonisés (Tableau V-6).

L'ensemble des résultats précédents atteste de l'élaboration d'aérogels structurés et organisés à base de graphène par impression 3D directe d'encre de GO. Le bon contrôle de la formulation des encres ainsi que les traitements après impression permettent de contrôler les propriétés microstructurales, mécaniques et électriques. Cependant, la densité relativement faible et la porosité élevée des structures 3D à base de GO peuvent être un frein pour leur utilisation en tant qu'électrode ou comme renfort dans les matériaux composites. Une alternative serait alors de densifier les structures 3D carbonisées. Pour cela, l'utilisation d'encres composites semble prometteuse pour l'élaboration d'un matériau 3D carbonisé, dense, avec une bonne tenue mécanique, et une bonne conductivité électrique¹⁴.

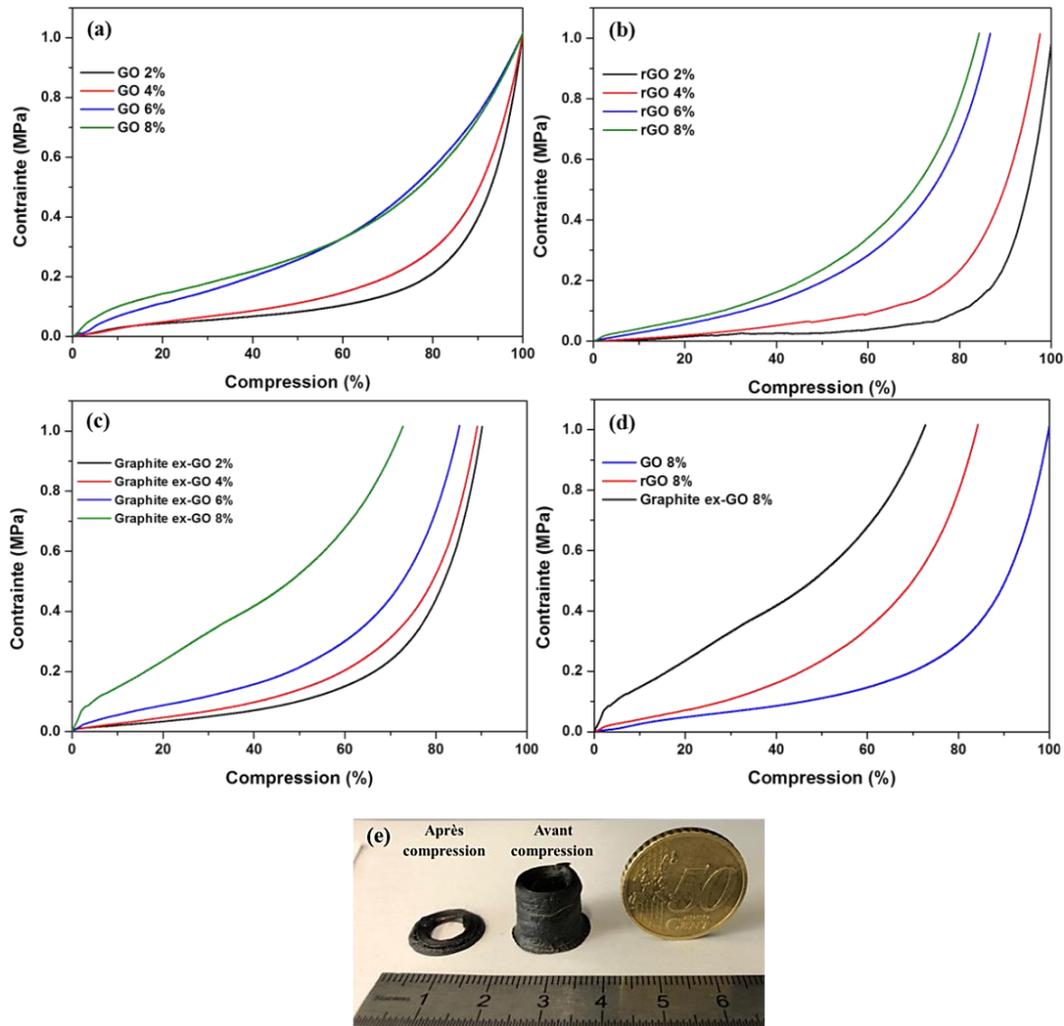


Figure V-13 : Tests mécaniques en compression des objets 3D (a) lyophilisés, (b) réduits sous hydrazine, (c) carbonisés à 1000 °C en fonction de la concentration initiale en GO (tests réalisés avec un capteur de force de 10N pouvant détecter une contrainte maximale de 1 MPa). (d) Comportement mécanique sous compression d'un objet 3D initialement composé de 8% en masse de GO pour les états lyophilisé, réduit chimiquement sous hydrazine, et carbonisé à 1000 °C. (e) Photographie avant et après test de compression pour un objet 3D carbonisé composé initialement de 6 % en masse de GO.

Tableau V-6 : Résumé des propriétés mécaniques en compression des objets 3D à base de GO réduits et carbonisés.

Système objet 3D	Module d'Young (MPa)	Compression maximale (%) (évaluée à 1 MPa)	Densité
rGO 2%	0,873	≈ 100	0.725
rGO 4%	0,91	97,54	0.8
rGO 6%	2,43	86,65	0.85
rGO 8%	2,8	84,14	1
Graphite ex-GO 2%	3,1	90	1.075
Graphite ex-GO 4%	4,78	89,1	1.1
Graphite ex-GO 6%	6,52	85,2	1.25
Graphite ex-GO 8%	10,32	72,8	1.3

V.2 Elaboration de structures 3D composites carbonisées à base de GO-lignine

V.2.1 Formulation et rhéologie des encres composites GO-lignine

Les encres composites à base de GO-lignine avec une concentration totale de 8 % en masse dans l'eau ont été observées par microscopie optique (Figure V-14). De manière générale, ces encres composites présentent une bonne homogénéité. Seuls quelques agrégats sont visibles lorsque la quantité de lignine augmente dans le mélange GO-lignine. La formation de ces agrégats provient de la précipitation de la lignine en milieu acide, milieu dans lequel est initialement dispersé le GO. Il sera montré par la suite que ces agrégats n'affectent pas l'impression 3D et seront détruits lors de l'extrusion (voir Paragraphe V.2.2). La biréfringence des échantillons atteste d'une phase nématique pour chacune des encres contenant du GO. Comme pour les encres de GO seul (Paragraphe V.1.1), ces encres composites GO-lignine présentent déjà une orientation des feuillets avant impression.

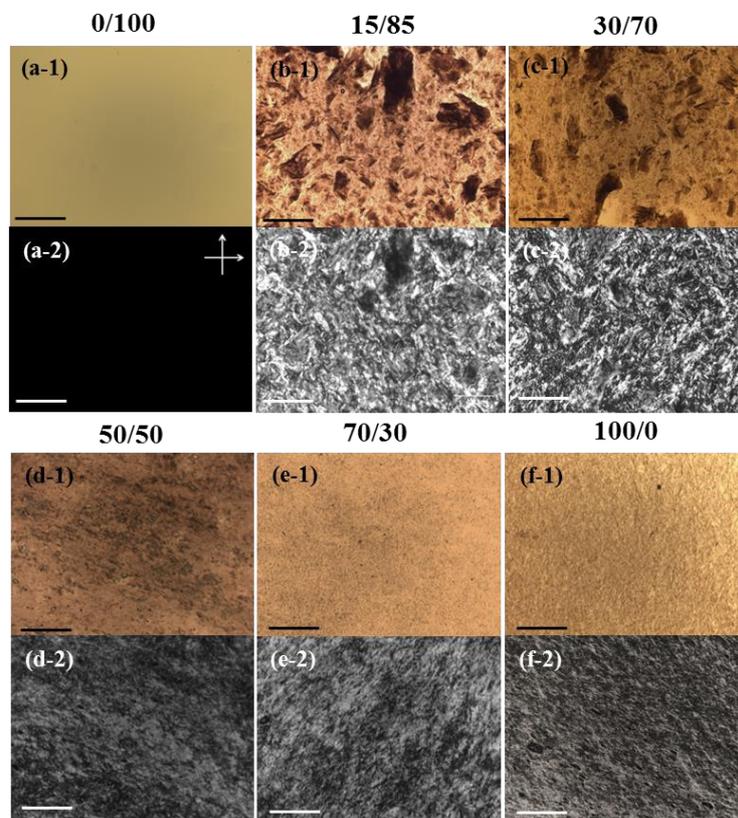


Figure V-14 : Images de microscopie optique en lumière (1) non polarisée et (2) entre polariseur et analyseur croisés d'encres composite à base de GO et de lignine concentrées à 8 % en masse dans l'eau à différents ratios GO/lignine (a) 0/100, (b) 15/85, (c) 30/70, (d) 50/50, (e) 70/30 et (f) 100/0 (échelle 200 µm).

L'étude des propriétés rhéologiques des encres composites GO-lignine est nécessaire pour assurer l'impression d'objet 3D uniforme. L'évolution de la viscosité sous cisaillement en fonction de la composition des encres a été évaluée (Figure V-15-a). Pour une encre pure lignine, la viscosité reste constante lors du cisaillement et est relativement faible. Cette solution de lignine présente un comportement Newtonien inadapté pour l'impression 3D. Par contre, les encres composites présentent

un caractère rhéofluidifiant nécessaire pour l'impression 3D. Egalement, la viscosité des encres composites augmente avec la quantité de GO. Le comportement rhéologique des encres composites est essentiellement guidé par la quantité de GO en solution (voir Paragraphe V.1.1). Les propriétés viscoélastiques des encres composites ont été évaluées par des mesures de rhéologie en oscillation (Figure V-15-b). Les encres composites de GO-lignine présentent le même comportement viscoélastique que les encres de GO pur (voir Paragraphe V.1.1). A faible contrainte le module élastique G' est constamment supérieur au module de perte G'' . Ce comportement dit « solide » est maximal pour une encre pure GO et est atténué lorsque le ratio en lignine augmente. Il est possible de déterminer la limite d'élasticité de chaque encre lorsque $G' = G''$. Cette limite d'élasticité diminue lorsque la quantité de lignine augmente (Figure V-15-c). Les valeurs obtenues sont comparables à celles des encres pures GO. Celles-ci sont suffisantes pour assurer la bonne superposition des couches lors de l'impression. Comme pour les encres pures GO, le dépassement de la limite d'élasticité des encres composites traduit le cisaillement favorable à l'alignement des domaines nématiques.

