



HAL
open science

Fonctionnalisation de nanotubes de carbone par une approche non covalente pour l'électrocatalyse et l'optoélectronique

Manel Hanana

► **To cite this version:**

Manel Hanana. Fonctionnalisation de nanotubes de carbone par une approche non covalente pour l'électrocatalyse et l'optoélectronique. Catalyse. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASF005 . tel-03131852

HAL Id: tel-03131852

<https://theses.hal.science/tel-03131852>

Submitted on 4 Feb 2021

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.

Fonctionnalisation de nanotubes de carbone par une approche non covalente pour l'électrocatalyse et l'optoélectronique

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°571 Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Unité de Recherche : Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191, Gif-sur-Yvette, France
Réfèrent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse présentée et soutenue à Saint-Aubin, le 12/11/2020, par

Manel HANANA BELLOULOU

Composition du Jury :

Vincent HUC

Directeur de Recherche CNRS (HDR),
Université Paris-Sud – ICMMO

Président

Elisabeth LOJOU

Directrice de Recherche CNRS (HDR),
Aix-Marseille Université – BIP

Rapporteur & Examinatrice

Michael HOLZINGER

Directeur de Recherche CNRS (HDR),
Université Grenoble Alpes – DCM

Rapporteur & Examineur

Gabriel CANARD

Maître de conférence,
Aix-Marseille Université – CINAM

Examineur

Stéphane CAMPIDELLI

Chercheur, CEA-Saclay – NIMBE

Directeur de thèse

Remerciements

Le projet de thèse décrit ci-après représente la synthèse des travaux réalisés entre 2017 et 2020. Au cours de ces trois années, j'ai eu le privilège de croiser le chemin de nombreuses personnes qui ont, directement ou indirectement contribué au succès de ce projet. Bien que ces remerciements ne puissent être exhaustifs, je tiens à exprimer mon entière reconnaissance aux personnes suivantes.

Tout d'abord, je remercie chaleureusement les membres de mon jury de thèse. Leurs retours respectifs, tous marqués de bienveillance, ont été essentiels afin de compléter ces travaux de thèse. Plus particulièrement, merci au Dr. Vincent Huc pour sa participation à ma soutenance de thèse en sa qualité de Président du jury, au Dr. Elisabeth Lojou et au Dr. Michael Holzinger d'avoir accepté d'être rapporteurs, ainsi que le Dr. Gabriel Canard en sa qualité d'examineur. Les rapports complets et détaillés ainsi que les autres retours formulés par chaque membre du jury m'ont permis d'avoir des échanges passionnants et éclairés lors de ma soutenance.

De tels travaux n'auraient évidemment jamais été possibles sans le Dr. Stéphane Campidelli, mon directeur de thèse, que je tiens à remercier sincèrement et très humblement, pour la confiance qu'il a su m'accorder en m'accueillant tout d'abord en stage puis en thèse au sein de son équipe. Il m'a donné l'opportunité de travailler sur un sujet innovant et d'un intérêt majeur. Le temps précieux qu'il m'a consacré durant ces années ainsi que la pédagogie dont il a su faire preuve m'ont permis de progresser sereinement dans mes recherches et de faire face aux nombreux défis rencontrés le long du chemin.

Par ailleurs, je remercie toutes les personnes qui ont participé à ce projet de thèse à travers différentes collaborations : le Dr. Bernard Boitrel, le Dr. Jean Weiss ainsi que le Dr. Gabriel Canard mais également les Dr. Hanako Okuno, Laurent Alvarez, Vincent Guerineau pour les différentes caractérisations de mes échantillons.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres permanents du LICSEN : les Dr. Vincent Derycke, Bruno Jusselme, Renaud Cornut, Frédéric Oswald, Jean-Christophe Gabriel, Fanny Hauquier, Arianna Filoramo, Guy Deniau, Geraldine Carrot, Ludovic Tortech, Bernard Geffroy, Jocelyne Leroy, Pascal Viel, ainsi que Maud Gallois, Nabila Debou et Philippe Surugue. Je les

remercie pour leur sympathie, leurs conseils et leur aide pour les différentes manipulations (et notamment en électrochimie).

Merci au Dr. Serge Palacin et Bruno Lectard pour leur disponibilité, leurs conseils et l'aide précieuse qu'ils m'ont apportés tout au long de cette thèse. Ils ont beaucoup facilité son déroulement et ont permis qu'elle s'effectue dans de bonnes conditions. Les bruits et la poussière provenant des travaux me manqueront à n'en pas douter.

Je remercie tous les stagiaires, thésards et autres CDD des bâtiments 125 et 466 : Sarah Bernardi, Nicholas Blanchard, Alice Boudet, Lina Cherni, Ndrina Limani, Daniel Medina, Fabien Olivier, Thomas Petenzi et Nathan Ullberg mais aussi les anciens du laboratoire : Aurélien Doublet, Olivier Henrotte, Kevin Jaouen, Julien Lavie, Florian Lebon, Marine Le Goas, Joffrey Pijeat, Gaëlle Charrier, Fatima El Orf, Julie Machado, Halima Noubli, Marta Reig, Khaoula Khedhiri et Léo Chaussy. Je les remercie pour leur sympathie et pour la bonne ambiance du laboratoire et qui a permis de travailler dans d'excellentes conditions tout au long de cette thèse.

Un grand merci à ma binôme de laboratoire Hanine Kamaledine, avec qui j'ai passé de très bons moments. Sa bonne humeur communicative m'a permis de faire face aux difficultés de cette thèse avec entrain. Je lui souhaite bon courage pour la fin de sa thèse ainsi que pour sa soutenance.

Je tiens à remercier tous mes amis et plus particulièrement Anaïs Luangxay, amie de longue date et technicienne au CEA. Merci pour toutes ces pauses déjeuners et cafés (ou chocolats chauds).

Je remercie également l'ensemble de ma famille : mes parents, ma sœur ainsi que ma belle-famille. Malgré la distance et le confinement, merci pour les encouragements et la source d'énergie tout au long de ces études.

Enfin, je remercie de tout mon cœur mon mari Sami, merci d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir soutenu sans faille et toujours avec humour, jour après jour. Merci également pour ta patience et pour avoir consacré du temps à relire mon manuscrit tout en essayant de comprendre mon sujet, tu es maintenant un expert en chimie. Sans toi, je ne serais pas arrivée jusque-là.

Liste des abréviations

λ : longueur d'onde
 δ : déplacement chimique
ADN : Acide désoxyribonucléique
AFC : Alkaline fuel cell
AFM : Atomic force microscopy
APS : Persulfate d'ammonium
ATG : Analyse thermogravimétrique
ATRP : Polymérisation radicalaire par transfert d'atome
BC : Bande de conduction
BV : Bande de valence
C.E. : Contre électrode
CcO : Cytochrome C oxydase
CINaM : Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille
CoMoCAT : Cobalt-molybdenum catalysis
CVD : Chemical Vapor Deposition
DBN : 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène
DBU : 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCM : Dichlorométhane
DDQ : 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
DMAE : Diméthylaminoéthanol
DMF : N,N-diméthylformamide
DMFC : Direct methanol fuel cell
DOE : Department of energy
DVB : Divinylbenzène
DWNT : Double walled carbon nanotubes
E.T. : Electrode de travail
EDTA : Acide éthylène diamine tétra-acétique
 $E_{E.T.}$: Potentiel de l'électrode de travail
eq : Equivalent
eV : Electron-volt
HiP_{CO} : High Pressure Carbon Monoxyde
 I_C : Intensité de courant à l'anneau
 I_D : Intensité de courant au disque
IR : Infrarouge

J : Densité de courant
LICSEN : Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences
MALDI : Désorption/Ionisation Laser Assistées par Matrice
MCFC : Molten carbonate fuel cell
MEB : Microscopie électronique à balayage
MET : Microscopie électronique en transmission
MWNT : Multi walled carbon nanotubes
NaDBS : Dodécylbenzènesulfonate de sodium
 N_c : Coefficient de collecte
nm : Nanomètre
NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone
ORR : Oxygen reduction reaction
PAA : Poly(acide acrylique)
PAFC : Phosphoric acid fuel cell
PEG : Polyéthylène glycol
PEG-NH₂ : Péthoxypolyéthylène glycol
PEMFC : Proton exchange membrane fuel cell
PFO : Polyfluorène
PmPV : Poly(m-phénylène-vinylène-co-2,5-dioctyloxy-p-phénylènevinylène)
ppm : Partie par million
PRC : Polymérisation radicalaire contrôlée
PS : Polystyrène
PTFE : Polytétrafluoroéthylène
RMN : Résonance magnétique nucléaire
rpm : Tour par minute
RRDE : Rotating Ring Disk Electrode
SC : Sodium cholate
SDS : Sodium Dodécyl Sulfate
SOFC : Solid oxide fuel cell
St : Styrène
St-Cl : Chloro-4-styrène
SWNT : Single walled carbon nanotube
TACN : Triazacylononane
TBAF : Tétra n-butylammonium
t-Bu : *Tert*-butyle
TFA : Acide trifluoroacétique

THF : Tétrahydrofurane

THPTA : Tris(3-hydroxypropyltriazolyméthyl)amine

TMEDA : *N,N,N',N'*-tétraméthyléthylènediamine

TPP : Tétraphényle porphyrines

U.A : Unité arbitraire

UV-Vis : UV-Visible

XPS : X-ray photoelectron spectrometry

Sommaire

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1. HISTORIQUE DU CARBONE	2
1.1.1. <i>Le diamant</i>	2
1.1.2. <i>Le graphite</i>	3
1.1.3. <i>Le fullerène</i>	3
1.1.4. <i>Les nanotubes de carbone</i>	4
1.1.5. <i>Le graphène</i>	5
1.2. LES NANOTUBES DE CARBONE.....	6
1.2.1. <i>Structure et propriétés des nanotubes de carbone</i>	7
1.2.2. <i>Synthèse des nanotubes de carbone</i>	12
1.2.3. <i>Purification des nanotubes de carbone</i>	15
1.3. FONCTIONNALISATION DES NANOTUBES DE CARBONE.....	17
1.3.1. <i>Fonctionnalisation covalente</i>	17
1.3.2. <i>Fonctionnalisation non-covalente</i>	22
1.4. L'UTILISATION DES NANOTUBES DE CARBONE ET DES MACROCYCLES DE TYPES MN_4 POUR L'ELECTROCATALYSE	30
1.4.1. <i>Contexte énergétique et piles à combustible</i>	30
1.4.2. <i>Principe de la pile à combustible à membrane d'échange de protons</i>	32
1.4.3. <i>Matériaux catalytiques pour la réaction de réduction du dioxygène</i>	33
1.4.4. <i>Support conducteur pour l'ORR à la cathode</i>	45
1.5. OBJECTIF DU PROJET DE THESE.....	48
1.6. BIBLIOGRAPHIE	49
CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE D'ASSEMBLAGES A BASE DE PORPHYRINES DE FER A ANSE	57
2.1. INTRODUCTION ET OBJECTIF DU CHAPITRE.....	58
2.2. SYNTHÈSE D'ASSEMBLAGES A BASE DE PORPHYRINES BIMETALLIQUE A ANSE ET DE NANOTUBES DE CARBONE	59
2.2.1. <i>Introduction et objectif</i>	59
2.2.2. <i>Synthèses des assemblages</i>	60
2.2.3. <i>Caractérisations des assemblages MWNT-Cu/FeP et MWNT-FeP</i>	64
2.2.4. <i>Propriétés électrocatalytiques</i>	68
2.2.5. <i>Conclusion</i>	74
2.3. SYNTHÈSE D'ASSEMBLAGES A BASE DE PORPHYRINES DE FER A ANSE ET DE NANOTUBES DE CARBONE	75
2.3.1. <i>Introduction et objectif</i>	75
2.3.2. <i>Synthèse des assemblages</i>	76
2.3.3. <i>Caractérisation des assemblages MWNT-1FeP et MWNT-2FeP</i>	78
2.3.4. <i>Propriétés électrocatalytiques</i>	80

2.3.5.	<i>Conclusion</i>	84
2.4.	POLYMERISATION DES PORPHYRINES DE FER A ANSE AUTOUR DES NANOTUBES DE CARBONE.....	85
2.4.1.	<i>Introduction et objectif</i>	85
2.4.2.	<i>Synthèse des assemblages</i>	86
2.4.3.	<i>Caractérisation des assemblages MWNT-3FeP et MWNT-4FeP</i>	90
2.4.4.	<i>Propriétés électrocatalytiques</i>	94
2.4.5.	<i>Conclusion</i>	97
2.5.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	98
2.6.	BIBLIOGRAPHIE	99
CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE D'ASSEMBLAGES A BASE DE PORPHYRINES, PHTALOCYANINES ET DE CORROLES DE COBALT		100
3.1.	INTRODUCTION ET OBJECTIF DU CHAPITRE	101
3.2.	SYNTHÈSE D'ASSEMBLAGES A BASE DE PORPHYRINES OU DE PHTALOCYANINES DE COBALT ET DE NANOTUBES DE CARBONE	102
3.2.1.	<i>Objectif</i>	102
3.2.2.	<i>Synthèse et caractérisations de la porphyrine de cobalt CoP</i>	103
3.2.3.	<i>Synthèse et caractérisations de la phtalocyanine de cobalt CoPc</i>	105
3.2.4.	<i>Synthèse et caractérisations des assemblages MWNT-CoP et MWNT-CoPc</i>	109
3.2.5.	<i>Propriétés électrocatalytiques</i>	115
3.3.	SYNTHÈSE D'ASSEMBLAGES A BASE DE CORROLES DE COBALT ET DE NANOTUBES DE CARBONE	119
3.3.1.	<i>Introduction aux corroles</i>	119
3.3.2.	<i>Synthèse des corroles de cobalt 1CoCor et 2CoCor</i>	120
3.3.3.	<i>Synthèse des assemblages par adsorption et polymérisation</i>	123
3.3.4.	<i>Introduction à la click chemistry</i>	126
3.3.5.	<i>Propriétés électrocatalytiques</i>	132
3.3.6.	<i>Conclusion</i>	134
3.4.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	136
3.5.	BIBLIOGRAPHIE	138
CHAPITRE 4 : SYNTHÈSE D'ASSEMBLAGES A BASE DE POLYMERES AMPHIPHILES ET DE NANOTUBES DE CARBONE		140
4.1.	INTRODUCTION ET OBJECTIF DU CHAPITRE	141
4.2.	SYNTHÈSE D'ASSEMBLAGES PAR MICELLE SWELLING	144
4.2.1.	<i>Introduction et objectif</i>	144
4.2.2.	<i>Synthèses des assemblages</i>	144
4.2.3.	<i>Caractérisations des assemblages</i>	146
4.3.	SYNTHÈSE D'UN POLYMERE AMPHIPHILE TRI-BLOC PAR <i>CLICK CHEMISTRY</i>	150
4.3.1.	<i>Introduction et objectif</i>	150

4.3.2.	<i>Synthèse et caractérisations du polymère</i>	151
4.3.3.	<i>Conclusion</i>	153
4.4.	SYNTHÈSE D'UN POLYMER AMPHIPHILE TRI-BLOCS PAR POLYMERISATION RADICALEE	154
4.4.1.	<i>Introduction et objectif</i>	154
4.4.2.	<i>Principe de la polymérisation par transfert d'atome (Atom Transfert Radical Polymerization : ATRP)</i>	155
4.4.3.	<i>Synthèse du polymère tri-blocs</i>	156
4.5.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	166
4.6.	BIBLIOGRAPHIE	167
CHAPITRE 5 : CONCLUSION ET PERSPECTIVES		169
CHAPITRE 6 : PARTIE EXPERIMENTALE		174
6.1.	TECHNIQUES EXPERIMENTALES	175
6.2.	SOLVANTS ET REACTIFS	175
6.3.	SYNTHÈSES	176
6.3.1.	<i>Purification des MWNT d'après la littérature^[1]</i>	176
6.3.2.	<i>Synthèse d'assemblages à base de porphyrines de fer</i>	176
6.3.3.	<i>Synthèse d'assemblages à base de macrocycles de cobalt</i>	180
6.3.4.	<i>Synthèse des assemblages à base de polymères amphiphiles</i>	189
6.4.	PROTOCOLE D'ELECTROCHIMIE	193
6.4.1.	<i>Préparation des échantillons</i>	193
6.4.2.	<i>Préparation des électrodes</i>	193
6.4.3.	<i>Mesures d'électrochimie</i>	193
6.5.	REFERENCES	195

Chapitre 1 : Introduction

1.1. Historique du carbone

Parmi les éléments observables dans la nature, le carbone est l'un des plus abondants, se trouvant dans de nombreux composés organique (notamment dans les hydrocarbures et les molécules organique), et existant également sous deux formes allotropiques cristallines naturelles : le graphite et le diamant. En 1985, l'intérêt pour le carbone renaît avec la découverte d'une nouvelle forme allotropique synthétique : le fullerène. D'autres formes du carbone ont par la suite été découvertes : les nanotubes de carbone et le graphène (Figure 1-1). Dans cette partie, une brève présentation de ces différentes formes sera faite.