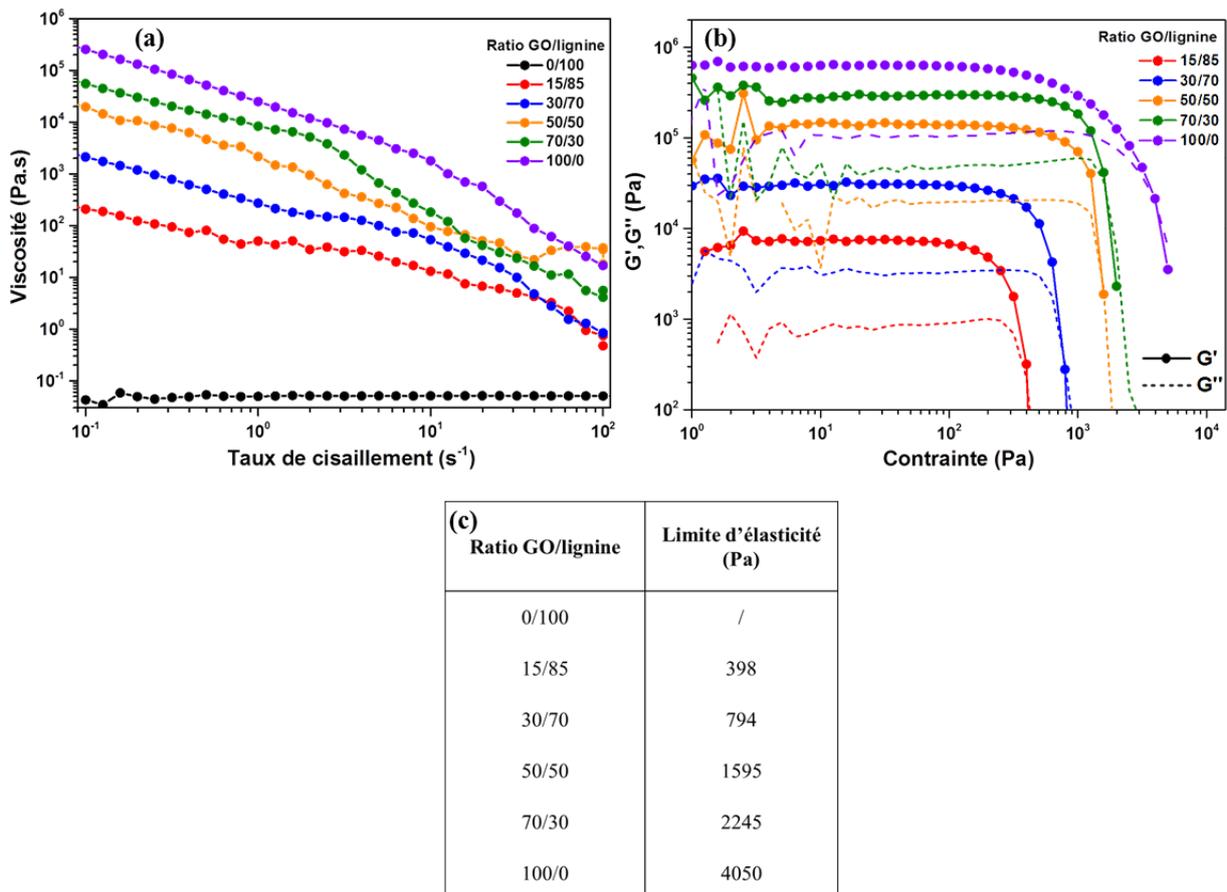


Figure V-15 : Comportement rhéologique (a) sous cisaillement, (b) sous oscillation des encres composites concentrées à 8 % en masse dans l'eau à différents ratios GO/lignine. (c) Tableau résumé des limites d'élasticité des encres composites GO-lignine obtenues à partir des mesures (b) sous oscillation.

V.2.2 Relation entre rhéologie et procédé d'impression

Le comportement viscoélastique des encres composites dépend de la contrainte de cisaillement appliquée lors de l'extrusion. Celle-ci dépend de la pression appliquée ainsi que de la géométrie de la buse (équation I-3). La pression appliquée a été mesurée durant l'impression des objets (Figure V-16-a). Elle apparaît relativement constante tout le long de l'impression sans être perturbée par la présence des quelques agrégats visibles en microscopie optique (voir Paragraphe V.2.1). Pour un débit donné, la pression augmente lorsque la fraction de GO dans les encres augmente. Un comportement identique a pu être observé pour les encres pures GO (voir Paragraphe V.1.2). Les contraintes de cisaillement ont pu être déterminées et comparées à la limite d'élasticité des encres (Figure V-16-b). Toutes les contraintes de cisaillement sont supérieures aux limites d'élasticité respectives des encres. Ainsi lors de l'extrusion les encres composites présentent un comportement « liquide » avec un alignement optimal des feuillets de GO.

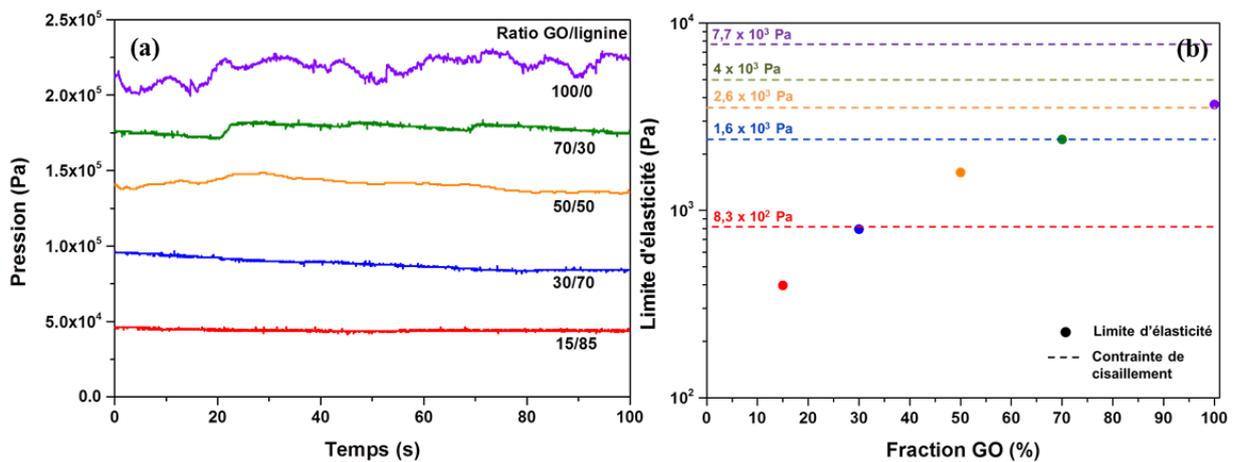


Figure V-16 : (a) Evaluation de la pression à travers la buse lors de l'extrusion des encres composites à 8 % en masse dans l'eau pour différents ratios GO/lignine. (b) Comparaison de la limite d'élasticité des encres avec la contrainte de cisaillement appliquée sur l'encre lors de l'impression.

V.2.3 Propriétés thermiques

Les propriétés de dégradation thermique des objets 3D composites de GO-lignine ont été évaluées par ATG (Figure V-17-a). Le programme thermique des mesures comporte une étape de traitement sous air jusqu'à 250 °C puis un recuit haute température jusqu'à 1000 °C sous gaz inerte. L'ajout de lignine dans les objets de GO accroît considérablement le rendement carbone (Figure V-17-b). Le pourcentage de résidu est quasiment multiplié par six entre un système pur GO et un système avec un ratio GO/lignine de 15/85. Lors de la stabilisation, une perte de masse majeure d'environ 40 % a lieu pour des objets de pur GO. Celle-ci correspond à la réduction du GO via l'élimination de tous les groupements oxygénés. Ce comportement traduit des réactions de réticulation entre la lignine et le GO augmentant la stabilité des objets à la dégradation thermique. La lignine apparaît comme le principal apport de carbone pour ces objets composites. Ces études de dégradation thermique montrent

l'apport de la lignine sur les propriétés thermiques finales des objets composites. Le rendement carbone relativement élevé laisse attendre une augmentation de la densité des objets composites. Cette densification permettrait alors d'améliorer la tenue mécanique et la conductivité électrique des matériaux.

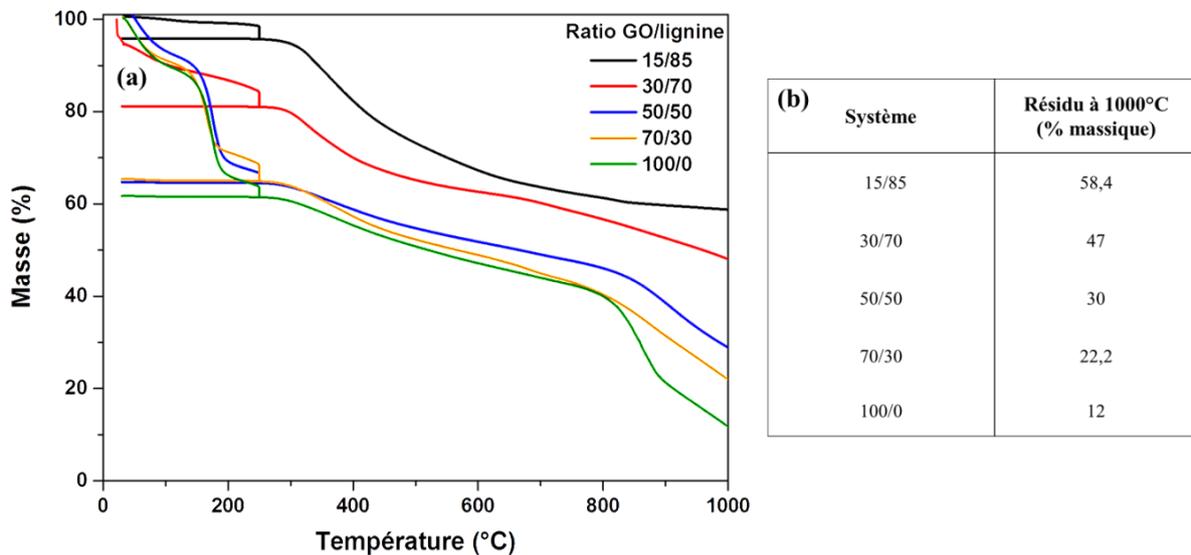


Figure V-17 : (a) Analyses ATG des objets 3D composites composés de différents ratios GO/lignine. (b) Tableau récapitulatif du rendement carbone en pourcentage massique après recuit à 1000 °C.