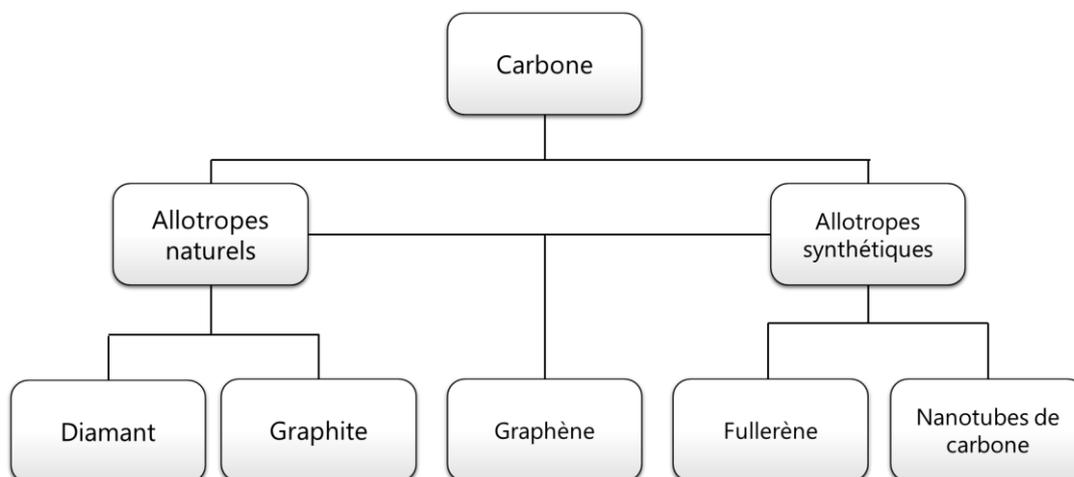


Figure 1-1 : Les différentes formes allotropiques du carbone

1.1.1. Le diamant

Le diamant se forme naturellement à haute pression et à haute température, il n'est théoriquement stable que dans ces conditions. Cependant, grâce à la forme métastable du carbone, le diamant peut également exister dans des conditions ambiantes. Il possède une structure cubique face centrée avec la moitié des sites tétraédriques occupée (Figure 1-2). Chaque atome de carbone est lié à quatre autres atomes par des liaisons covalentes hybridées sp^3 , cette structure permet au diamant d'avoir une rigidité exceptionnelle et fait de lui le minéral le plus dur. C'est à partir de 1955 que la synthèse du diamant devient possible^[1].



Figure 1-2 : Photo (à gauche) et structure (à droite) du diamant

1.1.2. Le graphite

A pression et température ambiantes, le graphite est la forme la plus stable du carbone et, par conséquent la forme allotropique la plus répandue sur Terre. Cette forme présente une structure lamellaire (Figure 1-3), formée de plans, appelés graphène, qui sont, chacun, composés d'un réseau hexagonal (nid d'abeille) de carbones sp^2 . Les atomes qui composent ces plans sont liés de façon covalente entre eux. Les plans sont quant à eux liés par des interactions faibles de type van der Waals, permettant un effeuillage facile du graphite. C'est grâce à cette propriété que le graphite est notamment utilisé comme base pour les mines de crayon, mais également dans l'industrie en tant que lubrifiant ou matériau réfractaire.

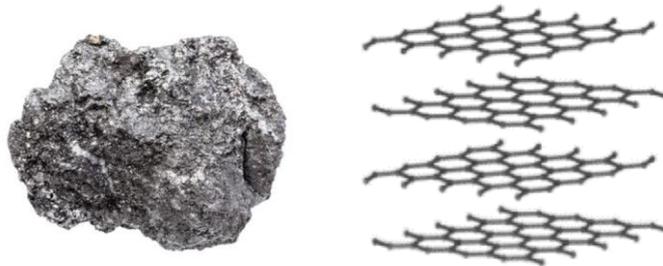


Figure 1-3 : photo (à gauche) et structure (à droite) du graphite

1.1.3. Le fullerène

Dans les années 1980, les équipes de Smalley, Curl et de Kroto développent une technique de vaporisation laser pour synthétiser des amas d'atomes de carbone^[2]. Après analyse en spectrométrie de masse, les produits majoritairement obtenus sont des groupes de plus de 60 atomes de carbone avec une stabilité élevée. D'autres méthodes analytiques viennent par ailleurs confirmer la structure de cette nouvelle forme allotropique : les molécules C_{60} présentent une structure assimilée à une cage ou un « ballon de football » dont les sommets sont remplacés par des atomes de carbone formant un polygone composés de 32 faces, avec

12 pentagones et 20 hexagones. La ressemblance avec le célèbre dôme géodésique de l'architecte Buckminster Fuller vaut le nom de cette nouvelle forme allotropique : *Buckminsterfullerene* (Figure 1-4). Cette découverte a valu aux chercheurs le prix Nobel de chimie en 1996. Depuis, de nombreux dérivés du C_{60} ont été développés (combinaison avec d'autres éléments, insertion d'atomes à l'intérieur^[3] ou autres formes du fullerène). Les propriétés des fullerènes C_{60} sont très intéressantes : ils sont stables à pression et température ambiantes, se subliment cependant à 700°C et, sous forte pression (15 GPa et à 1500°C), se transforment en diamant. Leur résistivité ($10^{14} \Omega\cdot\text{cm}$ à température ambiante) et leur réactivité chimique en font de bons accepteurs d'électrons, permettant ainsi la fabrication d'ensemble accepteur/donneur pour la séparation efficace de charges^[4].

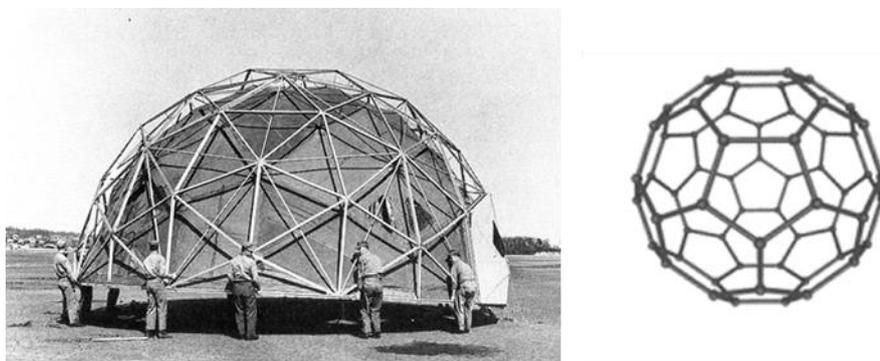


Figure 1-4 : Photo (à gauche) de la construction du dôme géodésique de l'architecte Buckminster et structure (à droite) du fullerène

1.1.4. Les nanotubes de carbone

Des formes tubulaires à base de carbone ont été plusieurs fois observées dans le passé par microscopie électronique^[5], mais c'est en 1991 que le groupe d'Ijima a mis en évidence la formation de nanotubes de carbone, sous-produits de la synthèse des fullerènes^[6]. Ce sont des plans de graphène enroulés sur eux-mêmes, fermés à l'extrémité par des demi sphères (demi fullerènes). Il existe deux types de nanotubes : les mono-paroi : SWNT (*Single Walled carbon Nanotube*), constitués d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même, dont le diamètre est autour de 1-2 nm et les multi-parois : MWNT (*Multi Walled carbon Nanotube*), où plusieurs feuillets sont entourés sur eux-mêmes de façon concentrique, et pour lesquels le diamètre peut atteindre une centaine de nanomètres (Figure 1-5). La structure électronique et les principales propriétés des nanotubes de carbone seront décrits dans la deuxième partie.

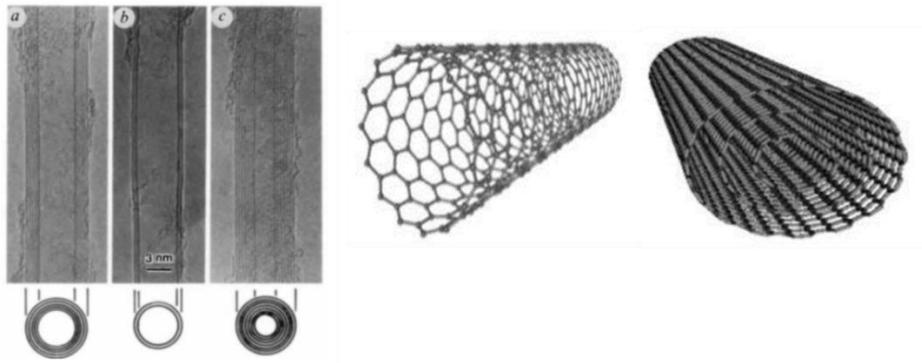


Figure 1-5 : à gauche images de nanotubes de carbone par TEM : (a) nanotube de carbone de diamètre 6,7 nm comportant 5 feuillets de graphène, (b) : nanotube double parois de diamètre 5,5 nm, (c) : nanotube de carbone de diamètre comportant 7 feuillets et dont le diamètre interne est de 2,2 nm ; à droite structure de nanotube de carbone mono-paroi et multi-parois ;

1.1.5. Le graphène

Déjà connu de la communauté scientifique, le graphène est le plan monoatomique de carbone sp^2 que compose le graphite. Pendant longtemps, le plan de graphène bidimensionnel (2D) isolé est resté un objet théorique, utilisé notamment pour décrire les propriétés des différents matériaux graphitiques. De nombreux scientifiques ont consacré leurs recherches dans l'extraction de feuillets de graphène à partir de graphite. Les premières tentatives ont débuté avec des travaux d'intercalation du graphite, c'est-à-dire d'intercalation de molécules assez grosses pour pouvoir séparer les feuillets de graphène^[7]. Les résultats permirent d'établir que les feuillets isolés ne sont pas stables et s'enroulent sur eux même (Schéma 1-1)

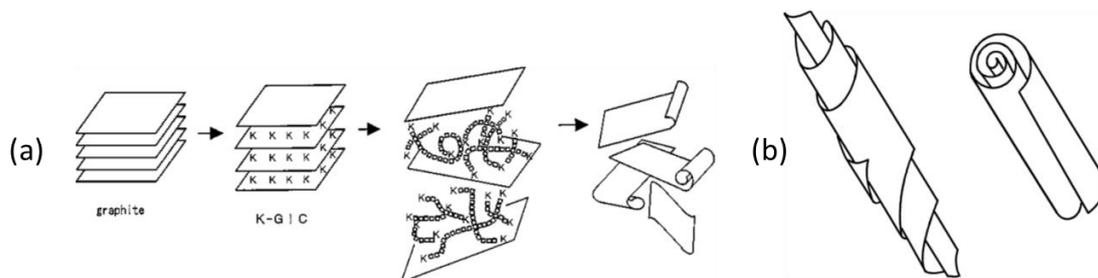


Schéma 1-1 : (a) diagramme schématisant des composés entre les feuillets de graphène; (b) image imaginaire de l'enroulement d'un feuillet de graphène^[7]

Ce n'est qu'en 2004 que deux chercheurs de l'Université de Manchester, Geim et Novoselov, ont réussi à isoler des feuillets de graphène à l'aide d'une méthode d'exfoliation utilisant un ruban adhésif^[8]. Cette découverte, leur ayant valu le prix Nobel de physique en 2010, a bouleversé la communauté scientifique. Rapidement, les propriétés mécaniques et électroniques des feuillets de graphène ont suscité un grand intérêt pour la communauté

scientifique : leur synthèse, qui semblait difficile, a ainsi fait des progrès remarquables. Au niveau industriel, deux techniques peuvent être utilisées à grande échelle: le dépôt en phase vapeur^[9] et la croissance épitaxiale par sublimation du silicium à partir de carbure de silicium. Le graphène est dorénavant plus facilement synthétisable que les nanotubes de carbone et peut dès lors concurrencer l'industrie du silicium pour l'électronique^[10]. La Figure 1-6 représente le schéma du graphène, matériau de base pour la formation des autres formes carbonées.

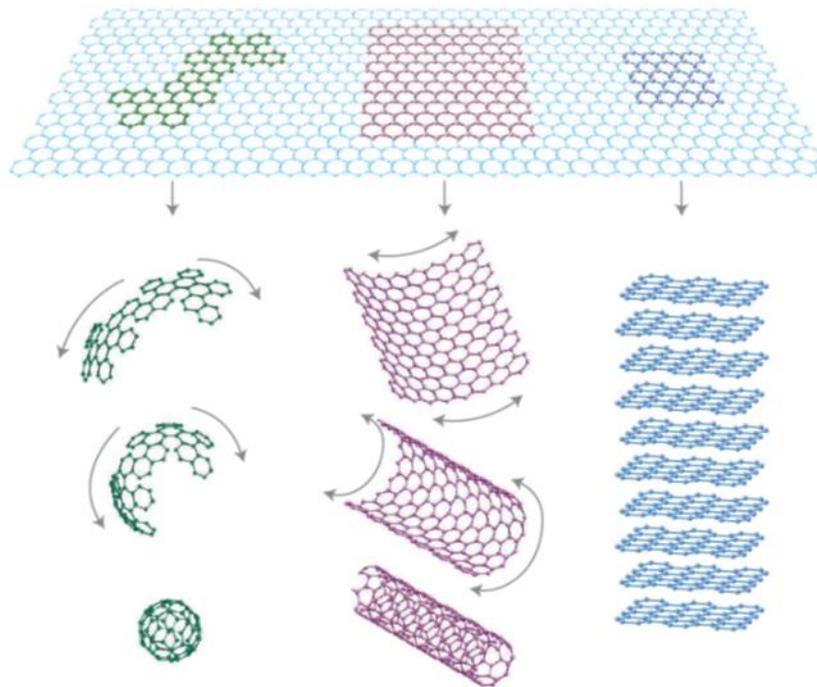


Figure 1-6 : Schéma du graphène, matériau 2D qui sert de base pour la formation de fullerène (0D), de nanotubes de carbone (1D) et de graphite (3D)^[10]

1.2. Les nanotubes de carbone

Depuis la découverte des nanotubes de carbone, de nombreux scientifiques ont concentré leurs efforts dans le développement de synthèse de ces nouveaux matériaux. Ainsi, diverses conditions de synthèse ont été rapportées dans la littérature scientifique. Cette partie se concentrera plus spécifiquement sur la structure des nanotubes de carbone et leurs propriétés puis sur les principales méthodes de synthèse et, enfin, les méthodes de purification.

1.2.1. Structure et propriétés des nanotubes de carbone

1.2.1.1. Structure et propriétés électroniques

Le nanotube de carbone se définit par un enroulement unidimensionnel d'un feuillet de graphène. Comme présenté ci-avant, le graphène est un réseau de carbone dont chaque point peut se définir par un point d'origine O et deux vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 . Lors de l'enroulement du feuillet, les points O et A se superposent. Le vecteur \vec{OA} , appelé vecteur chiral \vec{Ch} s'exprime par la relation suivante^[11] (Figure 1-7):

$$\vec{Ch} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

\vec{a}_1 et \vec{a}_2 sont les vecteurs unitaires du réseau de graphène, n et m sont les indices entiers qui déterminent la nature des nanotubes, c'est-à-dire leur diamètre et leur hélicité. Ces deux paramètres correspondent à l'orientation des motifs hexagonaux par rapport à l'axe des nanotubes. L'angle θ est l'angle chiral défini entre le vecteur \vec{Ch} et le vecteur unitaire \vec{a}_1 . Plusieurs types d'enroulement sont possibles en fonction de l'angle chiral et des valeurs (n,m). En effet, si l'angle θ est nul, l'indice m est nul, les tubes (n, 0) ont une structure sous forme « zig-zag ». Si l'angle vaut 30°, les indices sont identiques, les tubes (n, n) ont une structure chaise (ou *arm chair* en anglais). Enfin, si l'angle est compris entre 0 et 30°, la structure est chirale. Le diamètre des nanotubes peut également être déterminé avec la formule suivante :

$$d = \frac{|\vec{Ch}|}{\pi} = \frac{a\sqrt{a^2 + m^2 + nm}}{\pi}$$

a est la longueur du vecteur unitaire, égale à 2,46 Å.

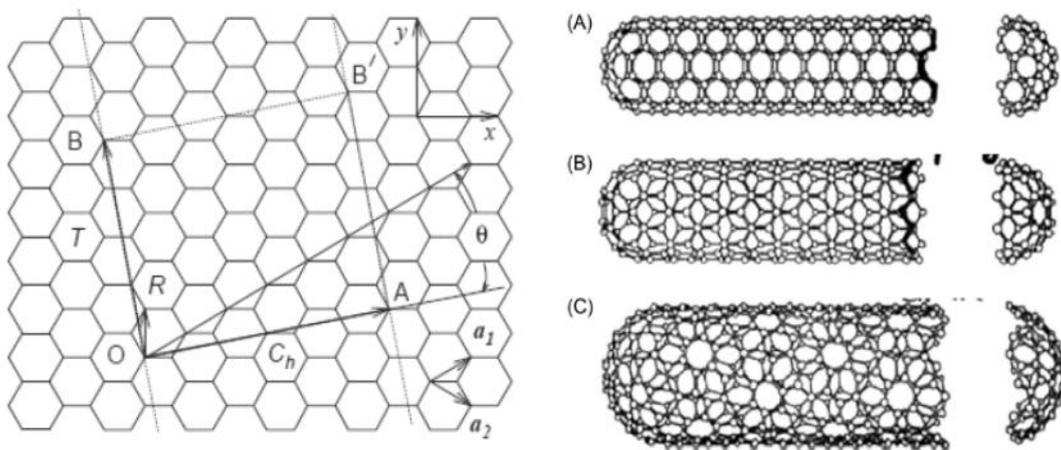


Figure 1-7 : Trois types enroulement des nanotubes de carbone (A) arm-chair, (B) zig-zag et (C) chirale^[12]

Pour comprendre les propriétés électroniques des nanotubes de carbone, il est nécessaire de faire une analogie avec le graphène. En effet, la structure de ce dernier peut être représentée par une relation entre l'énergie de l'électron et le vecteur d'onde K qui lui est associé (Figure 1-8a). Au niveau des points K et K' , la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) se touchent, le gap (bande interdite) entre les deux bandes est nul : le graphène est un semi-conducteur à bande interdite nulle.

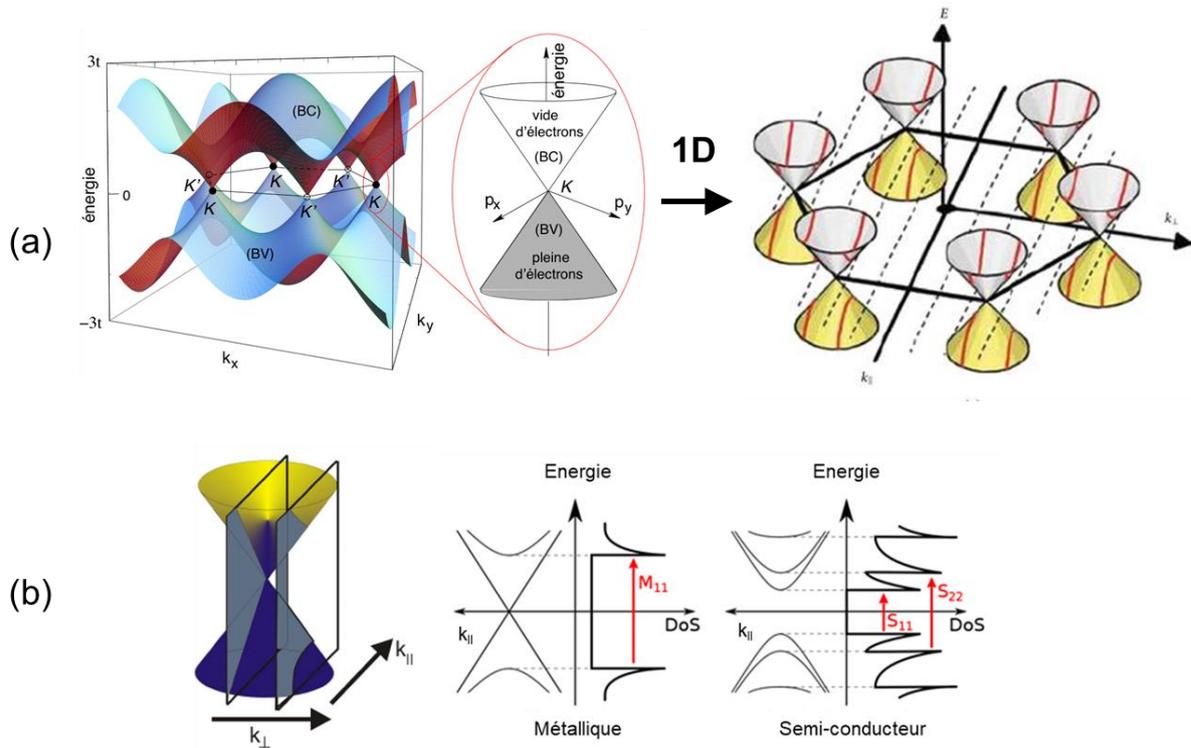


Figure 1-8 : (a) représentation tridimensionnelle de la structure en bande du graphène avec un agrandissement de la région montrant le "cône de Dirac" ; (b) les deux différentes coupes de la structure autour du point K et diagramme de dispersion et densités d'état des nanotubes de carbone métalliques et semi-conducteurs

L'enroulement de la structure graphénique pour obtenir un nanotube de carbone amène de nouvelles contraintes sur la structure de bande (Figure 1-8a). La quantification du vecteur d'onde dans la direction du vecteur chiral revient à prendre une série de coupes parallèles dans la structure de bande du graphène. Les deux possibilités de coupes sont représentées dans la Figure 1-8b. Dans le premier cas, la coupe passe par le point K ou K' , il n'y a pas de bande interdite, le nanotube de carbone est métallique. Dans le deuxième cas, la coupe ne passe pas par le point K ou K' , il y'a une bande interdite nulle, les nanotubes de carbones sont semi-conducteurs. A partir de ces arguments géométriques, une relation entre les indices (n,m) et la structure énergétique des nanotubes de carbone a été déterminée : lorsque la différence entre

les indices $(n-m)$ est nulle ou multiple de 3 les nanotubes sont métalliques et dans le cas contraire ils sont semi-conducteurs. Suivant cette règle, un échantillon de nanotubes de carbone mono-paroi sera composé d'un tiers de nanotubes métalliques et le reste de semi-conducteurs. S'agissant des nanotubes multi-parois, la même règle s'applique, cependant la probabilité d'avoir des tubes métalliques est plus grande puisqu'ils sont composés de plusieurs feuillets de graphène. Par ailleurs, la largeur de leur bande interdite est inversement proportionnelle au diamètre du nanotube par conséquent, les multi-parois avec un grand diamètre auront un petit gap. Suivant ces arguments, les nanotubes multi-parois sont considérés comme métalliques.

Les propriétés électroniques des nanotubes de carbone sont dépendantes de leur géométrie. Les nanotubes mono-paroi semi-conducteurs sont notamment étudiés pour leurs propriétés électronique, optique et optoélectronique. Les métalliques, quant à eux, sont peu voire pas utilisés à cause d'une séparation onéreuse.

Les nanotubes multi-parois sont utilisés pour leurs propriété en tant que matériaux conducteurs. En effet, ils présentent des propriétés électroniques très attrayantes : ils peuvent supporter de très fortes densités de courants (10^6 à 10^7 A/cm²) comparé aux métaux usuels comme par exemple le cuivre (10^7 à 10^9 A/cm²) alors qu'ils ne sont composés que d'atomes de surface.

Dans ce présent projet de thèse, les nanotubes de carbone qui seront utilisés sont les multi-parois. En effet, grâce à leur propriété métallique ils peuvent être utilisés en tant qu'électrode pour les batteries, dans les supercondensateurs ou bien dans les polymères composites. Le choix ne se porte pas sur les mono-paroi car ils sont composés de semi-conducteurs et de métalliques.

1.2.1.2. Propriétés optiques

Le diagramme de densité d'état d'un matériau 1D ne présente pas de structure en bandes comme les matériaux 3D, mais plutôt une structure intermédiaire typique marquée par des singularités appelées singularités de van Hove. Les propriétés optiques des nanotubes de carbone dépendent des transitions entre ces singularités. On appelle M_{ii} et S_{ii} les transitions entre les différents niveaux d'énergie de ces singularités pour les nanotubes métalliques et semi-conducteurs, respectivement (Figure 1-9a). Kataura a développé un diagramme

correspondant à la représentation des transitions optiques en fonction du diamètre des nanotubes^[13]. Les énergies de transition sont regroupées par branche selon la nature du nanotube, métalliques ou semi-conducteur (Figure 1-9b). Cet outil est notamment utilisé pour les études des nanotubes par spectroscopie Raman.

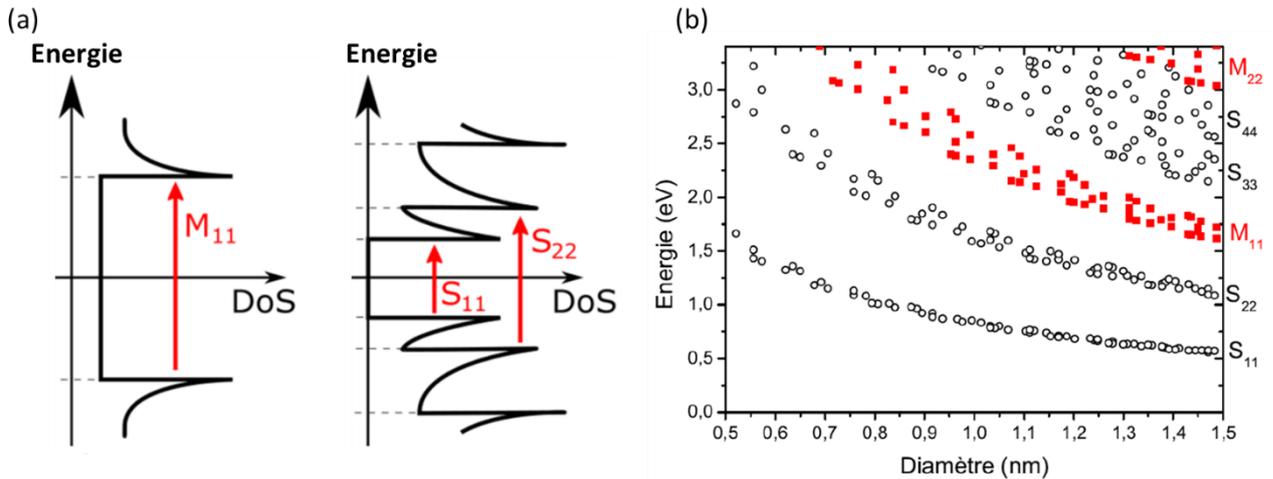


Figure 1-9 : (a) transitions électroniques pour un nanotube métallique à droite et semi-conducteur à gauche ; (b) diagramme de Kataura représentant l'énergie des transitions en fonction du diamètre pour les nanotubes métalliques en rouge (carré) et les nanotubes semi-conducteurs en noir (cercle)

En 2002, O'Connell propose une méthode permettant d'isoler les nanotubes de carbone mono-paroi en les dispersant dans l'eau à l'aide d'un surfactant^[14]. A l'aide d'une étape d'ultracentrifugation les nanotubes agrégés sédimentent et le surnageant s'enrichit en nanotubes individualisés. Le chercheur met en évidence les propriétés de fluorescence de la dispersion obtenue : en effet lorsqu'ils sont isolés, les nanotubes de carbone peuvent émettre des photons d'énergie égale à la transition S_{11} . S'ils sont en fagot, l'intensité de photoluminescence est fortement diminuée. Les nanotubes métalliques, ayant une densité d'état non nulle au niveau de Fermi ne présentent pas de fluorescence : leur présence dans un échantillon ne peut être déterminée par photoluminescence.

Le groupe de Weisman utilise ces propriétés d'émission afin de déterminer les différents types de nanotubes présents dans un échantillon^[15]. La spectroscopie de fluorescence est une technique efficace pour déterminer la chiralité des nanotubes de carbone, elle est en outre utilisée dans le domaine médical pour détecter leur présence dans les cellules^[16].

1.2.1.3. Propriétés mécaniques

Les liaisons carbone-carbone sont considérées comme les liaisons les plus fortes dans les matériaux solides. En effet l'énergie de dissociation de cette liaison est de 348 kJ/mol. C'est cette caractéristique qui est à l'origine de la rigidité du matériau suivant l'axe du tube. En mesurant l'élasticité des nanotubes de carbone sur la base du modèle de Young (exprimée par le rapport entre la contrainte exercée pour modifier la longueur d'un corps et le changement produit par cet effet), de nombreux travaux théoriques prévoient un coefficient très élevé ^[17,18]. Yu et al/ utilisent la microscopie à force atomique pour obtenir une valeur de $1,04 \pm 0,17$ TPa pour les tubes mono-paroi^[19]. Ces valeurs sont exceptionnelles puisqu'en comparaison, le modèle de Young de l'acier est de 0,2 TPa. Par ailleurs, le même groupe reporte une valeur de contrainte à la rupture comprise entre 30 et 50 GPa. La grande flexibilité du feuillet de graphène confère aux nanotubes de carbone une bonne résistance face à des déformations mais aussi à des torsions très élevées : les nanotubes peuvent se plier sous pression mécanique sans rompre jusqu'à des angles de plus de 120° ^[20] (Figure 1-10).

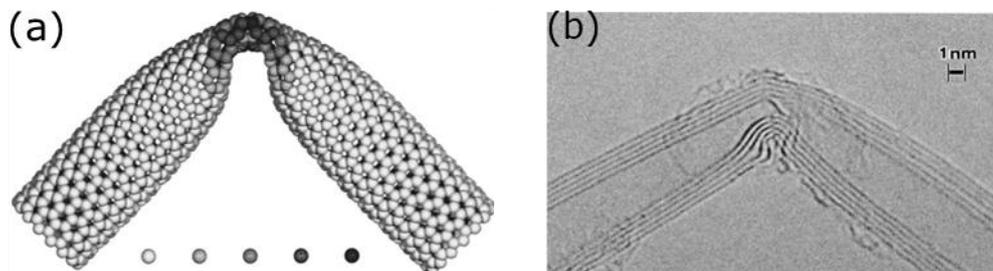


Figure 1-10 : (a) coude obtenu par simulation d'une torsion d'un nanotube de carbone; (b) image obtenue par microscopie épiscopique à haute résolution de coude d'un nanotube après contrainte^[20]

Les applications qui découlent de ces propriétés mécaniques sont nombreuses et variées : grâce à leur propriété de déformation, ils peuvent être utilisés en tant qu'actionneur et servir de muscles artificiels^[21]. L'élasticité et la forme des nanotubes de carbone font de ce matériau une pointe efficace pour les microscopies à champ proche (AFM et STM)^[22] : les pointes composées de nanotube de carbone permettraient d'accroître la résolution des appareils de microscopie en augmentant la durée de vie de la pointe.

1.2.1.4. Propriétés thermiques

Bien que le diamant et le graphite soient les matériaux présentant les plus hautes conductivités thermiques, les nanotubes de carbone possèdent également cette propriété à un niveau non négligeable. En effet, grâce à leur structure rigide créée par les liaisons sp^2 et leur structure

unidimensionnelle, les phénomènes de diffusion thermique sont limités. Ainsi, d'un point de vue théorique, pour un nanotube mono-paroi isolé et dépourvu de tout défaut, la conductivité thermique est évaluée à $6600 \text{ W/m.K}^{[23]}$. Lorsque le modèle de calcul tient compte de défauts au sein du nanotube la valeur peut chuter jusqu'à $2980 \text{ W/m.K}^{[24]}$. Ces valeurs théoriques sont voisines des valeurs expérimentales enregistrées par Small et *al.*, et Fujii et *al.* qui mentionnent respectivement 3000 et 2069 W/m.K pour des nanotubes multi-parois isolés^[25,26]. Ces résultats démontrent que les nanotubes de carbone sont d'excellents conducteurs thermiques, pouvant ainsi être utilisés au sein d'autres composites afin d'en améliorer les propriétés de conductivité thermique.

1.2.1.5. Bilan des propriétés

Du fait de leurs propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermiques, les nanotubes de carbone sont des nanomatériaux très intéressants pour de nombreux domaines d'applications (l'électronique, les transistors, le stockage d'énergie, l'environnement, les composites, les revêtements, les biotechnologies, etc.).