V.2.4 Morphologie et structure des objets 3D composites

La morphologie et la structure des échantillons composites lyophilisés de GO-lignine à différents ratios ont été caractérisées par microscopie optique et microscopie électronique (Figure V-18). Comme pour les encres pures GO, l'impression d'encre composite GO-lignine concentrées à 8 % en masse permet d'assurer l'élaboration de structures 3D uniformes (Figure V-18-a). Visuellement, les échantillons présentent une couleur marron attestant de la présence de lignine (Figure V-18-a-1). Lorsque la quantité de lignine diminue la couleur devient noire équivalente à celle des objets pur GO (Figure V-18-a-4). La surface de chaque échantillon présente des striures horizontales correspondant à la superposition du filament d'encre lors de l'impression. Cette superposition en couche par couche apparaît bien régulière pour chacun des objets (Figure V-18-b). La structure interne de chaque objet présente comme pour le GO seul une structure alvéolaire (Figure V-18-c). Cette structure est obtenue par la superposition des feuillets de GO. Cette superposition semble bien hiérarchisée avec une orientation horizontale préférentielle des feuillets. L'orientation horizontale peut être une nouvelle fois reliée à l'alignement des feuillets de GO lors de l'extrusion des encres. La quantité de lignine n'affecte pas la structure interne des objets précurseurs.

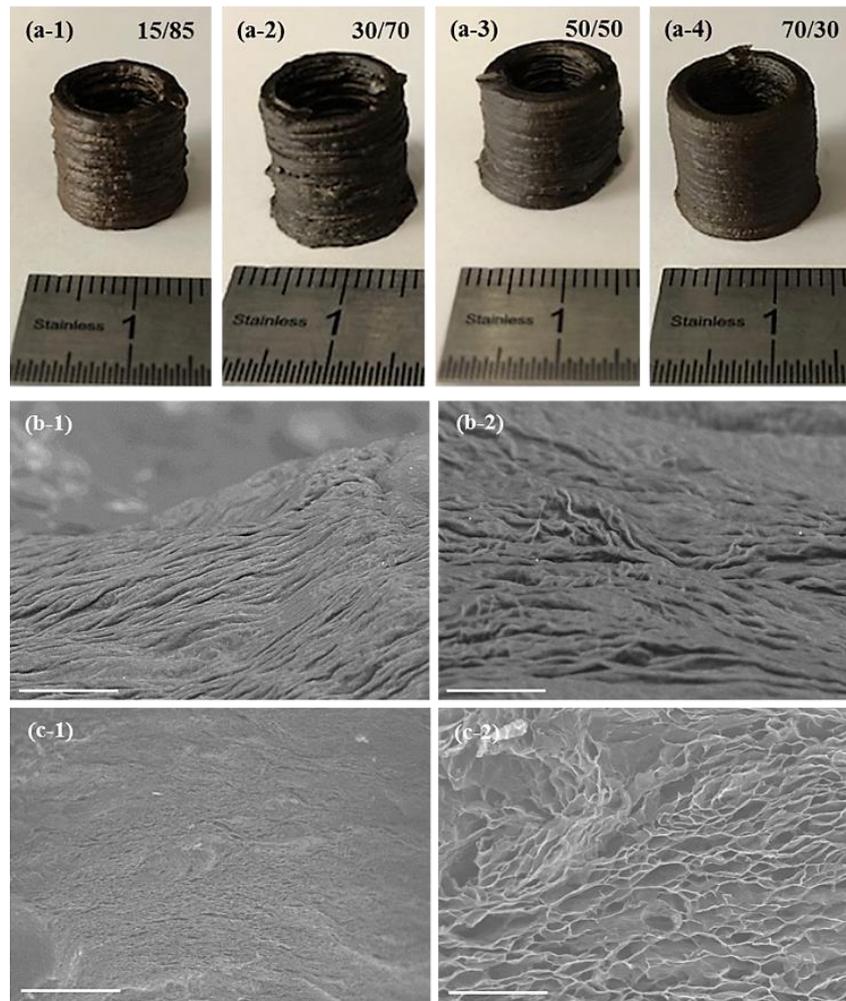


Figure V-18 : (a) Photographies des objets imprimés en 3D et lyophilisés à base d'encre composite GO-lignine concentrées à 8 % en masse dans l'eau avec les ratios GO/lignine : (1) 15/85, (2) 30/70, (3) 50/50, (4) 70/30. Images MEB (b) de la surface (échelles (1) 200 μm , (2) 100 μm) et (c) de la structure interne des objets composites (échelles (1) 50 μm , (2) 10 μm).

La morphologie et la structure interne des échantillons ex-GO-lignine carbonisés à 1000 °C ont été observées par microscopie optique et imagerie MEB (Figure V-19). Visuellement, les objets apparaissent tous noir foncé avec une surface toujours striée (Figure V-19-a). Egalement, la morphologie globale de chaque objet est conservée avec l'absence de recroquevillement ou de fissure comme parfois observé avec les échantillons de pur GO. L'alignement préférentiel de la microstructure s'atténue avec l'augmentation de la quantité de lignine dans le système (Figure V-19-b). Egalement la morphologie alvéolaire initiale disparaît et tend à former des empilements plus compacts avec la disparition des espaces vacants lorsque la quantité de lignine augmente (Figure V-19-c). De ce fait, la présence de lignine semble réduire la porosité interne des objets 3D après recuit à 1000 °C. Cette évolution peut être liée à l'augmentation du rendement carbone via la quantité supérieure de lignine dans les objets composites (voir Paragraphe V.2.3).

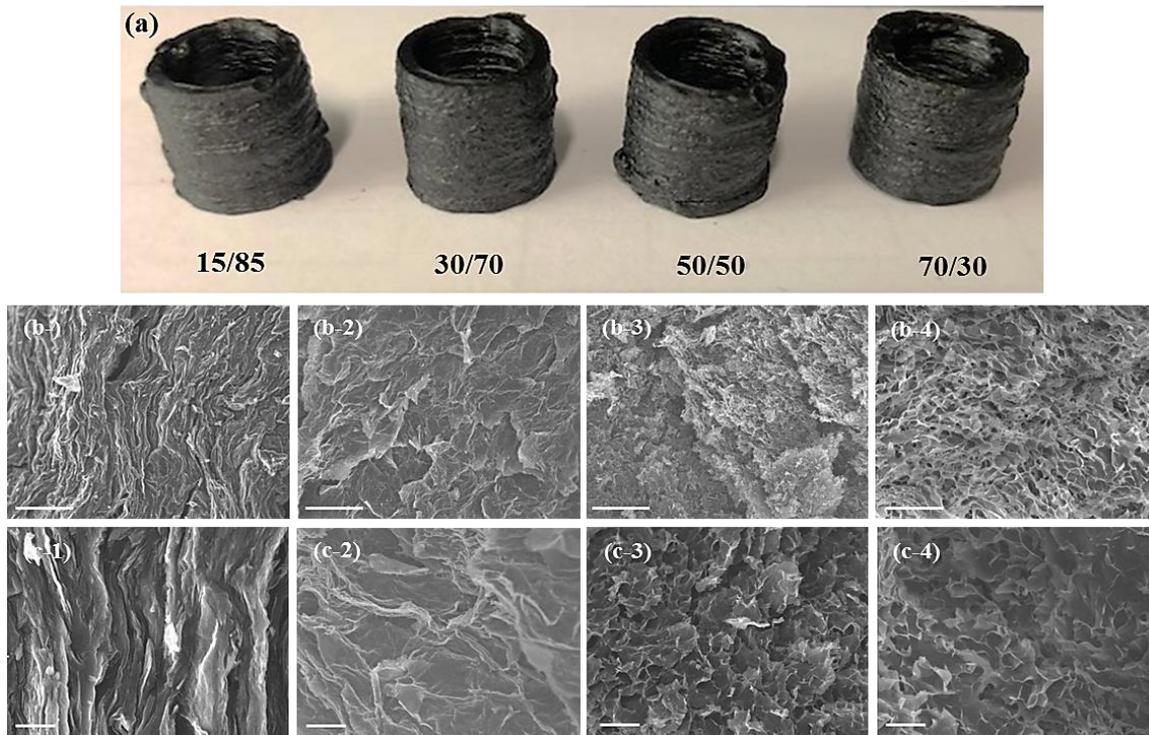


Figure V-19 : (a) Photographie des objets composites imprimés en 3D pour différents ratios GO/lignine puis carbonisés à 1000 °C sous atmosphère inerte. (b, c) Images MEB de la coupe tangentielle des cylindres avec des ratios initiaux GO/lignine (1) 15/85, (2) 30/70, (3) 50/50, (4) 70/30, échelles (b) 50 µm, (c) 5 µm.

V.2.5 Propriétés microstructurales

Les propriétés microstructurales des objets composites GO-lignine lyophilisés et carbonisés ont été évaluées par DRX et spectroscopie Raman en fonction du ratio GO/lignine. Le paramètre d'ordre sera également évalué pour confirmer l'alignement des feuillets de GO lors de l'extrusion.

- **Objets 3D composites GO-lignine lyophilisés**

Les analyses DRX des objets composites lyophilisés montrent un pic de diffraction aux alentours de $2\theta = 10^\circ$ (Figure V-20-a). Ce pic de diffraction correspond au plan cristallographique (002) entre les feuillets de GO. La position du pic évolue en fonction du ratio GO/lignine. Lorsque la quantité de lignine augmente le pic est décalé vers des plus petits angles de diffraction. Cette évolution traduit l'augmentation de la distance $d_{(002)}$ entre les feuillets de GO (Tableau V-7). Cet espacement supérieur peut directement être relié à la diminution de la quantité de GO dans le système. Egalement, l'intensité et la largeur à mi-hauteur des pics de diffractions (002) évoluent en fonction de la composition en GO/lignine. La largeur à mi-hauteur augmente avec l'augmentation de la quantité de lignine. De ce fait, la taille d'empilement des domaines cristallins $L_{c(002)}$ tend à diminuer (Tableau V-7). Le nombre de feuillets superposés tend également à diminuer avec la réduction de la fraction de GO dans le système.

Les mesures de spectroscopie Raman des objets composites correspondent aux spectres typiques d'un système carboné à base de GO (Figure V-20-b). Le rapport I_D/I_G évolue très peu en fonction de la composition des systèmes (Tableau V-7). Seule l'allure des bandes D et G évoluent avec le ratio GO/lignine. La largeur à mi-hauteur des bandes tend à diminuer avec l'augmentation de la quantité de GO dans le système, montrant une organisation supérieure de la microstructure pour les systèmes les plus concentrés en GO. Egalement, la taille latérale L_a des cristallites est la même pour chacun des systèmes composites et pur GO, traduisant l'organisation latérale de la microstructure (Tableau V-7).

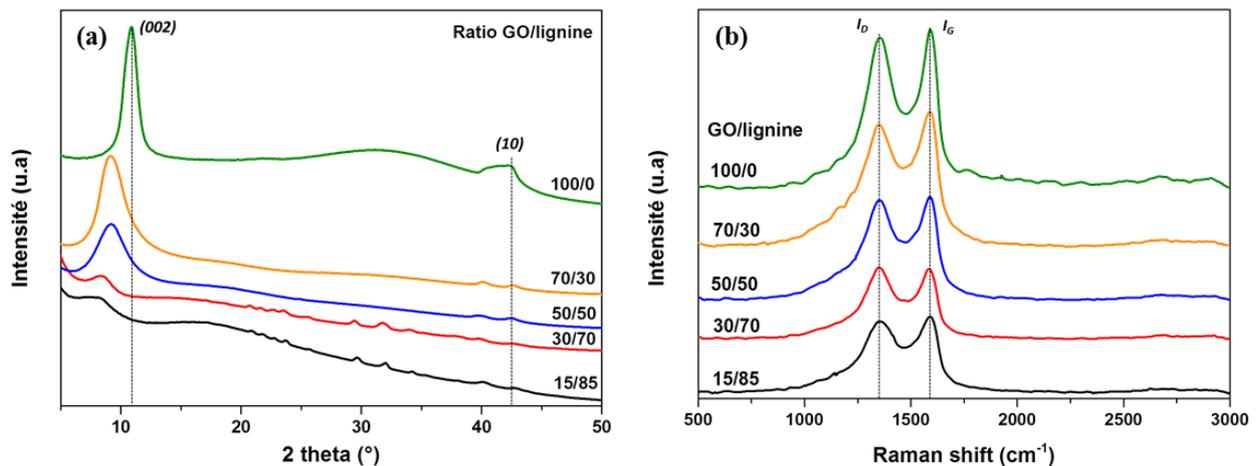


Figure V-20 : (a) Mesures DRX et (b) spectroscopie Raman des objets composites GO-lignine lyophilisés.

Tableau V-7 : Résumé des paramètres de la microstructure des objets composites lyophilisés à base de GO-lignine.

Système ratio GO/lignine	Raman			DRX		
	Ratio I_D/I_G	Taille latérale des cristallites L_a (nm)	2θ (°)	$d_{(002)}$ (nm)	Taille de l'empilement des cristallites $L_{c(002)}$ (nm)	$L_{c(002)}/d_{(002)}$
15/85 lyophilisé	0,94	4,68	7,78	1,13	2,3	2
30/70 lyophilisé	1	4,4	8,54	1,04	3,47	3,3
50/50 lyophilisé	0,98	4,48	9,02	0,98	6,46	6,6
70/30 lyophilisé	0,95	4,63	9,16	0,96	7,21	7,5
100/0 lyophilisé	0,97	4,5	11,1	0,796	8,34	10,5

L'orientation des feuillets de GO dans les objets composites a été évaluée par intégration azimutale du cercle de diffraction (002) (Figure V-21). Chaque système possède des renforts d'intensité en haut et en bas du cercle de diffraction (002) (Figure V-21-a-1-4). Ces renforts se traduisent par deux pics d'intensité positionnés à 90° et 270° après intégration azimutale (Figure V-21-b). La présence et la position de ces pics d'intensité attestent d'une orientation horizontale des feuillets

de GO. Cependant, les renforts sont moins marqués pour les systèmes avec la fraction de GO la plus faible. Le paramètre d'ordre diminue lorsque la quantité de GO dans le système diminue (Figure V-21-c). Ce paramètre d'ordre évolue de 0,16 à 0,65 pour les systèmes composés respectivement de 15 et 70 % de GO. Cette évolution du paramètre d'ordre est identique à celle obtenue pour le système pur GO (voir Paragraphe V.1.4). Ces paramètres d'ordre relativement élevés montrent que l'orientation de feuillet de GO est assurée lors de l'extrusion des encres (voir Figure V-8-d).

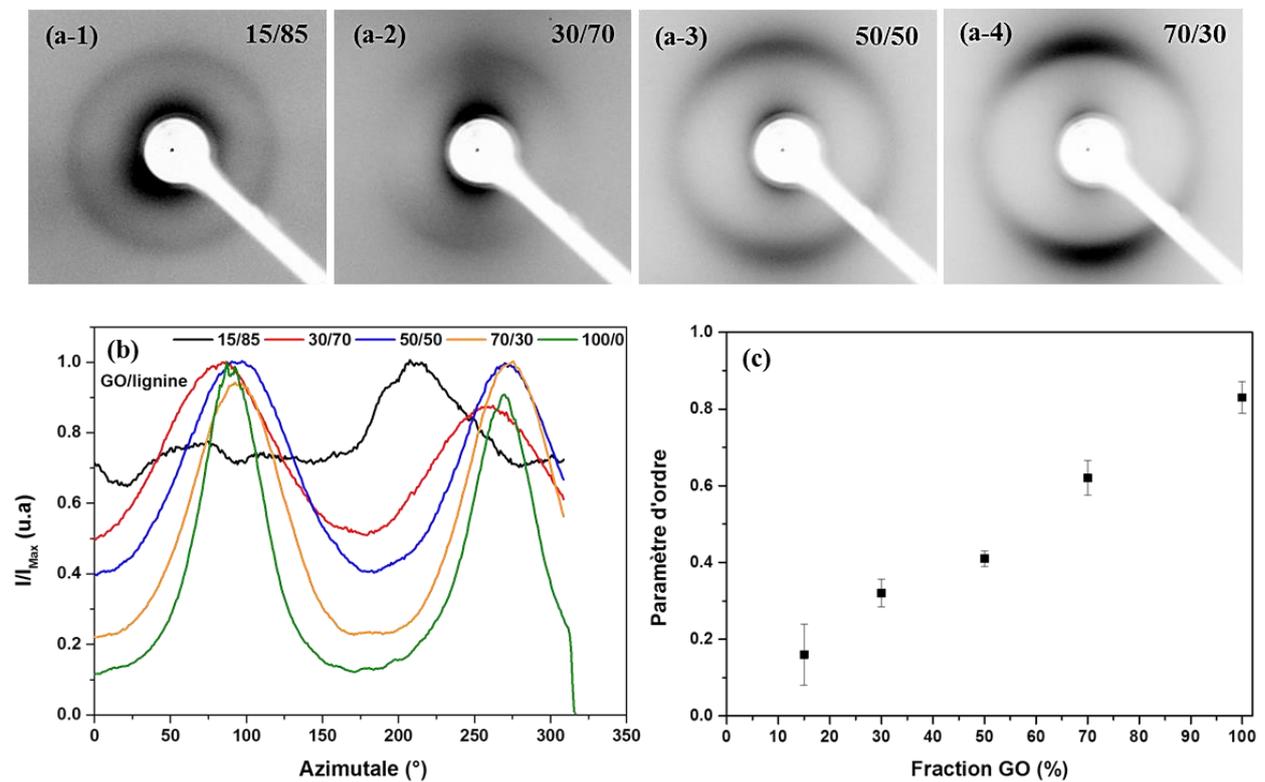


Figure V-21 : (a) Figures de diffraction 2D pour les objets 3D composites lyophilisés pour différents ratios GO/lignine. (b) Intensité azimutale normalisée par l'intensité maximale, obtenue par intégration azimutale de la réflexion (002). (c) Evolution du paramètre d'ordre η en fonction de la fraction de GO.

- **Objets 3D composites carbonisés ex-GO-lignine**

Les spectres DRX des objets 3D recuits à 1000 °C présentent tous un pic de diffraction positionné aux alentours de $2\theta = 26^\circ$, correspondant au pic de diffraction (002) du graphite (Figure V-22-a). Ceci atteste d'une réorganisation de la microstructure des systèmes composites après carbonisation avec la formation de carbone sp^2 . La distance $d_{(002)}$ entre les plans n'évolue que très peu en fonction de la composition initiale du système (Tableau V-8). Cependant l'allure des pics évolue en fonction de la composition des systèmes. Plus la quantité de lignine augmente plus l'intensité du pic diminue avec une augmentation de la largeur à mi-hauteur. La taille d'empilement des domaines cristallins $L_{c(002)}$ ainsi que le nombre de plan par domaine diminuent avec l'augmentation de la quantité de lignine (Tableau V-8). L'ajout de lignine dans le système tend à désorganiser la microstructure. La

microstructure des systèmes composites GO-lignine carbonisés reste tout de même bien mieux organisée par rapport à celle obtenue avec des systèmes pure lignine (voir Chapitre III).

Les mesures de spectroscopie Raman montrent également une organisation de la microstructure des objets carbonisés (Figure V-22-b). Le rapport I_D/I_G est supérieur à celui des objets précurseurs, montrant la croissance et l'organisation de la microstructure après traitement thermique. Ce rapport dépend de la quantité de lignine (Tableau V-8). La croissance latérale L_a diminue avec l'addition de lignine. Ces caractérisations montrent une nouvelle fois l'apport du GO sur l'organisation de la microstructure des matériaux carbonés ex-lignine (voir Chapitre IV).