1.2.2. Synthèse des nanotubes de carbone

Depuis leur découverte, de nombreuses méthodes de synthèse des nanotubes de carbone se sont développées qui diffèrent par trois principaux paramètres : la source d'énergie, la source de carbone et le catalyseur utilisé. S'agissant spécifiquement de la source de carbone, deux cas sont possibles : dans le cas d'une source de carbone solide, il est nécessaire de la sublimer afin d'obtenir le matériau désiré. On parle alors de méthode à haute température (au-delà de 3000°C). Dans le cas où la source de carbone est liquide ou gazeuse, les méthodes utilisées sont dites « moyenne ou basse température » (entre 350 et 1000°C). L'arc électrique et l'ablation laser font partie de la première méthode, le dépôt chimique en phase vapeur fait partie de la deuxième.

1.2.2.1. L'arc électrique et l'ablation laser

La méthode de l'arc électrique, initialement utilisée pour la synthèse des fullerènes, consiste à générer une décharge électrique entre deux électrodes cylindriques de graphite placées dans une enceinte sous atmosphère inerte (argon ou hélium). Un plasma contenant les espèces carbonées d'une température avoisinant les 6000°C se forme et vient se condenser au niveau de la cathode (Figure 1-11). En 1991, Iijima étudie ces espèces et démontre la présence de

nanotubes de carbone^[6]. Ces derniers sont composés de multi-parois de grand diamètre. Plusieurs facteurs (distance entre les deux électrodes, pression au sein de l'enceinte, l'uniformité du plasma ainsi que sa température) peuvent influencer sur la qualité et le rendement des nanotubes obtenus. Cette méthode peut également se faire avec un catalyseur métallique^[27]. Journet et al/ démontrent ainsi que l'addition de catalyseurs à base de nickel-cobalt ou nickel-Yttrium à l'anode, permet la production de nanotubes mono-paroi avec un rendement estimé entre 70 et 90 %^[28]. Ces études mettent en lumière l'importance de l'ajout de catalyseur lors de la croissance sélective des nanotubes mono-paroi par rapport au multi-parois. En revanche, l'ajout de catalyseur est aussi un inconvénient. En effet, les nanotubes produits contiennent des particules de catalyseur métallique et ne sont pas désirées pour certaines applications. Des traitements acides peuvent éliminer ces particules mais entraînent alors l'apparition de défauts à la surface de nanotubes^[29]. Le groupe d'Ishigami développe un procédé de synthèse par arc électrique sous flux d'azote liquide, permettant la synthèse de nanotubes multi-parois sans défauts^[30].

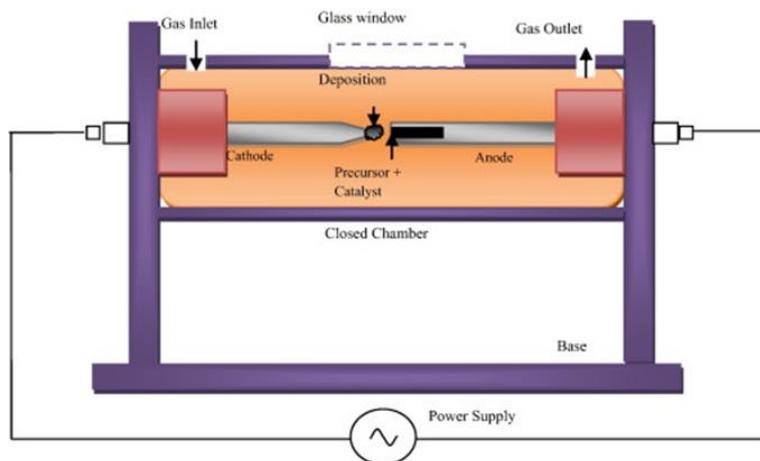


Figure 1-11 : Paramétrage schématique de la synthèse par arc électrique^[31]

L'ablation laser est la deuxième méthode à haute température. Initialement décrite par le groupe de Smalley, elle consiste en la vaporisation de la source carbonée par irradiation avec un laser de haute puissance dans une atmosphère inerte. Le graphite est placé dans un tube en quartz sous température contrôlée dans un four tubulaire. Une fois le tube mis sous vide, la température augmente jusqu'à 1200°C puis est rempli d'un gaz inerte (hélium ou argon). Le laser balaye la surface du graphite tout en le vaporisant, ce qui forme les nanotubes de carbone (Figure 1-12). Durant ce procédé, il est possible de former des nanotubes multi-paroi sans

catalyseurs avec des rendements significatifs. Pour les mono-paroi, Smalley *et al* adaptent la technique^[32], dopant le graphite utilisé avec des catalyseurs de cobalt ou de nickel. Par ce procédé, les nanotubes mono-paroi sont synthétisés en bonne quantité (1 à 10 g) et présentent moins d'impuretés et de défauts.

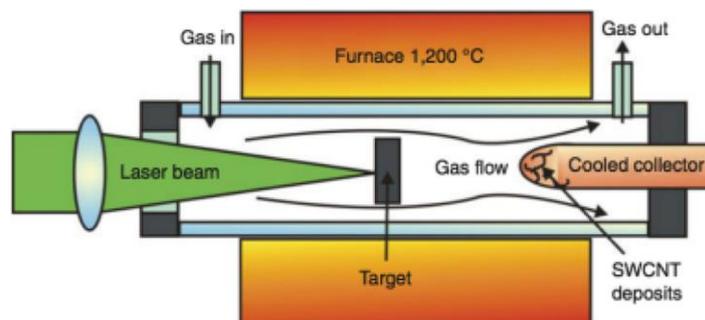


Figure 1-12 : Paramétrage schématique de la synthèse par ablation laser^[33]

Bien que très utilisées dans les années 1990, ces deux méthodes voient leur popularité décliner au profit de méthodes pour lesquelles les conditions de synthèse sont plus aisées à contrôler. A ce jour, l'entreprise *Carbon Solutions, Inc* produit des nanotubes de carbone par l'intermédiaire de l'arc électrique mais aucune source commerciale n'utilise l'ablation laser.

1.2.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (ou *Chemical Vapor Deposition*)

Le dépôt chimique en phase vapeur est une méthode dite « à basse température ». Son principe repose sur la décomposition de gaz précurseur carboné en présence d'un catalyseur (Figure 1-13). Le dépôt de carbone permet la croissance de nanotubes mono- et multi-parois. Ces derniers sont produits facilement à échelle industrielle grâce à un apport continu en catalyseur et en précurseur de carbone. La méthode permet également la synthèse de nanotubes double et triple parois^[34,35]. En 1998, le groupe de Dai reporte la première croissance des nanotubes de carbone sur un substrat de silicium à partir de méthane^[36], catalysée par des dérivés métalliques à base de fer, molybdène ou alumine. Smalley utilise ensuite cette méthode en changeant le précurseur carboné par du monoxyde de carbone et le catalyseur par des organométalliques : c'est le procédé HiP_{CO} (High Pressure Carbon Monoxide)^[37]. Dans ce procédé, l'utilisation de monoxyde de carbone permet de diminuer la présence de carbone amorphe. D'autres méthodes de synthèses ont été développées suite à ces études^[38-40].

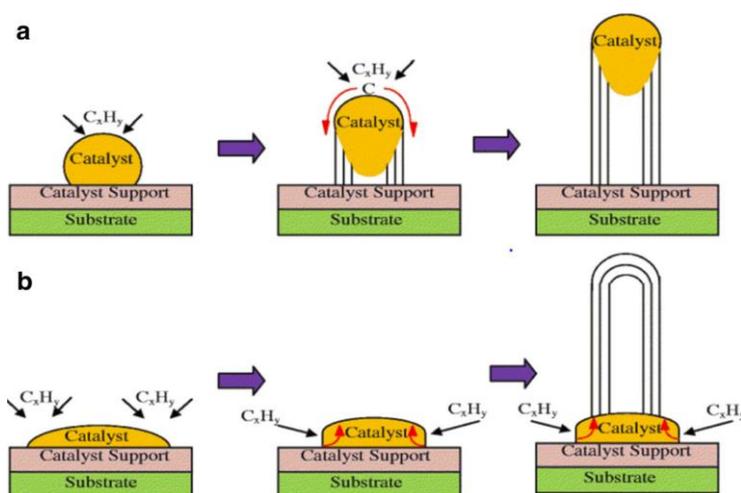


Figure 1-13 : Mécanismes de croissance des nanotubes de carbone par CVD basés sur les interactions entre le catalyseur et le substrat^[33]

En dépit de la complexité et du coût associés à la production massive de nanotubes de carbone par CVD, certaines entreprises en proposent la commercialisation (CoMoCAT ou bien HiP_{CO}). Quant à la production des nanotubes de carbone multi-parois, cette dernière est plus aisément possible dans les industries : ils sont principalement commercialisés par l'entreprise Nanocyl.

La recherche de la synthèse parfaite des nanotubes de carbone reste un enjeu majeur pour l'utilisation et l'application de ces derniers.

1.2.3. Purification des nanotubes de carbone

Lors de la synthèse des nanotubes de carbone, de nombreuses impuretés sont produites et résultent principalement du carbone amorphe, des fullerènes, des particules de catalyseur métallique ou encore des nanoparticules carbonées. Dans certaines applications, il est nécessaire d'éliminer ces impuretés en purifiant les nanotubes. Ces derniers étant insolubles dans la plupart des solvants organiques, les techniques usuelles de chimie ne sont pas envisageables. Pour pallier à cela, plusieurs procédés ont été développés afin d'obtenir des nanotubes de carbone purifiés. Ces méthodes peuvent se regrouper en deux grands groupes, la voie sèche et la voie humide.

1.2.3.1. Voie sèche

La voie sèche est basée sur une oxydation à l'air et à température donnée des nanotubes de carbone, le carbone amorphe étant plus réactif par rapport aux nanotubes, il sera plus facilement éliminé de ces derniers.^[41] Cependant, cette méthode entraîne également l'oxydation des nanoparticules métalliques, elle est de fait souvent couplée à une étape de

traitement par ultrasons afin d'éliminer les catalyseurs restants. Cette méthode est utilisée pour les multi-parois issus de la synthèse par arc électrique ou par CVD. Pour les mono-paroi, la méthode doit être adaptée puisque ces derniers sont plus réactifs que les multi-parois^[42]. Pour les SWNT obtenus par arc électrique, Moon et *al* réalisent la purification par oxydation à l'air à 470°C et obtiennent ainsi des nanotubes d'une pureté à 96 % avec moins de 1 % massique de catalyseurs restants^[43]. Pour les SWNT obtenus par ablation laser, Zimmermann et *al* développent une méthode en phase gaz utilisant un mélange de Cl₂, H₂O et HCl^[44]. Enfin les nanotubes obtenus par CVD ou par HiP_{CO}, peuvent être purifiés par oxydation à l'air humide à 180°C-300°C^[29].

1.2.3.2. Voie humide

La voie humide est basée sur une oxydation des nanotubes de carbone en milieu aqueux, en présence d'oxydants tels que de l'acide nitrique, du permanganate de potassium ou du peroxyde d'hydrogène. Grâce à son efficacité à solubiliser les catalyseurs métalliques et le carbone amorphe ainsi qu'à son faible coût, l'acide nitrique est l'oxydant le plus utilisé^[45]. Dillon et *al* décrivent une méthode non destructive qui consiste à porter à reflux pendant 16 heures une solution diluée d'acide nitrique et de nanotubes de carbone^[46]. Une autre étude similaire à celle de Dillon termine la purification par un lavage à l'acide chlorhydrique^[47]. La purification par le permanganate de potassium en milieu acide, étudiée par Hiura et *al* a permis une purification des nanotubes de carbone synthétisés par arc électrique : 40 % de la masse initiale ont ainsi été récupérés grâce à cette méthode.^[48] Enfin l'utilisation du peroxyde d'hydrogène, moins agressif que les deux autres oxydants, permet également d'obtenir des nanotubes purs. Ainsi, Smalley et *al* ont développé une méthode utilisant le réactif de Fenton (mélange de sels ferreux et de peroxyde d'hydrogène)^[49]. Par la suite, d'autres processus de purification ont été mis en place à l'image de la centrifugation^[50] et la filtration^[51,52]. Les nanotubes peuvent également être purifiés en fonction de leur taille^[53]. En effet, après leur mise en suspension à l'aide de surfactants ou de polymères, les nanotubes peuvent être purifiés par des techniques de chromatographie telles que la chromatographie sur silice^[54], sur gel^[55], d'exclusion stérique^[53,56-58] ou par électrophorèse capillaire^[59].

1.3. Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

Pour certaines applications, l'utilisation des nanotubes de carbone nécessite leur mise en solution ou leur manipulation en vue d'obtenir des dispersions homogènes et stables. Des méthodes de fonctionnalisation ont ainsi été développées, permettant d'augmenter la solubilité des nanotubes mais également d'apporter de nouvelles propriétés grâce à la réactivité chimique des nanotubes. Il existe deux principales méthodes de fonctionnalisation :

- covalente, qui permet un greffage direct de molécules d'intérêts ;
- non-covalente, qui est basée sur une adsorption de molécules via des interactions hydrophobes, de van der Waals ou de type π -stacking.

1.3.1. Fonctionnalisation covalente

La fonctionnalisation covalente se divise principalement en deux groupes : l'estérification et l'amidation des nanotubes de carbone oxydés pendant la purification, d'une part et les réactions d'addition, d'autre part ^[60].

La fonctionnalisation covalente est basée sur la création de liaisons stables entre des groupements fonctionnels et le réseau π conjugué des nanotubes de carbone. Ce greffage provoque le changement d'hybridation du carbone sp^2 vers un carbone sp^3 , brisant la délocalisation locale des électrons π . Cette technique forme donc des défauts au sein du squelette π -conjugué des nanotubes et par conséquent en altère les propriétés électroniques et optiques. Cependant, l'assemblage formé est robuste et stable.

1.3.1.1. L'amidation et l'estérification des nanotubes de carbone oxydés

Après avoir subi un traitement oxydant et acide (purification par sonication dans de l'acide nitrique, ou par chauffage dans de l'acide sulfurique ou du peroxyde d'hydrogène), une partie des nanotubes de carbone possède des fonctions carbonyles, carboxyles ou hydroxyles ^[45]. Le degré d'oxydation des nanotubes est d'autant plus important pour une durée plus longue de traitement. Ces groupements sont principalement situés sur les extrémités et peuvent réagir avec des alcools et des amines afin de former des dérivés d'esters et d'amides. Cette approche est la première à être utilisée pour fonctionnaliser les nanotubes de carbone ^[45,61]. Elle est très efficace pour apporter de nouvelles fonctionnalités au matériau. A titre d'illustration, par l'intermédiaire de réactions d'amidation et d'estérification, il est possible de greffer des molécules permettant l'amélioration de la solubilité dans l'eau des nanotubes. Le greffage de

brin d'ADN offre une voie prometteuse dans le domaine de la nano-médecine^[62]. L'ajout d'autres matériaux carbonés tel que le fullerène est également rendu possible, l'assemblage formé combine les propriétés de chacune des formes allotropiques^[63]. De plus, à travers l'estérification, il est possible de greffer des molécules photo-actives telles que des porphyrines^[64]. D'autres molécules peuvent aussi être greffées, par exemple des dendrimères^[65], des éthers couronnes^[66], de la taurine^[67] ou du glucose^[68].

La fonctionnalisation des nanotubes de carbone n'est pas seulement limitée à la chimie des acides carboxyliques. Il existe d'autres méthodes ayant pour but de fonctionnaliser les nanotubes par d'autres groupements. Les réactions d'addition telles que les additions nucléophiles ou électrophiles, les cycloadditions et les additions radicalaires peuvent ainsi être utilisées dans ce but.

1.3.1.2. Fonctionnalisation directe des nanotubes de carbone bruts par réactions d'addition

1.3.1.2.1. Halogénéation

Margrave et *al* rapportent une des premières réaction d'addition pour la fonctionnalisation covalente : la réaction de fluoration^[69]. Elle consiste à traiter les nanotubes de carbone par un flux de F_2 , à des températures comprises entre 150 et 400°C. Les nanotubes fonctionnalisés obtenus sont solubles dans différents alcools^[70]. Le taux de greffage étant de 1 fluor pour 2 atomes de carbone, la structure graphitique est considérée comme « détruite », le matériau obtenu présente par conséquent des propriétés d'isolant. Par ailleurs, la défluoration des nanotubes est possible par traitement à l'hydrazine. Les nanotubes fluorés peuvent être substitués par d'autres groupements fonctionnels^[71]. La Figure 1-14 montre des exemples de substitutions nucléophiles, avec des réactifs de Grignard^[72], des organolithiens^[73], des alcoolates^[74] ou des diamines^[75].