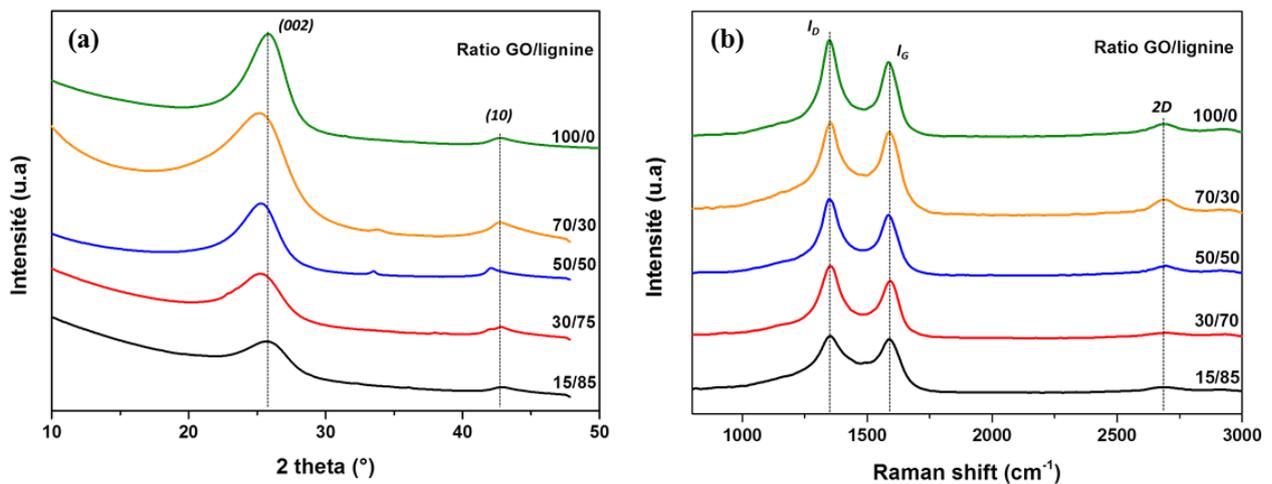


Figure V-22 : (a) Mesures DRX et (b) spectroscopie Raman des objets composites carbonisés ex-GO-lignine à 1000 °C.

Tableau V-8 : Résumé des paramètres de microstructure des objets composites carbonisés ex-GO-lignine.

Système ratio GO/lignine	Raman		DRX			
	Ratio I_D/I_G	Taille latérale des cristallites L_a (nm)	2θ (°)	$d_{(002)}$ (nm)	Taille de l'empilement des cristallites $L_{c(002)}$ (nm)	$L_{c(002)}/d_{(002)}$
15/85 carbonisé	1,03	11,7	25,42	0,333	2,8	8,4
30/70 carbonisé	1,09	12,36	25,3	0,332	3,06	9,2
50/50 carbonisé	1,15	13,05	25,48	0,334	4,42	13,2
70/30 carbonisé	1,26	14,3	25,52	0,335	6,23	18,6
100/0 carbonisé	1,41	16	26,05	0,342	11,2	32,7

L'orientation de la microstructure des objets carbonisés a été évaluée par intégration azimutale du cercle de diffraction (002) du graphite (Figure V-23). Chaque système présente des renforts horizontaux sur les motifs de diffraction (Figure V-23-a-1-4). L'orientation horizontale de la microstructure est donc conservée après carbonisation. Cependant, ces renforts s'atténuent lorsque la

quantité de lignine augmente dans le système. Ceci est traduit par la diminution du paramètre d'ordre (Figure V-23-b-c). De manière générale, le paramètre d'ordre est supérieur pour les objets carbonisés par rapport aux objets précurseurs. Ceci montre que la croissance de la microstructure lors de la carbonisation se fait suivant la même direction que les feuillets de GO précurseurs. La notion de « calque » pour la croissance de la microstructure sur les feuillets de GO peut-être la raison de cette hausse du paramètre d'ordre¹⁵. Ainsi, le GO assure l'organisation microstructurale des objets 3D carbonisés.

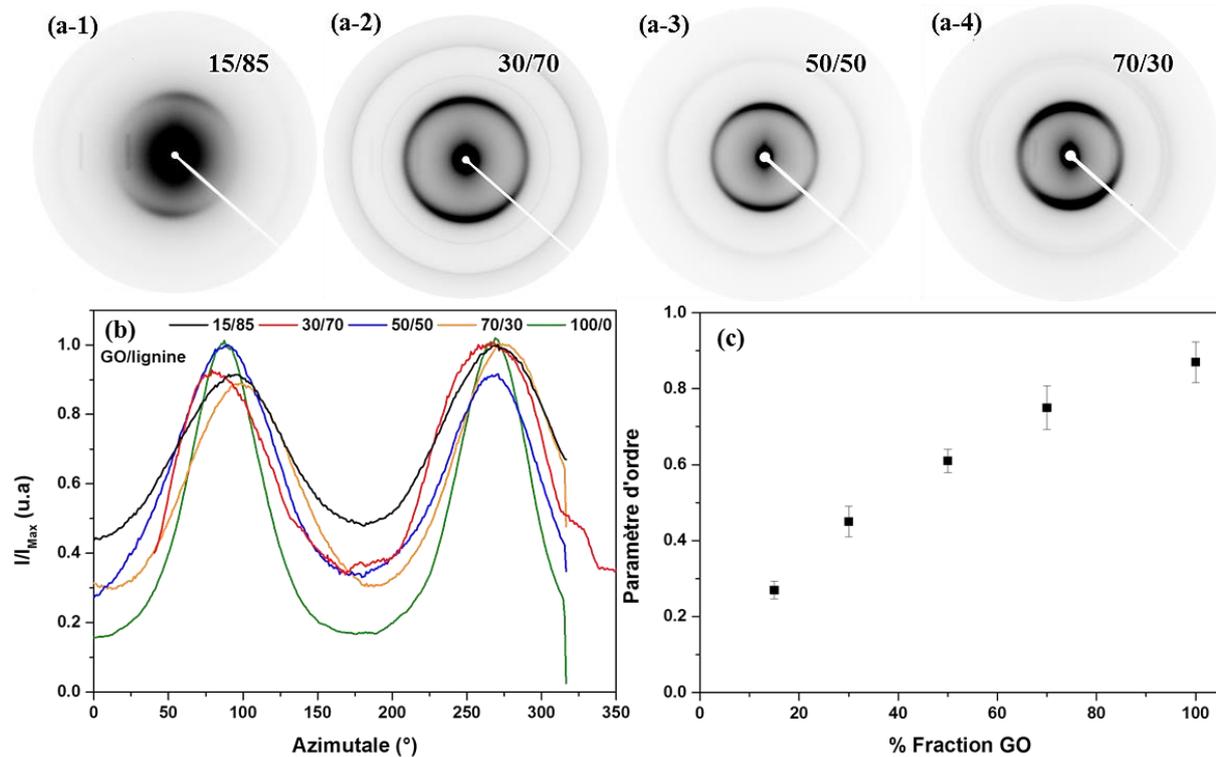


Figure V-23 : (a) Figures de diffraction 2D pour les objets 3D composites carbonisés pour différents ratios GO/lignine. (b) Intensité azimutale normalisée par l'intensité maximale, obtenue par intégration azimutale de la réflexion (002). (d) Evolution du paramètre d'ordre η en fonction de la fraction initiale de GO.

V.2.6 Densité et propriétés de conductivité électrique

La densité, les propriétés texturales et la conductivité électrique des objets composites GO-lignine recuits à 1000 °C dépendent de la fraction initiale de GO (Figure V-24). La densité intrinsèque des objets carbonisés apparaît relativement constante entre 1,7 et 1,8 jusqu'à une fraction 50/50 GO/lignine, puis tend à chuter à 1,2 pour un système pur GO (Figure V-24-a). La densité géométrique présente le même comportement que la densité intrinsèque. Pour les fractions de GO les plus basses, la densité géométrique est proche de la densité intrinsèque. Ainsi, le pourcentage de porosité est relativement faible. Lorsque la quantité de GO augmente le pourcentage de porosité augmente fortement jusqu'à atteindre 90 % pour les objets purs GO (Tableau V-9). La densité intrinsèque élevée des objets peut être reliée au rendement carbone élevé des objets comportant le plus de lignine (voir

Paragraphe V.2.3). Ainsi, la dégradation thermique de la lignine permet d'accroître la densité des objets 3D à base de GO. Egalement, l'ajout de lignine dans le système initial réduit la quantité d'azote adsorbée à la surface des objets (Figure V-24-b). La surface spécifique et le volume des pores des objets carbonisés diminuent de plus d'un ordre de grandeur entre le système pur GO et le ratio GO/lignine 15/85 (Tableau V-9). Il est une nouvelle fois montré que l'ajout de lignine permet d'obtenir des objets moins poreux après carbonisation. Cette densification générale du matériau par l'ajout de lignine est également visible via l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la quantité de GO (Figure V-24-c). En effet, la conductivité électrique des matériaux possède le même comportement que la densité en fonction de la fraction de GO initiale. Les conductivités électriques les plus élevées sont obtenues pour les fractions en GO intermédiaires, là où la densité intrinsèque des objets est la plus élevée. La conductivité électrique augmente avec l'organisation et l'orientation de la microstructure (voir Paragraphe V.1.4). Elle est maximale à 560 S.cm^{-1} pour les objets GO/lignine 30/70 (Tableau V-9).