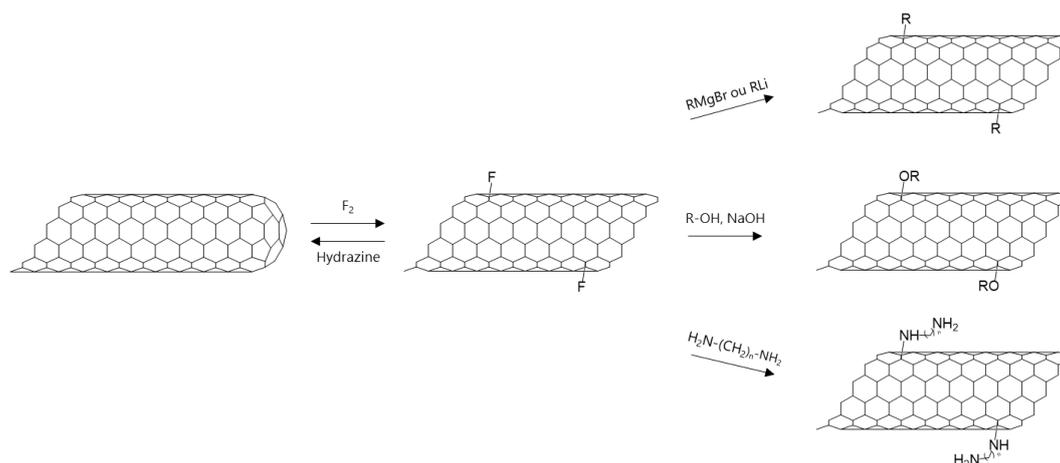


Figure 1-14 : Schéma réactionnel de fluoration suivie de substitutions nucléophiles

1.3.1.2.2. Cycloadditions

En 1998, Haddon et *al* décrivent l'addition de carbène sur les nanotubes de carbone via une cycloaddition $[2+1]$ ^[61,76]. L'espèce dichlorocarbène est produite *in situ* à partir d'un réactif mercurique (Figure 1-15a). Un autre précurseur de carbène, le diéthylbromomalonate produit par réaction de Bingel^[77], peut également être utilisé (Figure 1-15b). La cycloaddition $[2+1]$ permet également l'addition de groupement nitrène^[78]. En effet, le groupe de Hirsch décrit la fonctionnalisation de nanotubes de carbone avec des nitrènes, obtenus par exclusion thermique de N_2 de différents précurseurs d'azidoformate^[79] (Figure 1-15c).

Les cycloadditions $[1,3]$ -dipolaire font également partie des réactions pouvant être réalisées sur les nanotubes de carbone^[80]. Pour ces réactions, deux composés sont utilisés : les ylures d'azométhine (Figure 1-15d) et les nitriles imines^[81] (Figure 1-15e). Dans le premier cas, l'espèce réactive est formée par décarboxylation des sels d'iminiums issus de la condensation d'aldéhyde et de glycines substituées, ces dernières apportant une plus grande solubilité aux nanotubes et permettant le greffage de molécule d'intérêt. Dans le deuxième cas, les nitriles sont préparés *in situ* à partir d'hydrazone.

Enfin, des réactions de Diels-Alder peuvent également être réalisées à la surface des nanotubes de carbone (Figure 1-15f). Ces réactions ne sont pas des méthodes efficaces du fait de leur réversibilité, ainsi qu'en raison des conditions préalables qu'elles requièrent. En effet, en fonction du contexte, il sera soit nécessaire d'effectuer une fluoration afin de permettre aux nanotubes d'être plus électrophiles^[82], ou bien de recourir à des microondes^[83], ou encore d'activer des nanotubes par des complexes chromiques et sous haute pression^[84].

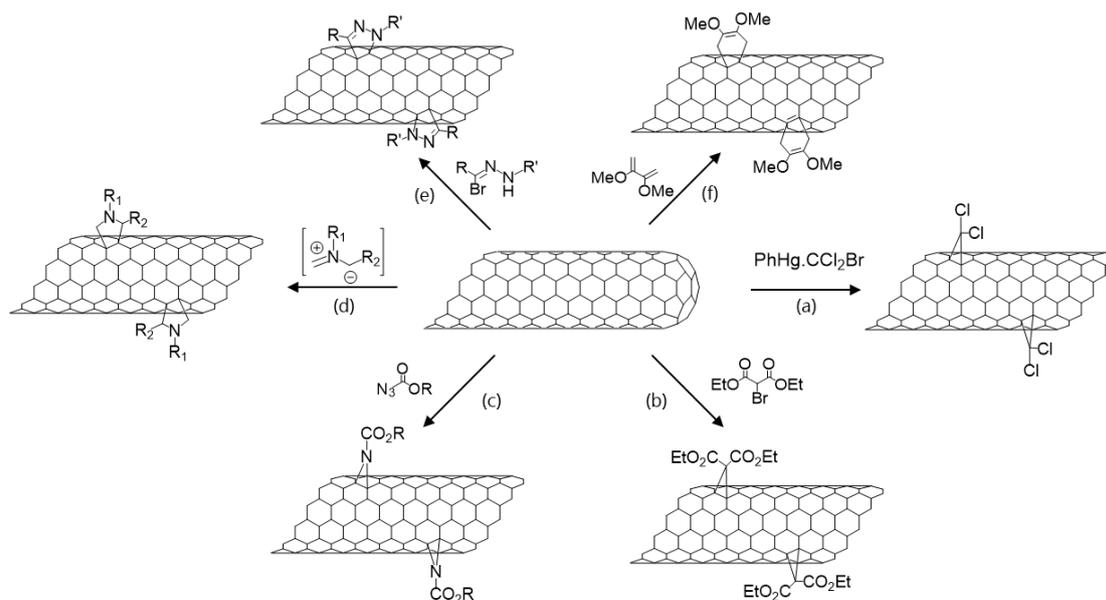


Figure 1-15 : Schéma de synthèse de cycloaddition [2+1] (a),(b),(c) ; de cycloaddition [1,3] (e), de Diels Alder (f)

1.3.1.2.3. Réaction radicalaires

L'utilisation de précurseurs de radicaux, comme des sels d'aryldiazonium, pour la fonctionnalisation des nanotubes de carbone, représente une des méthodes les plus efficaces et jouit d'une forte popularité. Cette réaction a été développée par l'équipe de Tour en 2001, elle est basée sur la réduction électrochimique de sel de diazonium qui se décompose en radical phényle par élimination de N_2 ^[85] (Figure 1-16a). Le radical vient ensuite s'additionner sur la surface des nanotubes de carbone par greffage covalent. Le taux de fonctionnalisation est estimé à une fonction pour 20 atomes de carbone. Plus tard, les mêmes auteurs mettent en exergue le fait que cette réaction n'est pas seulement limitée à l'électro-réduction : en effet, les sels de diazonium peuvent être produits *in situ* à partir de groupement aminophényle^[86,87] (Figure 1-16b). Enfin, le même groupe établit que la fonctionnalisation est plus efficace lorsque les nanotubes sont dispersés dans des surfactants^[88,89] (Figure 1-16c).

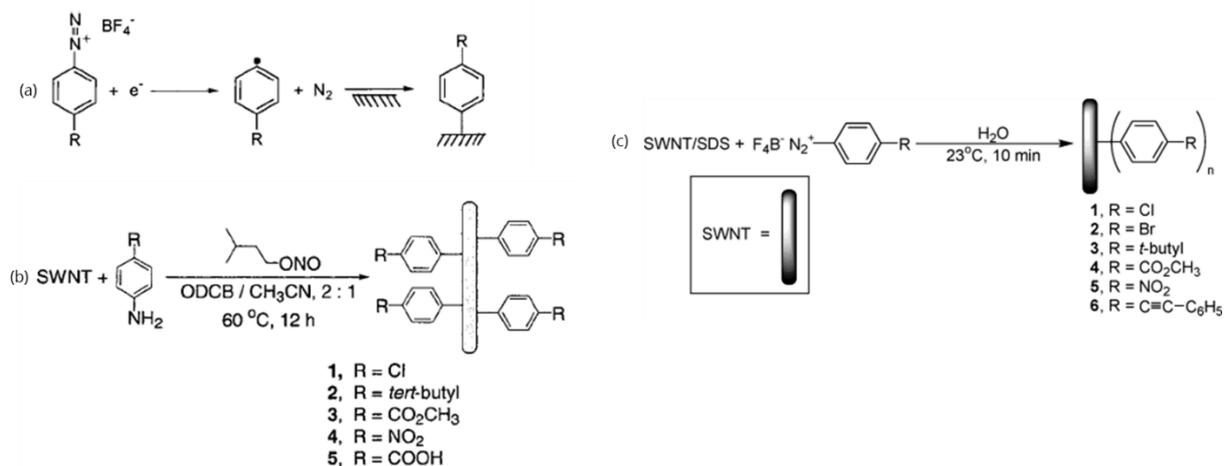


Figure 1-16 : (a) Schéma de greffage par électro réduction ; (b) schéma de greffage in situ ; (c) schéma de greffage de nanotubes dispersés dans des surfactants

L'utilisation de groupement phénylacétylène greffé à la surface des nanotubes permet l'utilisation de la chimie par click (Figure 1-17). Des molécules d'intérêt, telles que des polymères^[90,91], des chromophores^[92-95], des biomolécules^[96] ou des nanoparticules^[97,98] peuvent ainsi être greffées simultanément grâce à cette méthode. Tout comme la chimie par click, l'utilisation de couplage de Hay permet également le greffage de molécules d'intérêt^[99-101].

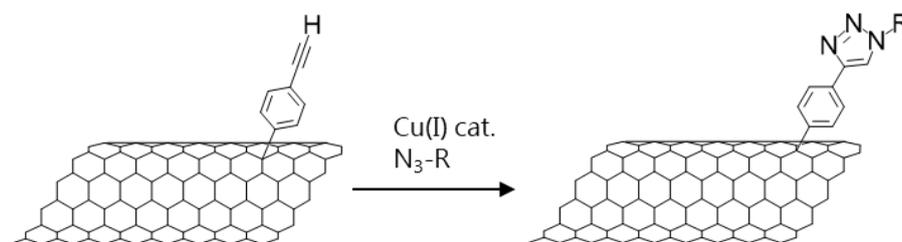


Figure 1-17 : schéma de synthèse de greffage de molécule phénylacétylène pour l'utilisation de la click chemistry

1.3.1.2.4. Bilan

La fonctionnalisation covalente est une méthode efficace pour greffer des molécules d'intérêt à la surface des nanotubes de carbone. Cependant, cette méthode s'opère généralement dans des conditions qui amènent une modification du réseau graphitique des nanotubes de carbone et, par conséquent, leurs propriétés. Une alternative à cette méthode est la fonctionnalisation non-covalente, qui sera présentée dans la partie suivante.

1.3.2. Fonctionnalisation non-covalente

La fonctionnalisation non covalente permet la manipulation des nanotubes de carbone sans introduction de défauts et de changement d'hybridation du carbone sp^2 en sp^3 . Les propriétés optiques et électroniques sont préservées. Il existe deux types d'approches, d'une part la fonctionnalisation interne et d'autre part la fonctionnalisation externe. La première consiste à introduire des molécules^[102], des particules métalliques^[103] ou des fullerènes à l'intérieur des nanotubes de carbone^[104]. Cette approche permet de laisser intacte la surface des nanotubes mais n'améliore pas leur solubilité. En revanche, la deuxième approche, qui repose sur des interactions de type van der Waals, permet l'amélioration de la solubilité. Le choix de molécules pouvant interagir avec les nanotubes est alors primordial. Le présent projet de thèse repose sur cette deuxième approche. Dans cette partie, les premières méthodes de fonctionnalisation non covalentes seront présentées.

1.3.2.1. L'utilisation de surfactants pour la dispersion des nanotubes de carbone

Les premières études ont prouvé la capacité des surfactants anioniques (dodécyle sulfate de sodium : SDS) ou non ioniques (triton : TX100) à disperser les nanotubes de carbone sous forme de suspensions colloïdales stables. Pendant longtemps, la mise en suspension de nanotubes individualisés est peu étudiée et ce n'est qu'à partir des années 2000 que certains groupes commencent à s'y intéresser. Dans cette optique, Islam et al ont étudié différents types de surfactants et ont démontré la capacité du dodécylbenzènesulfonate de sodium (NaDBS) à disperser une grande concentration de nanotubes mono-paroi individualisés^[105] (Figure 1-18). Dans ces études, ils comparent l'efficacité de différents surfactants pour disperser des nanotubes HiP_{CO}. Le procédé utilisé est basé sur une mise en solution des nanotubes, avec un surfactant dont la concentration dépasse sa concentration critique micellaire. Une étape de sonication pendant une certaine durée est ensuite réalisée. La dispersion stable obtenue est observée par microscopie à Force Atomique (AFM). Les résultats de cette étude établissent que le surfactant NaDBS possède la meilleure capacité à disperser les nanotubes. En effet, il permet d'obtenir des solutions stables de concentration allant jusqu'à 20 mg/ml, contrairement aux autres surfactants qui permettent d'obtenir des dispersions de concentration dans une gamme allant de 0,1 à 0,5 mg/ml.

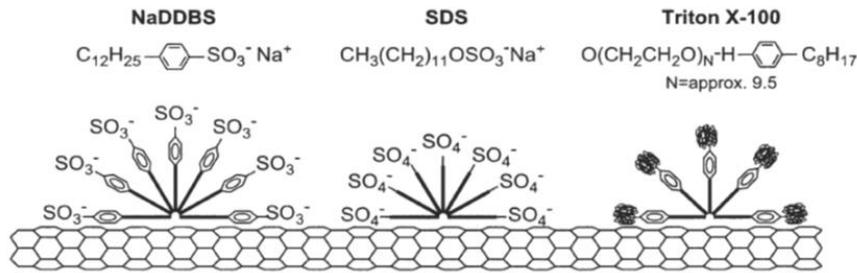


Figure 1-18 : études de différents surfactants pour la dispersion de nanotubes de carbone^[105]

Suite à ces études, d'autres groupes étudient plusieurs surfactants afin de comprendre le comportement de ces derniers face aux nanotubes de carbone^[106,107]. Plusieurs hypothèses découlent de ces études. Certains suggèrent que, pour des surfactants non ioniques, la dispersion se fait via des interactions hydrophiles/hydrophobes. La partie hydrophobe vient s'adsorber sur les parois des nanotubes tandis que la partie hydrophile interagit avec l'eau. La présence d'un cycle aromatique sur la chaîne hydrophobe va augmenter les interactions avec les nanotubes de carbone via du π -stacking. D'autres suggèrent que, pour les surfactants ioniques, leur propriété de dispersion est associée aux répulsions électrostatiques de leurs ions chargés. En réalité, il existe trois principaux schémas d'organisation des surfactants autour des nanotubes de carbone : le premier correspond à une structure de micelle dans laquelle le nanotube forme le cœur et les surfactants des extensions radiales (Figure 1-19a)^[14,107,108], le deuxième correspond à une adsorption des surfactants sous forme d'hémi-micelle (Figure 1-19b)^[105,109] et enfin le dernier correspond à une adsorption aléatoire des surfactants (Figure 1-19c)^[110].

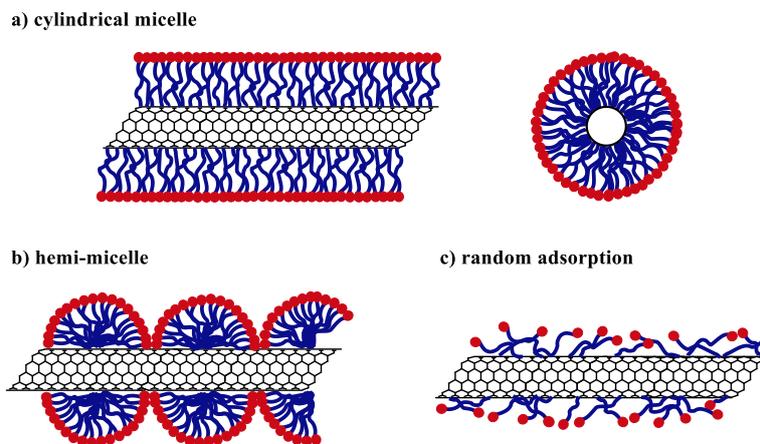


Figure 1-19 : organisation des surfactants autour des nanotubes de carbone^[110]

Dans certains cas, deux comportements différents sont reportés pour un même surfactant, notamment s'agissant du SDS pour lequel Richard et *a/* reportent une configuration d'adsorption sous forme d'hémi-micelle alors que Yurekli et *a/* reportent une signature d'adsorption aléatoire^[109,110]. Les simulations numériques sur le comportement des surfactants aident à comprendre et élucider ces différences^[111,112]. Elles révèlent, pour des faibles concentrations, les surfactants sont en équilibre entre trois états : isolés en solution, en micelle et adsorbés sur les nanotubes. Dans tous les cas, l'obtention de dispersion stable dépend à la fois de la nature et de la concentration du surfactant mais aussi du diamètre et de la chiralité des nanotubes de carbone.

Les biomolécules peuvent également être utilisées : l'organisation du brin d'ADN autour des nanotubes de carbone permet une bonne dispersion et individualisation de ces derniers (Figure 1-20). Des techniques de séparation des nanotubes, en fonction de leur diamètre et de leur hélicité, ont été développées sur cette base.^[113-117]

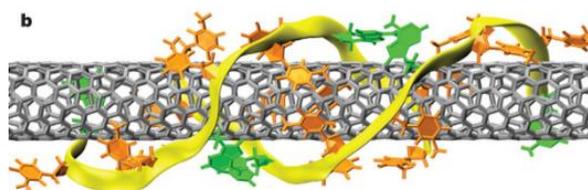


Figure 1-20 : représentation schématique d'un brin d'ADN enroulé autour d'un nanotube de carbone^[113]

1.3.2.2. L'utilisation de molécules aromatiques

Les molécules aromatiques ont été parmi les premières proposées pour la dispersion des nanotubes de carbone. En effet, leur système π -conjugué permet de fortes interactions avec les parois des nanotubes de carbone et assure ainsi la stabilité de l'assemblage. Grâce aux possibilités offertes par la chimie organique à synthétiser des dérivés aromatiques, une grande variété de composés organiques peut être utilisée en vue d'apporter de nouvelles fonctions aux nanotubes de carbone.

Nakashima et *a/* démontrent l'efficacité du bromure de triméthylacétylammonium pyrène à disperser les nanotubes dans l'eau^[118]. La partie du pyrène interagit par π -stacking avec les nanotubes de carbone tandis que les tétraméthylammonium assurent la solubilité dans l'eau (Figure 1-21a). Rapidement, ces molécules sont devenues populaires du fait de leur maniabilité

pour l'attache de molécules chargées. L'addition de molécules d'intérêt peut également se faire en modifiant directement le pyrène. Il a ainsi été possible de procéder à l'accroche de molécules telles que des porphyrines^[119-121] (Figure 1-21b), des phtalocyanines^[92,122-124] (Figure 1-21b), des tétrathiafulvalènes^[125-127] (Figure 1-21c), des ferrocènes^[128] (Figure 1-21d) ou encore des thiophènes^[129] (Figure 1-21e).

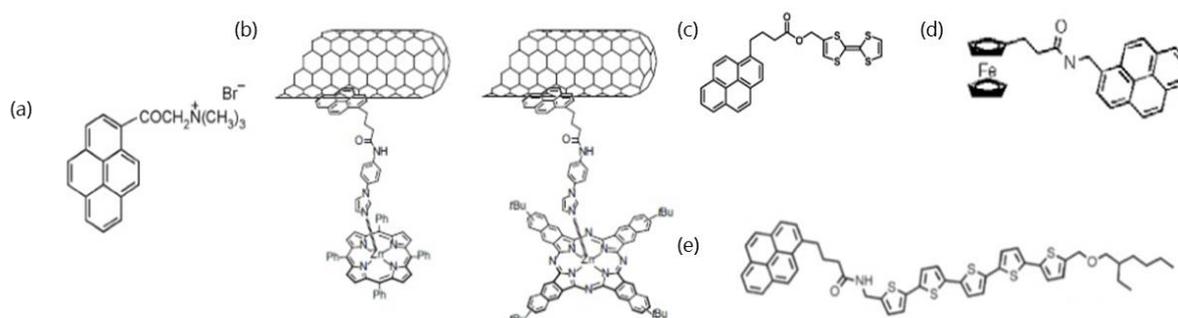


Figure 1-21 : (a) bromure triméthylacétylammonium pyrène ; (b)-(e) dérivés de pyrènes utilisés pour l'adsorption de molécules d'intérêt sur les nanotubes de carbone

La préparation de dérivés de pyrène est un avantage pour le contrôle de structures finales, mais présente un inconvénient majeur puisqu'il est nécessaire de préparer chaque molécule indépendamment avant son interaction avec les nanotubes de carbone.

D'autres molécules aromatiques peuvent être utilisées pour disperser les nanotubes de carbone. En effet, l'utilisation de composés tels que les anthracènes^[130,131], les phénanthrènes^[132], le pyrènes étendues^[133] et les coronènes^[97] a été reportée dans la littérature. D'autres types de macrocycles tels que les porphyrines^[119,134-138] ou les phtalocyanines^[138-142] peuvent également interagir par π -stacking à la surface des nanotubes (Figure 1-22). Les assemblages obtenus, notamment ceux impliquant des nanotubes multi-parois, peuvent être utilisés dans le domaine d'électrocatalyse^[138,143].

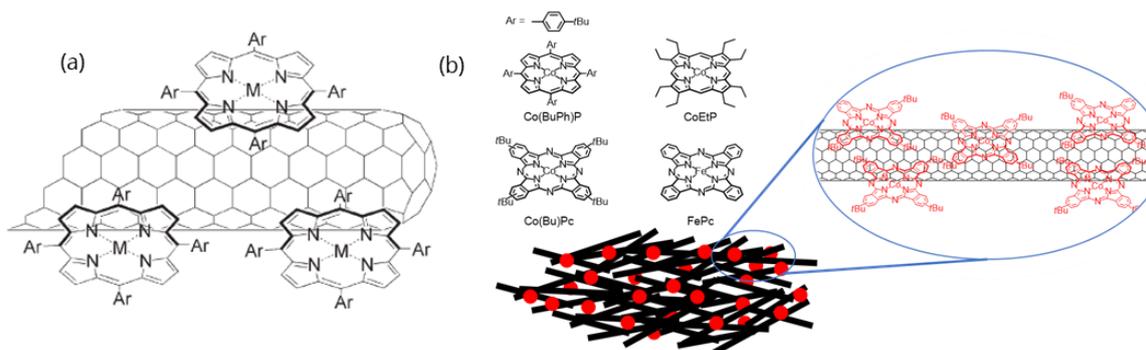


Figure 1-22 : absorption de porphyrines (a) et (b) et de phtalocyanine (b) sur les nanotubes de carbone^[138]

1.3.2.3. L'utilisation de polymères pour l'enveloppement des nanotubes de carbone

L'utilisation de polymères pour la fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone peut se faire par l'intermédiaire de deux méthodes. La première consiste à disperser directement les nanotubes par ultrasons en présence du polymère dans des solvants organiques. Pour cette méthode, un contrôle du temps de sonication est important puisque des conditions difficiles peuvent « détruire » les nanotubes ainsi que les polymères. La deuxième est quant à elle basée sur la polymérisation directe d'un monomère en présence de nanotubes. Il est à noter que durant cette méthode, les polymères ont tendance à s'agréger autour des nanotubes de carbone, causant une moins bonne définition de l'assemblage obtenu par rapport à la première méthode.

L'avantage que présente l'utilisation de polymères par rapport aux surfactants réside dans le nombre supérieur d'interactions avec les nanotubes de carbone et la réduction de l'entropie de formation de micelle. Le PmPV (Poly(m-phénylène-vinylène-co-2,5-dioctyloxy-p-phénylènevinylène)) est le premier polymère à être utilisé pour l'enveloppement des nanotubes de carbone, sous forme d'hélice^[144,145]. Le choix de ce polymère repose sur le fait que l'assemblage obtenu avec les nanotubes combine à la fois les propriétés de photo-absorption du polymère et les propriétés de conductivité des nanotubes de carbone. L'utilisation de polymère sert également pour la dispersion sélective des nanotubes de carbone mono-paroi^[146]. En effet, il est démontré que le polymère polyfluorène (PFO) (Figure 1-23) et ses dérivés peuvent envelopper les nanotubes de carbone sélectivement avec certains angles ou diamètres chiraux en fonction de leur structure chimique. Grâce aux interactions entre les chaînes alkyles, la position du polymère est verrouillée autour des nanotubes de carbone sous forme d'enroulement hélicoïdal. Initialement, le PFO est utilisé pour trier les nanotubes de petits diamètres tels que les HiP_{CO} ou CoMoCAT. Afin de modifier la sélectivité du polymère pour de plus grands diamètres, Berton et al. incorporent des molécules telles que des naphthalènes, anthracènes ou bien des anthraquinones au sein du polymère^[147]. La combinaison des composés permet ainsi l'extraction de nanotubes avec de grands diamètres, issus de la synthèse par ablation laser.

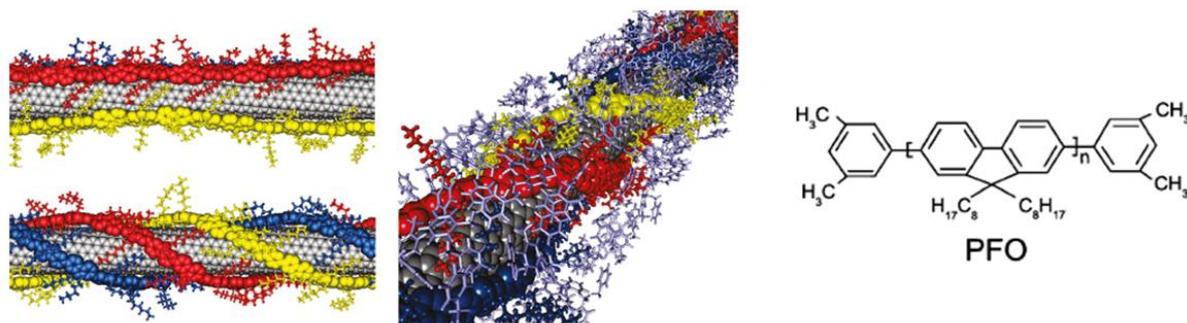


Figure 1-23 : enroulement du polymère PFO autour des nanotubes de carbone

1.3.2.4. L'utilisation de la méthode du gonflement de micelles : *Micelle swelling*

En 2008, Ziegler et *al* incorporent des solvants organiques, insolubles dans l'eau, dans des suspensions de nanotubes de carbone, dont l'analyse permet d'observer un déplacement solvatochromique au niveau de l'absorbance et de la fluorescence^[148]. L'étude attribue cet effet à la migration du solvant organique dans la partie hydrophile des micelles : lorsque le solvant est évaporé, le surfactant se réorganise autour des nanotubes de carbone. En s'inspirant de cette méthode, Roquelet et *al* reportent la fonctionnalisation de nanotubes de carbone par des tétraphénylène porphyrines (TPP) par *micelle swelling*^[137]. Les TPP sont mises en solution dans du dichlorométhane puis sont ajoutées dans une suspension de nanotubes de carbone. Le solvant organique est évaporé suite à son passage au bain à ultrasons, permettant ainsi la formation d'un assemblage de molécules de porphyrines autour des nanotubes de carbone (Figure 1-24). L'utilisation de solvant organique comme vecteur de molécule au sein d'une micelle est prometteuse, cette méthode assure l'homogénéité des échantillons obtenus et la reproductibilité des manipulations.

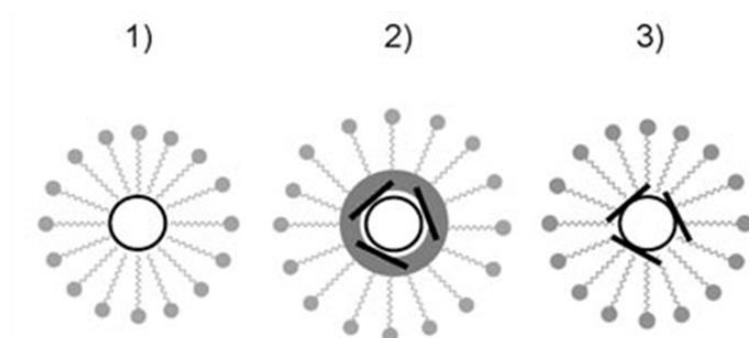


Figure 1-24 : représentation schématique de la méthode de micelle swelling : (1) enveloppement des nanotubes de carbone par le surfactant en formant des micelles dans l'eau, (2) les porphyrines (bâtonnets noirs) dans une solution de dichlorométhane (en gris) sont ajoutés, (3) le dichlorométhane est évaporé laissant les porphyrines à la surface des nanotubes de carbone.

Cette méthode a inspiré d'autres études, qui ont notamment pour but, d'une part, d'utiliser les micelles pour réaliser des réactions chimiques telles que des polymérisations autour des nanotubes de carbone et, d'autre part, d'effectuer directement les polymérisations au sein même des micelles.

La première approche est initiée par Taton et *a/* qui réalisent l'encapsulation des nanotubes de carbone par polymérisation d'amphiphile (poly(styrène)-bloc-poly(acrylic acid)) ^[149]. Le bloc polystyrène interagit avec les nanotubes de carbone et le bloc poly(acrylique acide) est *cross-linké* par réaction avec une diamine (Figure 1-25). Il est à noter que d'autres études se basent sur la polymérisation des micelles afin de réaliser des dispersions de nanotubes de carbone à l'aide de polymères différents de ceux utilisés dans la précédente étude ^[150,151].

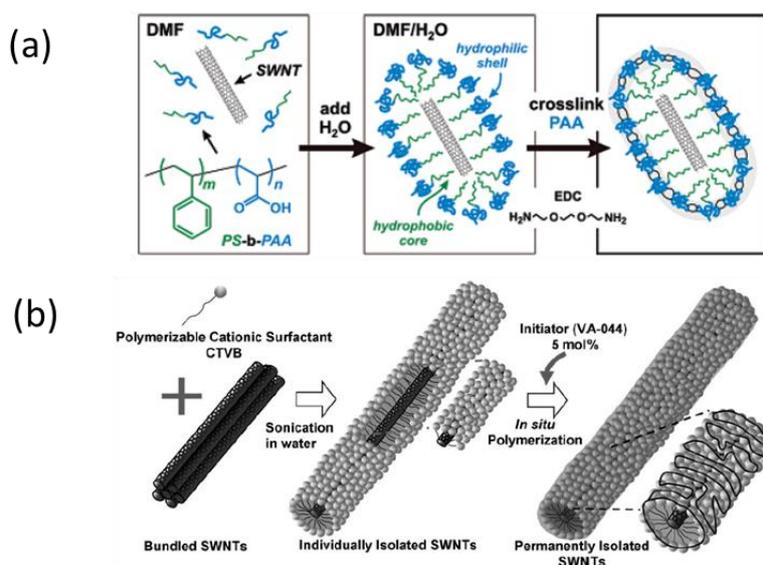


Figure 1-25 : schéma de formation de polymère PS-b-PAA en micelle autour des nanotubes de carbone ^[149]

La deuxième approche consiste à réaliser la polymérisation de monomères au sein des micelles. Le principe de cette méthode est basé sur l'ajout de molécules organiques pouvant interagir de façon non covalente avec les nanotubes de carbone préalablement dispersés dans un surfactant. La polymérisation des monomères à l'intérieur des micelles forme une « coquille » organique autour des nanotubes de carbone rendant l'assemblage obtenu stable et facile à manipuler. Contrairement à la fonctionnalisation covalente, les propriétés électroniques des nanotubes de carbone sont préservées. En 2013, Clavé et *a/* utilisent cette méthode pour former des assemblages composés de porphyrines et de nanotubes de carbone ^[152]. La Figure 1-26 décrit les étapes de cette méthode. Les porphyrines portent des groupements fonctionnels,

tels que des thiols, ayant pour but de les lier entre elles par des ponts disulfure au sein des micelles.

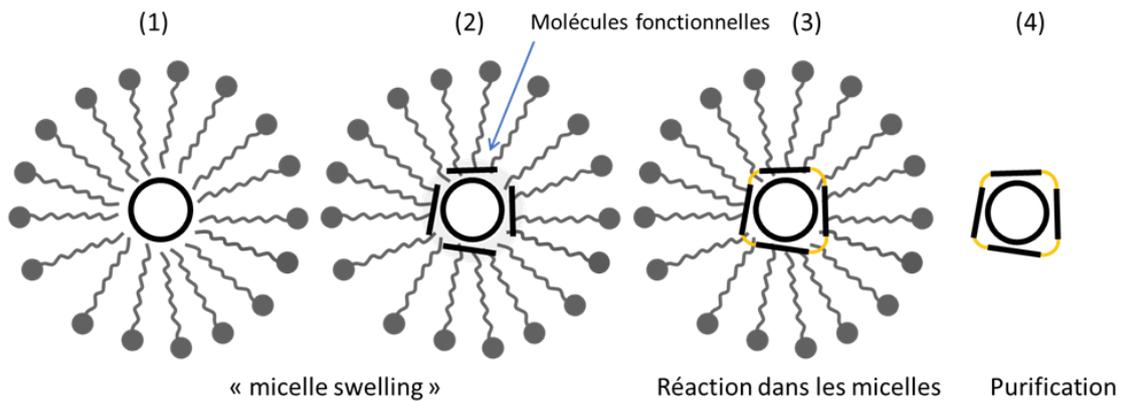


Figure 1-26 : représentation schématique de la fonctionnalisation : (1) dispersion des nanotubes en surfactant, (2) ajout des porphyrines dans un solvant, (3) après évaporation du solvant, les porphyrines sont liées entre elles et forment une coquille autour des nanotubes, (4) les nanotubes formés sont purifiés par filtration et récupérés.