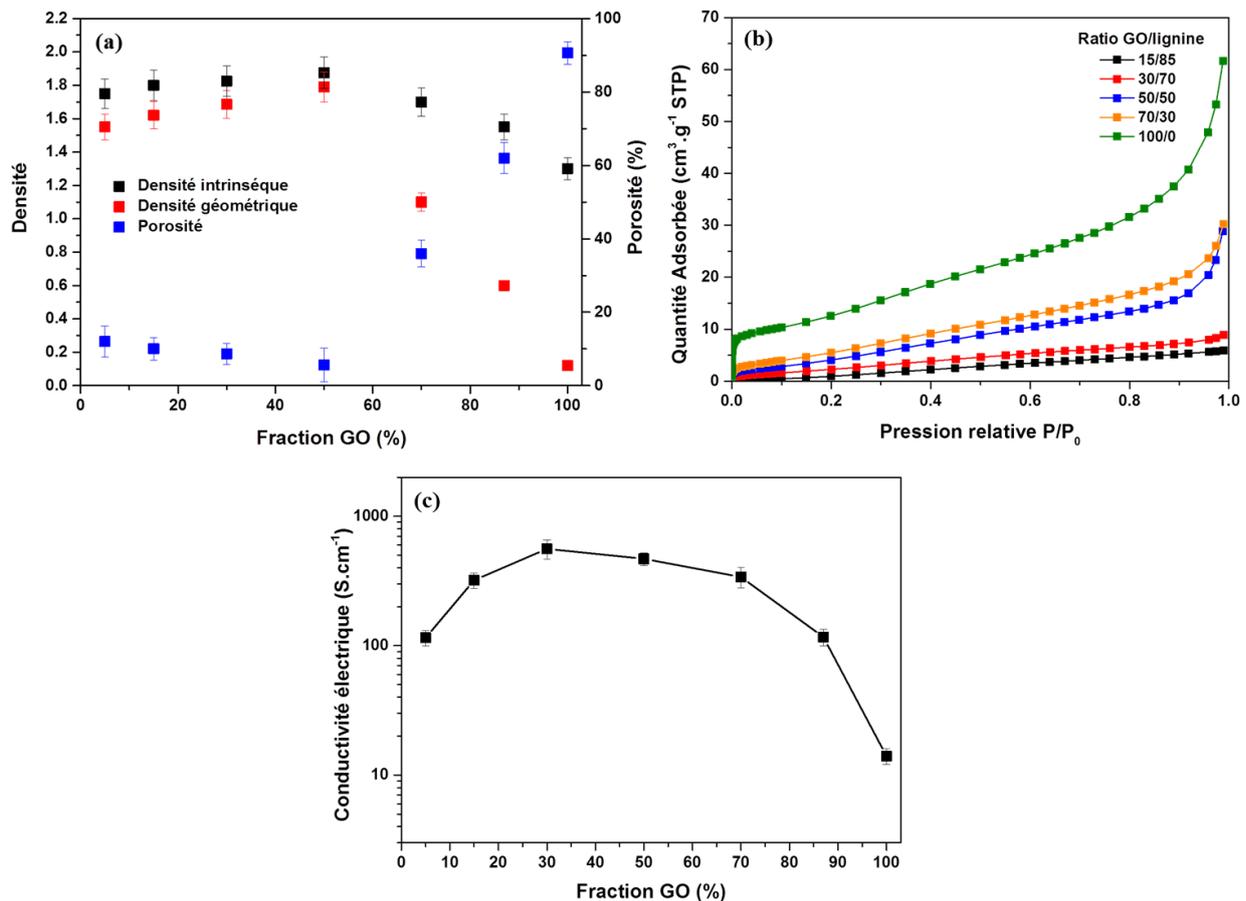


Figure V-24 : (a) Evolution de la densité intrinsèque obtenue par les mesures de flottaison, de la densité géométrique, du pourcentage de porosité, en fonction de la fraction initiale de GO. (b) Isothermes d'adsorption sous azote obtenus par BET des objets 3D carbonisés en fonction du ratio GO/lignine. (c) Evolution de la conductivité électrique en mesure deux points en fonction de la fraction de GO initiale.

Tableau V-9 : Résumé des propriétés physiques des objets 3D carbonisés à 1000 °C en fonction de la composition initiale des encres de GO-lignine.

Système ratio GO/lignine	Densité intrinsèque	Densité géométrique	Porosité (%)	Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹)	Volume des pores (cm ³ .g ⁻¹)	Conductivité électrique (S.cm ⁻¹)
15/85 carbonisé	1,8	1,62	10	4	0,024	320
30/70 carbonisé	1,82	1,69	8,7	7	0,031	560,5
50/50 carbonisé	1,87	1,8	5,6	12	0,06	468
70/30 carbonisé	1,7	1,1	36	18	0,05	340
100/0 carbonisé	1,3	0,5	68,4	42	0,09	14,8

V.2.7 Propriétés mécaniques

Les tests mécaniques en compression des objets 3D composites GO-lignine recuits à 1000 °C ont permis d'évaluer leurs propriétés mécaniques en fonction de la composition initiale (Figure V-25). La tenue mécanique des objets 3D augmente avec l'ajout de lignine, permettant d'atteindre un module d'Young de 1520 MPa et une contrainte à la rupture de 43,9 MPa (Figure V-25-b). Egalement, le taux de compression des objets 3D est largement diminué avec l'augmentation de la quantité de lignine (Tableau V-10). Cette diminution est liée à la hausse de la densité intrinsèque des objets 3D (voir Paragraphe V.2.6). Ainsi, la lignine sert de renfort mécanique dans les objets 3D composites GO-lignine.

Les propriétés mécaniques des objets 3D carbonisés ex-GO-lignine sont particulièrement intéressantes. Le contrôle du ratio GO/lignine dans les objets précurseurs permet d'obtenir soit des objets hautement compressibles, soit des objets ductiles voir fragiles. Ces comportements sont directement guidés par la densité intrinsèque et la microstructure des matériaux. Les propriétés mécaniques obtenues sont supérieures à celles référencées dans la littérature pour l'élaboration d'objets 3D par impression d'encre composite^{14,16}.

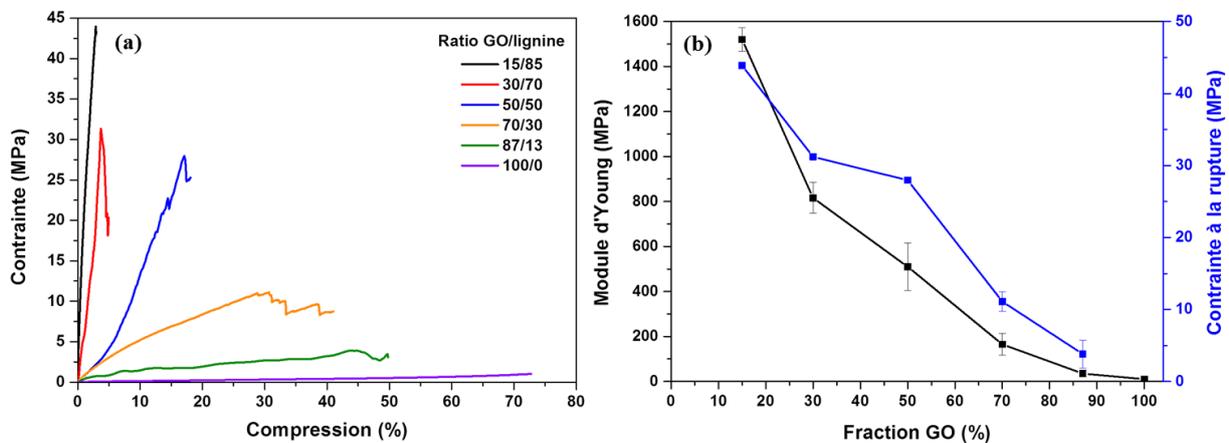


Figure V-25 : (a) Tests mécaniques en compression et (b) évolution du module d'Young et de la contrainte à la rupture des objets 3D composites GO-lignine carbonisés à 1000 °C en fonction de la fraction initiale de GO.

Tableau V-10 : Résumé des propriétés mécaniques des objets 3D composites carbonisés.

Système composite GO/lignine carbonisé 1000°C	Module d'Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Compression maximale (%)
15/85	1520	43,9	2,8
30/70	816	31,2	3,7
50/50	510	27,6	17,1
70/30	165,1	11,1	29,5
87/13	35,2	3,8	44,7
100/0	10,32	/	72,8

La tenue mécanique et la densité géométrique du système lignine-GO développé ont été comparées aux propriétés rapportées dans la littérature pour des assemblages de carbone et graphène (Figure V-26). Une loi de puissance a pu être définie montrant la dépendance du module d'Young des matériaux avec la densité géométrique. Cette loi suit le modèle des solides cellulaires, dans lequel la rigidité des matériaux diminue significativement au fur et à mesure que leur densité diminue¹⁷. Le tracé log-log montre que pour chaque système le module d'Young est proportionnel à la densité géométrique avec $\alpha \sim 2,5$. Ces valeurs similaires d'exposants montrent que le comportement en compression des objets lignine-GO est identique à celui des aérogels. Cependant, pour des densités géométriques proches, le module d'Young des objets lignine-GO est supérieur d'un ordre de grandeur par rapport à celui des aérogels de carbone. Ces observations montrent une nouvelle fois l'effet bénéfique apporté par la lignine sur les propriétés physiques des aérogels de graphène.

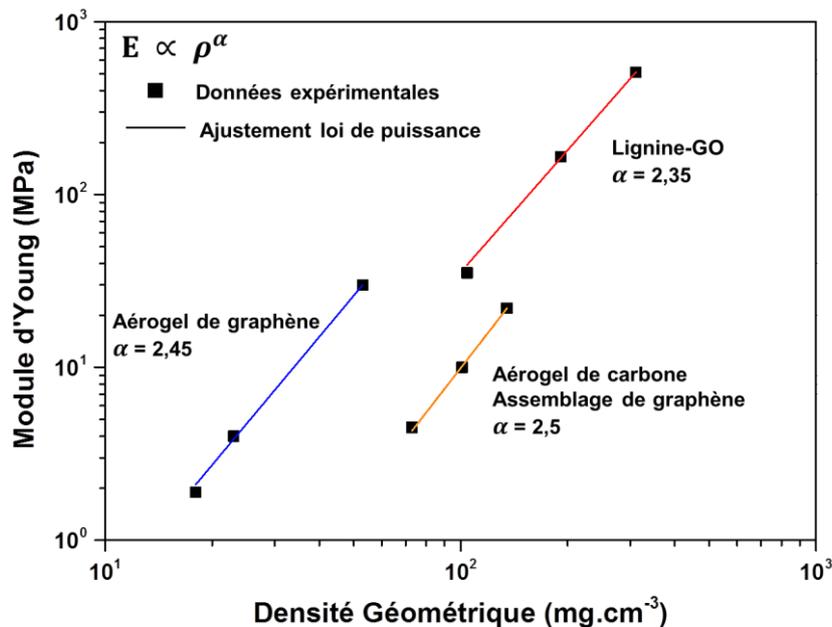


Figure V-26 : Relation entre le module d'Young et la densité géométrique d'objets 3D à base de graphène.