Avec pour objectif la formation d'une « coquille » plus stable, le groupe de Nakashima propose l'utilisation de polymères réticulés dans les micelles^[153] (Figure 1-27). En effet, par l'intermédiaire d'une polymérisation radicalaire, le poly(N-isopropylacrylamide) forme une couche rigide et d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre autour des nanotubes de carbone. Les résultats issus des caractérisations confirment une meilleure stabilité par rapport aux « coquilles » de polymères non réticulés.

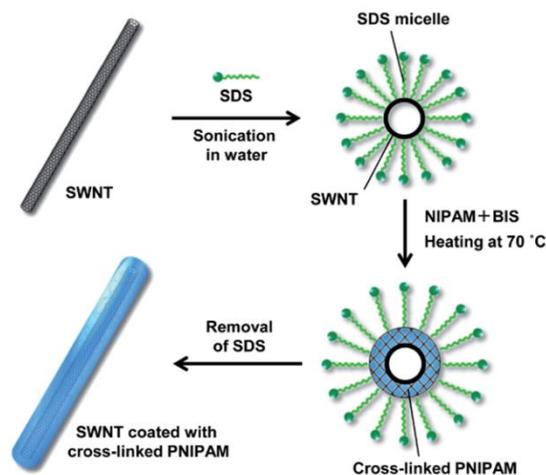


Figure 1-27 : illustration schématique de la formation de couche composée de polymères réticulés autour des nanotubes de carbone

En s'inspirant de cette étude, Orcin-Chaix et al réalisent un assemblage composé d'une double coquille se formant en deux étapes (Figure 1-28)^[154]. D'abord, du polystyrène est incorporé

dans une dispersion de nanotubes de carbone pour former une première couche de polymère par π -stacking, puis une polymérisation radicalaire de styrène et de divinylbenzène est réalisée afin d'obtenir des polymères réticulés formant une deuxième couche plus stable. Après purification par filtration, les nanotubes sont aisément redispersés dans un solvant organique.

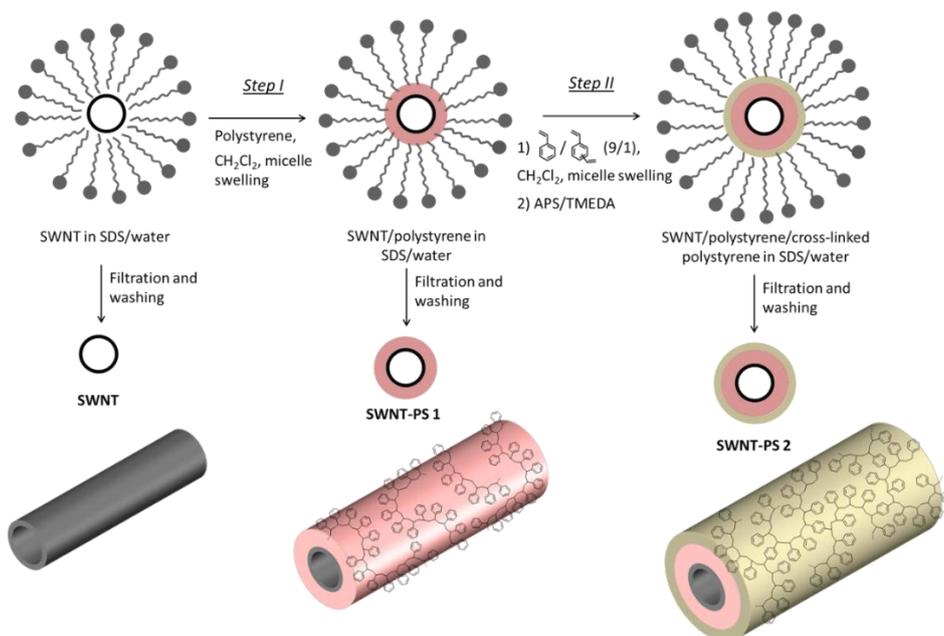


Figure 1-28 : représentation schématique de la formation de la double coquille de polymère autour des nanotubes de carbone^[154]

Les différentes méthodes de fonctionnalisation non covalentes des nanotubes mono-paroi décrites dans cette partie, permettent à la fois d'obtenir des nanotubes isolés ainsi que des assemblages robustes et facilement manipulables. Ces derniers peuvent être employés dans de nombreux domaines tels que l'(opto-)électronique, le stockage d'énergie, les capteurs, ainsi que les technologies à visées biologiques. S'agissant des nanotubes multi-parois, leur fonctionnalisation peut aboutir à la formation de nano-objets pour la catalyse de réactions électrochimiques, point focal des travaux de cette présente thèse. La prochaine partie est ainsi dédiée à la description des assemblages pouvant être utilisés pour l'électrocatalyse.

1.4. L'utilisation des nanotubes de carbone et des macrocycles pour l'électrocatalyse

1.4.1. Contexte énergétique et piles à combustible

La raréfaction des ressources fossiles, qui sont majoritairement exploitées aujourd'hui, conjointe à la volonté de diminuer la pollution, conséquence directe de l'utilisation abondante

d'énergies fossiles non-renouvelables, entraînent un changement inévitable des besoins énergétiques. Dans ce contexte, l'un des enjeux scientifiques majeurs de notre époque est d'identifier de nouveaux vecteurs non-polluants. Les énergies renouvelables proviennent de nombreuses sources, mais ces dernières sont très éparses et intermittentes, ce qui limite leur potentiel de développement et d'utilisation. A ce jour, les piles à combustibles sont l'une des pistes d'avenir, pressenties pour pallier la crise énergétique et les problèmes de pollution environnementale qui y sont liés.

Une pile à combustible est un dispositif permettant la conversion de l'énergie chimique d'une réaction en chaleur, en énergie électrique et sans production d'éléments polluants. Elle est constituée d'une solution électrolytique et de deux électrodes, cathode et anode. A ce jour, il existe de nombreuses technologies de piles à combustibles qui se différencient par leur électrolyte, leur température de fonctionnement et le type de combustible utilisé^[155]. Le Tableau 1-1 regroupe les piles à combustibles ainsi que leurs principales caractéristiques.

Pile à Combustible	Electrolyte	Ion transféré	Température (°C)	Combustible	Puissance	Rendement électrique
SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)	Zircone stabilisé (ZrO ₂) et Yttrium (Y ₂ O ₃)	O ²⁻	800 à 1000	CO, H ₂ , CH ₄	1kW à 2MW	45% (85% avec réutilisation de la chaleur)
MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ fondue dans une matrice de LiAlO ₂	CO ₃ ²⁻	600 à 650	CO, H ₂	100kW à 3MW	50% (85% avec réutilisation de la chaleur)
PAFC (phosphoric Acid Fuel Cell)	Acide phosphorique (H ₃ PO ₄)	H ⁺	180 à 220	H ₂	50kW à 110 MW	40% (85% avec réutilisation de la chaleur)
DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)	Membrane en polymère (Nafion)	H ⁺	20 à 120	MeOH	1 à 5kW	25%
PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	Membran een polymère (Nafion)	H ⁺	70 à 90	H ₂	1 à 250kW	60% (transport) 35% (stationnaire)
AFC (Alkaline Fuel Cell)	Solution aqueuse KOH/NaOH	OH ⁻	70 à 250	H ₂	5 à 150kW	60%

Tableau 1-1 : tableau récapitulatif des caractéristiques des différentes piles à combustible

Les dispositifs présentés se répartissent en deux groupes : à haute et à basse température. Les piles à carbonate fondu (MCFC) et à oxyde solide (SOFC) font partie du premier groupe et sont notamment utilisées dans les applications stationnaires (centrale à cogénération). Les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC), au méthanol (DMFC), à acide phosphorique

(PAFC), ainsi que les piles alcalines (AFC) fonctionnent quant à elles à basse température et sont plutôt utilisées dans les applications portables (transport et électronique portable).

Le présent projet de thèse se concentre sur la pile à combustible à membrane d'échange de protons, dont la description plus détaillée sera réalisée dans la partie suivante.

1.4.2. Principe de la pile à combustible à membrane d'échange de protons

Le fonctionnement de la pile à combustible à membrane d'échange de protons est basé sur l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode (Figure 1-29). L'hydrogène stocké dans la pile est injecté au niveau de l'anode, puis s'oxyde et forme des protons et des électrons selon l'équation (1). La solution électrolytique composée de Nafion, permet l'acheminement des protons à la cathode. Le dioxygène, provenant de l'air ambiant, est injecté à la cathode en réagissant avec les protons et les électrons pour produire de l'eau selon l'équation (2).

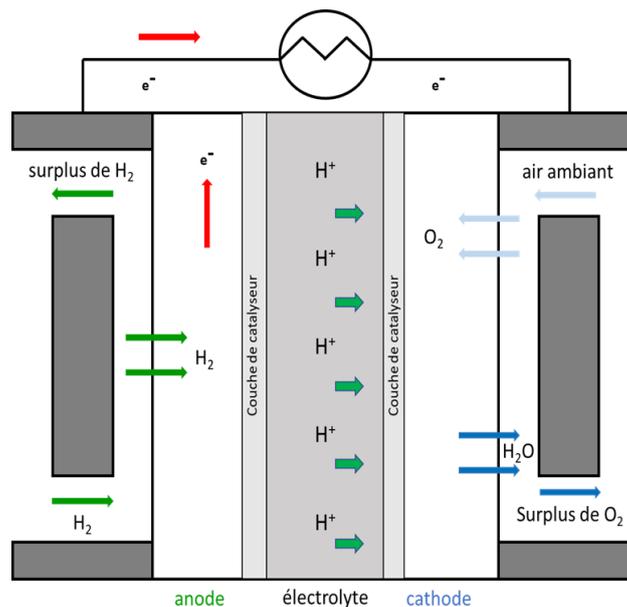
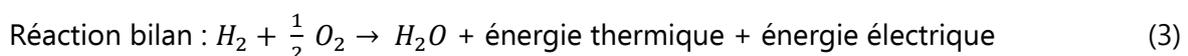
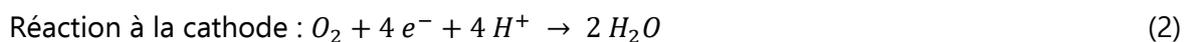


Figure 1-29 : schéma représentatif de la pile à combustible à membrane d'échange de protons



L'efficacité d'une pile à combustible est déterminée par la tension délivrée par celle-ci. La surtension des réactions aux électrodes influe directement sur ce paramètre et doit dès lors être minimisée afin de permettre une tension maximale. Dans le cas de l'oxydation du dihydrogène à l'anode, l'utilisation d'un catalyseur suffit. En revanche, la réduction du dioxygène est plus difficile du fait de la grande énergie d'activation de la liaison O-O (498 kJ/mol), ce qui implique une cinétique lente et par conséquent une diminution de la performance de la pile. Par ailleurs, cette réaction, engageant plusieurs électrons, est particulièrement importante au sein de la pile à combustible. Pour que le système soit efficace, il est en effet nécessaire de contrôler le nombre d'électrons échangés. En fonction du milieu réactionnel, la réduction peut se faire selon deux mécanismes :

- une réduction impliquant 4 électrons :

En milieu basique : $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4 OH^-$

En milieu acide : $O_2 + 4 H^+ + 4e^- \rightarrow 2 H_2O$

- une réduction impliquant 2 électrons

En milieu basique : $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$

En milieu acide : $O_2 + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 formé durant le mécanisme à 2 électrons est indésirable puisqu'il provoque la dégradation du site catalytique, tandis que le processus à 4 électrons, par lequel de l'eau est produite, permet d'obtenir les capacités maximales du site catalytique. À l'aune de ces paramètres, il apparaît clairement que la réaction de réduction du dioxygène est la réaction limitante. L'identification de matériaux permettant de catalyser la réaction par l'intermédiaire d'un mécanisme à 4 électrons forme dès lors l'un des enjeux majeurs pour la technologie de PEMFC.

1.4.3. Matériaux catalytiques pour la réaction de réduction du dioxygène

1.4.3.1. Le platine

A ce jour, les nanoparticules de platine supportées par du noir de carbone forment le matériau le plus efficace pour catalyser la réaction de réduction du dioxygène. Le mécanisme réactionnel n'est pas encore totalement admis et est toujours sujet à débat, certains suggérant que le

platine catalyse la réaction via un mécanisme direct, avec une faible production de peroxyde d'hydrogène^[156]. Dans leur études, Antoine et Durand détectent une faible quantité de H₂O₂ pour des nanoparticules de platine supportées par du noir de carbone et admettent ainsi un mécanisme direct à 4 électrons. D'autres études avancent, quant à elles, que la taille des particules de platine influe sur la formation de peroxyde d'hydrogène, dont la quantité est alors non négligeable. Ces études mettent par ailleurs en concurrence les mécanismes à 2 et 4 électrons. Outre le mécanisme réactionnel mis en jeu, d'autres paramètres peuvent également avoir une influence sur l'activité catalytique du platine. En effet, le platine étant un système cristallin de structure cubique à faces centrées, plusieurs orientations sont possibles : (111), (100) et (110). Tanaka et al/établissent que l'activité du platine vis-à-vis de l'ORR est supérieure en fonction de sa séquence d'orientation (110)>(100)>(111). De plus, Mukerjee et al/suggèrent que les nanoparticules de platine ont une activité catalytique maximale pour des diamètres compris entre 3 et 4 nm^[157].

D'après les études du *United States Department of Energy* (DOE) en 2007, 56% du prix des piles est influencé par celui du platine. Par ailleurs, les réserves mondiales de platine étant très limitées (environ 69000 tonnes en 2018), la réduction de la quantité de métal au sein de la pile à combustible devient alors un enjeu majeur et de nombreux chercheurs y ont consacré leurs études. La réduction peut se faire par plusieurs moyens, notamment en réduisant la charge de platine ou en utilisant des alliages métalliques (avec ou sans platine). Une autre alternative, qui consiste à recourir à des catalyseurs sans métaux nobles, sera présentée dans la partie suivante.

1.4.3.2. Matériaux catalytiques sans métaux nobles

La rareté et le coût du platine encouragent le développement de catalyseurs sans métaux nobles et inspirés de notre environnement. En effet, dans la nature certaines enzymes catalysent la réaction de réduction de l'oxygène. La Figure 1-30 représente la cytochrome C oxydase, une enzyme à cofacteur de la chaîne respiratoire^[158]. Elle est constituée de deux hèmes (cytochrome a et a₃) et de deux centres de cuivre (Cu_a et Cu_b). C'est au sein du centre bi-nucléaire, formé par le cytochrome a₃ et le Cu_b, qu'a lieu la réduction de l'oxygène par l'intermédiaire d'un mécanisme à quatre électrons, sans production d'éléments toxiques ou corrosifs, tels que le peroxyde d'hydrogène. L'hème, site actif de l'enzyme, est un macrocycle contenant un ion fer, également appelé porphyrine.

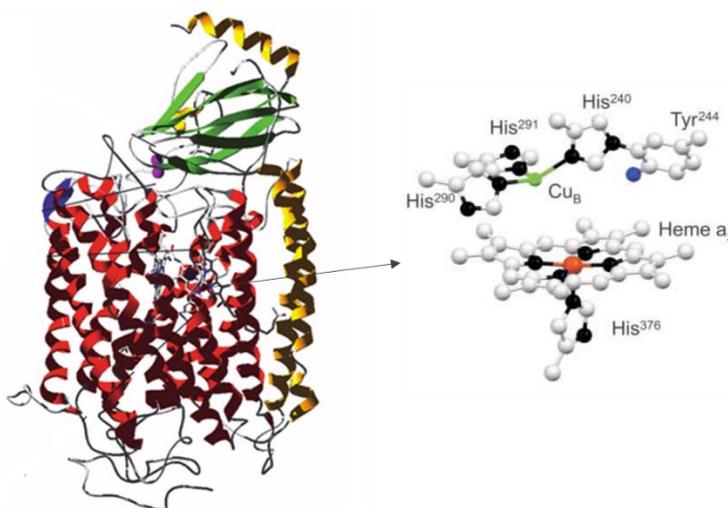


Figure 1-30 : représentation schématique de l'enzyme cytochrome c oxydase et de son site actif

Dans la partie suivante, des macrocycles de types MN_4 tels que des porphyrines et des phthalocyanines seront présentés, puis leur utilisation en tant que catalyseur pour la réaction de réduction du dioxygène sera décrite.