V.3 Conclusion

L'élaboration d'objets 3D carbonisés par extrusion d'encre composite GO-lignine a été rapportée pour la première fois. Il a été montré que la rhéologie et les propriétés viscoélastiques des solutions de GO à haute concentration assurent la formation d'objet 3D uniforme par impression directe d'encre. Les encres pures GO permettent d'obtenir des aérogels carbonés. Ces objets sont hautement compressibles avec un pourcentage de porosité élevée et une microstructure bien organisée. L'orientation des feuillets de GO a pu être contrôlée lors du passage des encres à travers la buse d'extrusion lors de l'impression. L'orientation des feuillets apparaît maximale lorsque la contrainte de cisaillement dans la buse est supérieure à la limite d'élasticité des encres. Malgré une microstructure bien organisée, les valeurs de conductivité électrique après carbonisation apparaissent relativement faibles. Pour cela l'impression 3D d'encre composite GO-lignine a été étudiée. En fonction de la composition du système, la tenue mécanique et la conductivité électrique des objets carbonisés ont été grandement améliorées. Cette amélioration a pu être attribuée à la hausse de la densité des matériaux grâce au rendement carbone élevé de la lignine et à l'organisation microstructurale du GO. Ainsi, chacun des composants assurent des propriétés composites finales intéressantes. Le GO permet d'assurer l'impression 3D avec ses propriétés rhéologiques et d'organiser la microstructure. La lignine apporte le rendement carbone et la densité au matériau carbonisé. L'impression 3D d'objets carbonés denses et conducteurs d'électricité à partir d'un précurseur naturel est rapportée pour la première fois.

Des propriétés mécaniques semblables ont déjà été obtenues par l'impression d'encres composites à base de GO et de polymères minéraux¹⁴. Cependant dans ce cas, les valeurs de conductivité électrique sont relativement faibles. A noter également que cette référence ne prend pas en compte la densité du matériau mais uniquement l'organisation microstructurale.

Malgré les bonnes propriétés de notre système composite GO-lignine, des voies d'amélioration s'ouvrent alors pour accroître la tenue mécanique et la conductivité électrique. Une des voies serait de remplacer la lignine par un polymère tel que le PAN qui possède un bon rendement carbone et une microstructure bien organisée après traitement thermique haute température.

REFERENCES

1. A. M'Barki, L. Bocquet, A. Stevenson. Linking Rheology and Printability for Dense and Strong Ceramics by Direct Ink Writing. *Sci. Rep.* **7**, 1–10 (2017).
2. J.A. Lewis. Direct Ink Writing of 3D Functional Materials. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 2193–2204 (2006).
3. C.Vallés, R.J. Young, D.J. Lomax, I.A. Kinloch. The rheological behaviour of concentrated dispersions of graphene oxide. *J. Mater. Sci.* **49**, 6311–6320 (2014).
4. Y. Liu, C. Chen, L. Liu, G. Zhu, Q. Kong, R. Hao, W. Tan. Rheological behavior of high concentrated dispersions of graphite oxide. *Soft Mater.* **13**, 167–175 (2015).
5. G. Siqueira, D. Kokkinis, R. Libanori, M.K. Hausmann, A.S. Gladman, A. Neels, P. Tingaut, T. Zimmermann, J.A. Lewis, A. R. Studart. Cellulose Nanocrystal Inks for 3D Printing of Textured Cellular Architectures. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1604619, (2017).
6. Z. Xu, C. Gao. Aqueous Liquid Crystals of Graphene Oxide. *ACS Nano* **5**, 2908–2915 (2011).
7. K. Fu, Y. Wang, C. Yan, Y. Yao, Y. Chen, J. Dai, S. Lacey, Y. Wang, J. Wan, T. Li, Z. Wang, Y. Xu, L. Hu. Graphene Oxide-Based Electrode Inks for 3D-Printed Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **28**, 2587–2594 (2016).
8. Y. Jiang, Z. Xu, T. Huang, Y. Liu, F. Guo, J. Xi, W. Gao, C. Gao. Direct 3D Printing of Ultralight Graphene Oxide Aerogel Microlattices. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1–8 (2018).
9. C. Zhu, T.Y.J. Han, E.B. Duoss, A.M. Golobic, J.D. Kuntz, C.M. Spadaccini, M.A. Worsley. Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices. *Nat. Commun.* **6**, 1–8 (2015).
10. K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett.* **8**, 36–41 (2008).
11. L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapk. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **195**, 145–154 (2014).
12. S. Pei, H.M. Cheng. The reduction of graphene oxide. *Carbon* **50**, 3210–3228 (2012).
13. X. Gao, J. Jang, S. Nagase. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide : Reaction Mechanisms and Design. *J. Phys. Chem. C* **114**, 1–81 (2010).
14. J. Zhong, G.X. Zhou, P.G. He, Z.H. Yang, D.C. Jia. 3D printing strong and conductive geopolymer nanocomposite structures modified by graphene oxide. *Carbon* **117**, 421–426 (2017).
15. D. Papkov, A. Goponenko, O.C. Compton, Z. An, A. Moravsky, X.Z. Li, S.T. Nguyen, Y.A. Dzenis. Improved graphitic structure of continuous carbon nanofibers via graphene oxide templating. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5763–5770 (2013).
16. Y. Shao, C. Guizani, P. Grosseau, D. Chaussy, D. Beneventi. Use of lignocellulosic materials and 3D printing for the development of structured monolithic carbon materials. *Compos. Part B* **149**, 206–215 (2018).
17. J.L. Gibson, M.F. Ashby. Cellular Solids: Structure and Properties (Cambridge Univ. Press, 1999)

CONCLUSION GENERALE ET
PERSPECTIVES

Conclusion générale et Perspectives

L'ensemble de ces travaux de thèse ont montré que la lignine est un précurseur biosourcé prometteur pour l'élaboration de matériaux carbonés par voie liquide. Des nanofibres de carbone, des tresses de nanofibres de carbone et des objets 3D composites carbonisés à base de lignine ont pu ainsi être réalisés.

Le premier défi a été de réaliser la formulation de plusieurs solutions de lignine dans différents solvants afin d'assurer l'électrofilage. Le mélange lignine kraft Indulin AT/PVA/DMSO a alors été étudié. Ce nouveau système de formulation a pu se démarquer de ceux habituellement utilisés dans la littérature avec une lignine ayant peu d'impureté (3%) et un viscosifiant différent du PAN de coût élevé et de manipulation délicate. Les solutions d'Indulin AT/PVA/DMSO ont permis après électrofilage d'obtenir des mats de nanofibres ordonnées ou désorganisées suivant le collecteur utilisé. La relation entre la formulation des solutions et la morphologie des nanofibres a pu être établie. Un diagramme de phase ternaire lignine/PVA/DMSO a été élaboré afin d'indiquer les domaines d'électrofilage en fonction de la composition des solutions. Les mesures de DSC, DMA et TEM ont montré que la lignine et le PVA présentent des interactions plutôt favorables avec une miscibilité partielle entre eux dans les nanofibres. Les propriétés morphologiques, thermiques et mécaniques ont été déterminées en fonction de la composition du système. Les diamètres uniformes des nanofibres précurseurs tendent à augmenter de 450 à 750 nm avec l'ajout de PVA dans la formulation. Egalement, la tenue mécanique sous traction des mats de nanofibres augmente avec l'ajout de PVA. Cette évolution a pu être expliquée par l'organisation et le poids moléculaire supérieurs du PVA par rapport à ceux de la lignine. Il a également été montré que l'alignement parallèle des nanofibres précurseurs accentue la tenue mécanique du mat. L'étude thermique a montré que le PVA n'intervient pas dans le rendement carbone final. Seule la lignine Indulin AT forme un résidu carboné de 43 % en masse à 1000°C. Le système de formulation Indulin AT/PVA 70/30 a été privilégié pour l'étude des propriétés microstructurales, mécaniques et électrochimiques des nanofibres de carbone ex-lignine en fonction de la température de traitement thermique.

Le second défi a été d'élaborer des nanofibres de carbone ex-lignine. Pour cela un cycle de carbonisation adapté au système Indulin AT/PVA 70/30 a été réalisé afin d'accroître au maximum le rendement carbone. Les études ATG ont montré l'influence de la température maximale de traitement thermique ainsi que l'importance de l'étape de stabilisation sous air pour accroître le rendement carbone. Les propriétés morphologiques, microstructurales, mécaniques et électrochimiques des nanofibres de carbone ex-lignine ont été évaluées. Le diamètre des nanofibres précurseurs de plusieurs centaines de nanomètres a été divisé par quatre après carbonisation. La tenue mécanique des mats de nanofibres de carbone augmente après recuit. Le module d'Young est multiplié par trois et la

Conclusion générale et Perspectives

contrainte à la rupture est multipliée par sept permettant d'obtenir respectivement les valeurs de 3 GPa et 50 MPa après carbonisation. Cette hausse du module d'Young et de la contrainte à la rupture est d'autant plus marquée lorsque les nanofibres de carbone sont alignées. Les caractérisations structurales DRX, spectroscopie RAMAN et conductivité électrique suggèrent la formation d'une microstructure faiblement organisée. L'augmentation de la conductivité électrique après carbonisation montre tout de même la formation de structure graphitique nanocristalline. Les propriétés électrochimiques ont montré une dépendance à la température de traitement thermique. Pour les nanofibres recuites à 1000°C la capacité spécifique est maximale avec une valeur de 7,7 F.g⁻¹. Cette valeur reste relativement faible par rapport à celles des matériaux carbonés utilisés en tant que supercondensateur. Il ne s'agit pas de l'application recherchée dans cette thèse mais uniquement d'utiliser les mesures d'électrochimie pour comprendre les propriétés surfaciques des nanofibres de carbone ex-lignine.

Les connaissances acquises sur les nanofibres de carbone ex-lignine ont permis d'étudier leur utilisation potentielle en tant que microélectrode ou en tant que renfort dans les composites. Pour cela, les nanofibres précurseurs de lignine ont été tressées afin de réaliser des fibres de carbone de diamètre micrométrique. L'influence du tressage sur les propriétés morphologiques, mécaniques, structurales et électrochimiques a pu être évaluée. Le diamètre des tresses de nanofibres de carbone tend à diminuer de 280 à 127 μm lorsque le niveau de torsion augmente. Les propriétés mécaniques dépendent également du niveau de torsion. La tenue mécanique sous traction la plus élevée a été obtenue pour les nanofibres les plus tressées avec un module d'Young de 26 GPa et une contrainte à la rupture de 526,3 MPa. Des valeurs comparables ont été obtenues pour des fibres de carbone ex-lignine conventionnelles avec des diamètres beaucoup plus petits. Cependant, ces propriétés mécaniques ne sont pas suffisantes pour remplacer les fibres de carbone ex-PAN dans les composites. L'amélioration de l'ordre microstructural semble être une perspective à développer pour accroître la tenue mécanique des fibres. Une étape d'étirement à chaud lors de la stabilisation et de la carbonisation permettrait d'accentuer l'orientation moléculaire dans le sens de la fibre. Les propriétés surfaciques des tresses de nanofibres de carbone ex-lignine ont pu être évaluées à partir des mesures d'électrochimie. L'augmentation du niveau de torsion a entraîné la diminution de la capacité spécifique. Les faibles valeurs de capacités spécifiques obtenues (quelques mF.g⁻¹) peuvent être reliées à la réduction de la surface active et à la densification de la fibre avec le niveau de tressage. Il a été conclu que le tressage des nanofibres de lignine permet de contrôler les propriétés finales des fibres de carbone. La bonne conductivité électrique et la manipulation aisée de ces matériaux permettraient de les utiliser en tant que microélectrodes dans des dispositifs de biocapteur ou cellule biocombustible par exemple. Cette perspective d'application reste à confirmer par de plus amples caractérisations électrochimiques sur une plus grande gamme de potentiel.

Conclusion générale et Perspectives

La recherche de voies d'améliorations de la microstructure amorphe des nanofibres de carbone ex-lignine a également été un défi. Deux voies d'améliorations ont été étudiées.

La première a été la réalisation d'un traitement thermique très haute température de graphitisation. Les caractérisations microstructurales DRX, spectroscopie Raman et imagerie MET ont mis en évidence l'influence de la température sur la microstructure. Pour les spectres DRX, la graphitisation se traduit par un amincissement et un décalage du pic de diffraction du plan (002) vers celui du graphite. Les mesures de spectroscopie Raman indiquent une augmentation élevée de l'intensité de la bande d'ordre G et une diminution d'intensité de la bande de désordre D. Le rapport I_D/I_G chute alors et la taille latérale L_a des cristallites augmente significativement. Cette croissance de la microstructure a également pu être observée par imagerie MET haute résolution. Cependant le coup énergétique et matériel de cette technique limite son utilisation à de petites quantités de matériau.

Pour pallier cela, une voie d'amélioration chimique de la microstructure des nanofibres de carbone ex-lignine a été étudiée. Celle-ci repose sur l'ajout de nanocharges carbonées dans la solution initiale de lignine. Ainsi, un nouveau système de formulation à base de lignine, PVA et GO en solution dans le DMSO a été étudié pour élaborer des nanofibres de carbone nanocomposites ex-lignine-GO par électrofilage. Les différentes formulations de lignine/PVA/GO dans le DMSO ont permis d'élaborer un diagramme de phase cristal liquide ternaire. Les propriétés des nanofibres précurseurs nanocomposites ont pu être évaluées en fonction de la quantité de GO et être comparées à celles de nanofibres de lignine. Morphologiquement l'addition de GO augmente le diamètre des nanofibres précurseurs et de carbone. Les mesures DSC ont montré que la lignine, le PVA et le GO présentent des interactions plutôt favorables entre eux avec une hausse de la cristallinité des mélanges lorsque la quantité de GO augmente. De ce fait, la tenue mécanique des mats de nanofibres précurseurs nanocomposites augmente avec la quantité de GO et est supérieure à celle des mats de nanofibres de lignine. L'ajout de 10 % en masse de GO dans les nanofibres de lignine a permis de quadrupler le module d'Young et de quasiment multiplier par dix la contrainte à la rupture tout en réduisant grandement l'allongement à la rupture. Les mesures ATG ont pu montrer que l'ajout de GO dans les nanofibres de lignine augmente la stabilité thermique de celles-ci avec une hausse du rendement carbone. Les caractérisations de DRX, de spectroscopie Raman, et de conductivité électrique suggèrent l'amélioration de la structure graphitique issue de la lignine grâce à l'ajout de GO. Les propriétés de conductivité électrique obtenues pour les nanofibres contenant 10 % en masse de GO sont proches de celles obtenues pour les nanofibres de carbone ex-lignine carbone graphitisées à 1800°C. Egalement, la tenue mécanique des mats nanocomposites carbonisés augmente avec l'ajout de GO. Cette amélioration a pu être reliée à l'organisation supérieure de la microstructure des nanofibres de carbone ex-lignine-GO par rapport à celles ex-lignine. Les résultats obtenus par la voie d'amélioration chimique de la microstructure de la lignine sont donc concluants. Un potentiel effet composite a pu être défini entre la lignine amenant la densité et le rendement carbone au matériau et le GO amenant l'organisation microstructurale.

Conclusion générale et Perspectives

L'étude complète de l'effet composite entre la lignine et le GO a été le dernier défi de ces travaux de thèse. Pour cela, des objets 3D composites carbonisés ont été élaborés par impression 3D d'encre visqueuse à base de GO-lignine. Une étude rhéologique complète a été menée sur les encres afin de définir leurs propriétés viscoélastiques et assurer la formation d'objets 3D uniformes. L'orientation des feuillets de GO a pu être contrôlée lors du passage des encres à travers la buse d'extrusion. Cette orientation est apparue maximale lorsque la contrainte de cisaillement appliquée par la buse est supérieure à la limite d'élasticité des encres. Elle a pu être évaluée par DRX et intégration azimutale du cercle de diffraction (002) afin de définir un paramètre d'ordre pour chaque objet 3D. Après recuit, les encres ne contenant que du GO ont permis d'obtenir des aérogels carbonés. Ces objets sont hautement compressibles avec un pourcentage de porosité très élevé (plus de 90%) tout en ayant une microstructure bien organisée. L'incorporation de lignine dans les encres de GO a permis d'obtenir des objets 3D carbonisés denses (1,85), conducteurs d'électricité (560 S.cm^{-1}) et avec une bonne tenue mécanique (module d'Young de 1,5 GPa, une contrainte à la rupture de 44 MPa et avec un faible pourcentage de compression). Ces améliorations attestent d'un effet composite marqué entre la lignine (rendement carbone et densité élevée) et le GO (rhéologie des encres et organisation microstructurale). Des propriétés semblables ont été rapportées dans la littérature par l'impression d'encre composite à base de GO et de polymères minéraux. Cependant les valeurs de conductivité électrique sont relativement faibles par rapport aux objets à base de GO-lignine. De plus cette étude ne prend pas en compte la densité du matériau mais uniquement la microstructure. Ainsi, l'impression 3D d'objets carbonisés denses et conducteurs d'électricité à partir d'un précurseur naturel a été rapportée pour la première fois. Des perspectives peuvent s'ouvrir pour ce système afin d'accroître sa tenue mécanique. L'utilisation d'un précurseur mieux organisé après carbonisation tel que le PAN permettrait de continuer à améliorer les propriétés de ces objets 3D composites prometteurs.

Titre : Mise en forme de matériaux carbonés biosourcés par voie liquide

Ce travail de thèse est consacré à la mise en forme de nouveaux matériaux carbonés à partir d'un précurseur biosourcé. Les matériaux carbonés tels que les fibres de carbone utilisés dans les composites sont principalement obtenus à partir de précurseurs d'origine pétrosourcée. Ces précurseurs sont onéreux et incompatibles avec une industrie durable. L'utilisation d'un précurseur biosourcé disponible en grande quantité tel que la lignine permet de pallier ces limitations. La structure moléculaire aromatique et la teneur élevée en carbone de la lignine font d'elle un candidat idéal pour l'élaboration de matériau carboné biosourcé. La lignine a pu être transformée en divers matériaux carbonés tels que des nanofibres de carbone, des tresses de nanofibres de carbone, ou encore des objets 3D composites carbonisés. Ces matériaux ont été obtenus à partir de techniques innovantes que sont l'électrofilage et l'impression 3D. Le tressage des nanofibres de carbone ex-lignine a permis d'évaluer les propriétés mécaniques des fibres de carbone. Les propriétés électrochimiques des tresses de nanofibres de carbone ex-lignine sont apparues intéressantes pour une utilisation potentielle en tant que microélectrodes. La microstructure faiblement organisée du carbone issue de la lignine a pu être améliorée. Un traitement thermique de graphitisation ou un ajout de nanocharges carbonées ont contribué à cette amélioration. Les propriétés mécaniques, structurales et de conductivité électrique des nanofibres nanocomposites ont permis de définir l'influence de l'oxyde de graphène sur la lignine. Un effet composite entre ces deux constituants a pu être observé. L'impression 3D d'encres composites à base de lignine et d'oxyde de graphène a pu être rapportée pour la première fois afin d'élaborer des objets 3D carbonisés denses, organisés et conducteurs d'électricité.

Mots clés : Lignine, Oxyde de graphène, Carbone, Electrofilage, Nanofibres, Impression 3D, Composite.

Title: Preparation of bio-based carbon materials by wet processes

This work is devoted to the preparation of new bio-based carbon materials. Carbon materials, such as carbon fibers used in composites, are mainly obtained from a petroleum precursor. These precursors are expensive and not compatible with a sustainable industry. The use of a bio-based precursor available in large quantities such as lignin makes it possible to overcome limitations of petroleum based precursors. The aromatic molecular structure and high carbon content of lignin make it an ideal candidate for the production of bio-based carbon material. Lignin could be transformed into various materials such as carbon nanofibers, twisted carbon nanofibers, or carbonized composite 3D structures. These materials have been obtained from innovative techniques such as electrospinning and 3D printing. Twisting of the lignin-based-carbon nanofibers allowed for measurements of their mechanical strength. The electrochemical properties of the lignin-based twisted carbon nanofibers are interesting for potential microelectrode applications. The low microstructural order of the carbon from the carbonized lignin has been improved. Graphitization treatment or addition of carbon nanofillers contributed to this improvement. The mechanical, structural and electrical properties of nanocomposite carbon nanofibers illustrate the influence of graphene oxide on lignin. A composite effect between these two components has been observed. The 3D printing of composite inks based on lignin and graphene oxide has been reported for the first time in order to elaborate dense, organized and electrically conductive 3D carbonized structures.

Keywords: Lignin, Graphene oxide, Carbon, Electrospinning, Nanofibers, 3D Printing, Composite.

Centre de recherche Paul Pascal

[Groupe Nanotubes et Graphène (NTG), UMR 5031, Avenue du Dr. Albert Schweitzer, 33600 Pessac]