1.4.3.2.1. Généralités des porphyrines

Les porphyrines sont des molécules organiques de type colorant ayant un rôle important au sein de nombreux systèmes biologiques. Les premières découvertes proviennent des études réalisées par Caventou et Pelletier sur l'origine du pigment vert des feuilles. La chlorophylle, élément central dans le processus de photosynthèse, est une molécule dont le cœur est composé d'un noyau porphyrinique, appelé chlorine, contenant un cation Mg^{2+} et d'une chaîne hydrocarbonée (Figure 1-31a). La chlorine est responsable de la couleur verte des feuilles et, selon les types de végétaux, présente une structure chimique différente. Depuis, les porphyrines suscitent un grand intérêt. En 1884, le chercheur Verdeil suggère que la couleur rouge du sang partage son origine avec la couleur verte des feuilles. L'hémoglobine contenue dans le sang est constituée de quatre éléments, dont chacun possède son propre site actif composé d'une porphyrine de fer (Figure 1-31b). Cette molécule est responsable du transport de l'oxygène dans les organismes humains et animaux. A ce jour, parmi les différents types d'hèmes ayant été découverts et recensés, l'hème b s'illustre par son abondance.

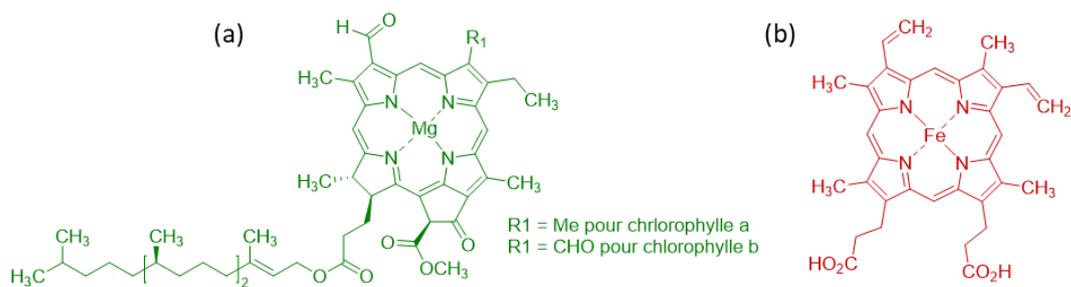


Figure 1-31 : (a) structure chimique des chlorophylles a et b ; (b) structure chimique de l'hémoglobine

1.4.3.2.2. Description et structure des porphyrines

Une porphyrine est un macrocycle constitué de 4 unités pyrroliques jointes par des ponts méthines. Leur nomenclature, présentée en figure 1-32, se fait en fonction des positions des substituants chimiques. On nomme les positions : *méso* pour les positions 5, 10, 15 et 20, *β-pyrroliques* pour les positions 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 et 18 et enfin *α-pyrroliques* pour les positions 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16 et 19^[159].

Les porphyrines sont des molécules planes composées de 22 électrons π, dont seulement 18 participent à son aromaticité (en gras sur la Figure 1-32). Par conséquent, les 4 électrons π ne participant pas au système aromatique (en rouge sur la Figure 1-32) possèdent une réactivité particulière vis-à-vis des composés électrophiles.

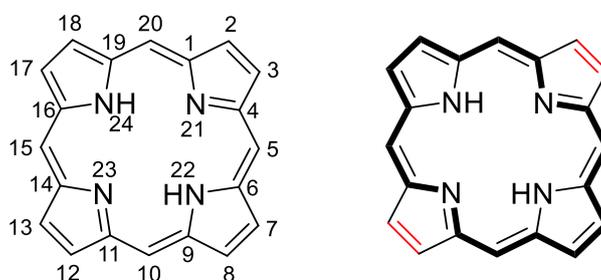


Figure 1-32 : numérotation et nomenclature des porphyrines et représentation du système aromatique à 18 électrons

Les porphyrines se composent d'une cavité centrale, formée par quatre atomes d'azote pouvant se complexer avec un grand nombre de métaux du tableau périodique. La réaction de complexation, appelé métallation, génère des composés pouvant adopter plusieurs géométries en fonction de la taille du métal et de son degré d'oxydation. Le métal peut également compléter sa coordination par réaction avec des ligands qui sont souvent labiles.

Les propriétés générales des porphyrines peuvent être modulées en fonction de plusieurs paramètres, dont ses substituants chimiques, les métaux et les ligands qu'elle possède.

1.4.3.2.3. Synthèse de porphyrines symétriques et asymétriques

Les porphyrines symétriques de type A4 sont les plus simples à synthétiser. La première synthèse de porphyrines symétriques *méso*-substituées est reportée par Rothmund en 1935^[160]. La méthode est fondée sur une condensation en quantité stœchiométrique du pyrrole et du benzaldéhyde en présence de pyridine (Figure 1-33). Un tube scellé, contenant l'ensemble des produits, est placé sous atmosphère inerte, puis chauffé à haute température pendant une durée comprise entre 24 et 48h afin de réaliser la synthèse : des *méso*-tétraphénylporphyrines sont formées avec un rendement de 5 à 10%. Les contraintes liées à cette méthode limitent le choix des produits de départ et, par conséquent, son développement potentiel.

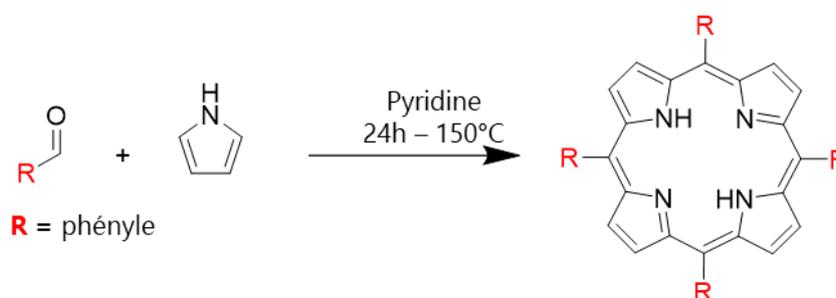


Figure 1-33 : schéma de synthèse de la première méthode développée par Rothmund

En 1964, Adler et Longo développent une nouvelle méthode moins contraignante, basée sur la condensation du pyrrole et du benzaldéhyde en présence d'acide propionique^[161]. La réaction se fait à l'air ambiant et à reflux pendant 30 minutes. Le porphyrinogène formé est oxydé en porphyrine par le dioxygène ambiant. Cette synthèse permet ainsi la formation de porphyrines *méso*-substituées par des phényles avec un rendement de 20%. De nos jours, cette méthode est largement utilisée car elle permet, d'une part, de faire varier les groupements aromatiques présents sur les positions *méso* par l'utilisation de différents aldéhydes et, d'autre part, d'obtenir des porphyrines à l'échelle du gramme.

Plus tard, Lindsey et al/ développent une nouvelle méthode permettant l'utilisation d'aldéhydes plus sensibles et avec un rendement pouvant atteindre jusqu'à 50%^[162]. La réaction utilisée dans cette méthode se fait à température ambiante, sous atmosphère inerte (N₂ ou Ar) et se compose de deux étapes : la première consiste à réaliser une polycondensation initiée par l'ajout d'un acide de Lewis (TFA ou BF₃OEt₂) pour former la porphyrinogène, la deuxième se base sur l'oxydation du produit formé en présence de 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-

benzoquinone (DDQ), ou de tétrachloro-1,4-benzoquinone (*p*-chloranile) pour former la porphyrine correspondante. La Figure 1-34 représente le schéma réactionnel des deux méthodes.

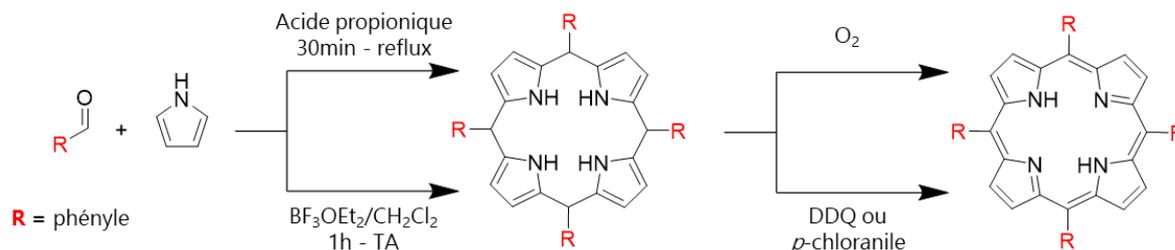


Figure 1-34 : schéma réactionnel des deux différentes méthodes de synthèses de porphyrine développées par Adler et Longo et Lindsey

Pour synthétiser des porphyrines asymétriques *méso*-substituées, c'est-à-dire des porphyrines comportant des groupements différents en position *méso*, le groupe de Little adapte le protocole d'Alder et Longo et développe la méthode «des aldéhydes mixtes»^[163]. Cependant, ce procédé conduit à la formation d'un mélange d'isomères et rend difficile la séparation des différentes porphyrines obtenues. Pour pallier ce problème, le groupe de Lindsey met au point des synthèses basées sur trois étapes : tout d'abord, la formation d'un dipyrrométhane en milieu acide, puis sa condensation avec un autre aldéhyde en présence de BF_3OEt_2 et, enfin, l'oxydation du porphyrinogène obtenu à l'aide de DDQ^[164].

1.4.3.2.4. Propriétés optiques des porphyrines

Les porphyrines sont des systèmes π -conjugués étendus et, par conséquent, absorbent fortement dans le domaine du visible. Leur spectre d'absorption, très caractéristique, est composé de deux régions. La bande de Soret, très intense, est située entre 390 et 450 nm et correspond à la transition électronique de l'état fondamental S_0 à l'état excité S_2 . Les bandes Q, quatre bandes moins intenses, sont situées entre 500 et 700 nm et correspondent à la transition électronique de l'état fondamental S_0 à l'état excité S_1 .

La présence de métal a une influence sur la symétrie moléculaire : une porphyrine base libre présente un spectre différent d'une porphyrine métallée, qui ne contient plus que deux bandes Q situées entre 650 et 720 nm (Figure 1-35). La substitution des porphyrines implique également des variations du spectre : l'intensité des bandes Q varie en fonction de la nature et de la position des substituants.

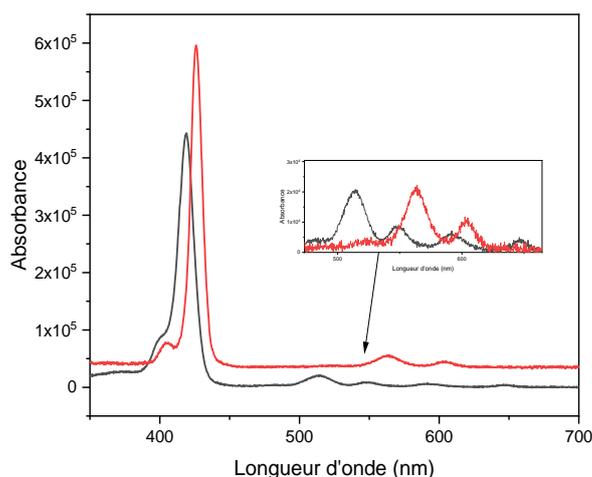


Figure 1-35 : spectre d'absorbance UV-Vis d'une tétraphénylène porphyrine libre (H_2TPP) en noir et d'une tétraphénylène porphyrine de magnésium ($MgTPP$) en rouge ^[165]

1.4.3.2.5. Généralités des phtalocyanines

En 1907, Braun et Tcherniac réalisent la synthèse du composé o-cyanobenzamide à partir de phtalamide et d'anhydride acétique^[166]. Lors de cette réaction se forme une impureté de couleur bleue, dont l'origine et la structure sont inconnues. Quelques années plus tard, plusieurs groupes réalisent la synthèse d'un composé bleu possédant des propriétés exceptionnelles de stabilité thermique et chimique^[167]. A cette époque, l'entreprise chimique *Imperial Chemical Industries* est désireuse de comprendre la structure de ce nouveau composé et décide de collaborer avec le chercheur Lindstead. Aboutissement de cette collaboration, plusieurs articles sont publiés dans le *Journal of the Chemical Society*, et décrivent la structure du composé en tant que phtalocyanine, ainsi que la synthèse de certains de ses dérivés métalliques^[168-170]. Linstead conçoit alors le nom de phtalocyanine par une combinaison de deux mots : le préfixe *phtalo* venant du mot grec *naphtha*, qui signifie huileux, et *cyanine* pour la couleur bleue du composé. Le potentiel des phtalocyanines en tant que pigments a été immédiatement évident pour l'entreprise, qui commence à commercialiser la phtalocyanine de cuivre(II) sous le nom de *Monastral Blue* en 1935 (Figure 1-36)^[168]. Aujourd'hui, plusieurs milliers de tonnes de phtalocyanines sont produites chaque année dans le monde entier pour répondre à la demande de colorants pour les encres et les peintures.



Figure 1-36 : représentation du Monastal blue : phtalocyanine de cuivre utilisée pour les colorants

1.4.3.2.6. Description et structure des phtalocyanines

Comme les porphyrines, les phtalocyanines sont des macrocycles plans dont 18 électrons π concourent à l'aromaticité^[171]. Leur structure comprend 4 groupements iso-indoles en position 1-3, liés par des ponts azotes. La délocalisation des électrons π confère aux phtalocyanines des propriétés physiques uniques. Par ailleurs, elles sont stables chimiquement et thermiquement et ont la possibilité d'incorporer au sein de leur cavité différents cations du tableau périodique. La structure des phtalocyanines rend possible le greffage de différents substituants. Leur nomenclature se fait en fonction de la position α ou β des substituants (Figure 1-37).

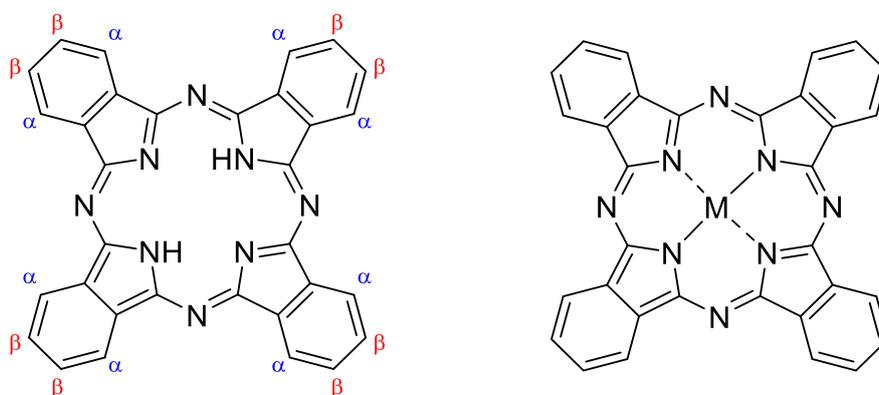


Figure 1-37 : nomenclature des phtalocyanines et le schéma de sa structure

1.4.3.2.7. Synthèse des phtalocyanines symétriques et asymétriques

A l'origine, les phtalocyanine sont obtenues à partir d'o-cyanobenzamide dans de l'éthanol à reflux^[166]. Depuis, plusieurs méthodes de synthèses ont été développées et feront ci-après l'objet d'une description s'agissant des voies les plus couramment utilisées.

La synthèse de phtalocyanines symétriques se fait par l'intermédiaire de cyclisation de précurseurs tels que des dibromobenzènes, des phtalonitriles, des anhydrides ou acides phtaliques ou bien des phtalimides. Pour tous ces composés, les conditions de réaction

requièrent un reflux et la présence de sel métallique ou de métal, bien que cette présence soit facultative s'agissant des phtalimides. Dans le cas des phtalonitriles, l'ajout de solvant tel que le diméthylaminoéthanol (DMAE) permet d'augmenter le rendement de la réaction. En laboratoire, l'utilisation des phtalonitriles est populaire dans les synthèses : elles permettent d'obtenir des phtalocyanines avec de bon rendements. Dans le milieu industriel, les anhydrides phtaliques sont les précurseurs les plus utilisés car peu coûteux. La Figure 1-38 représente les différents précurseurs utilisés pour obtenir les phtalocyanines métallées.

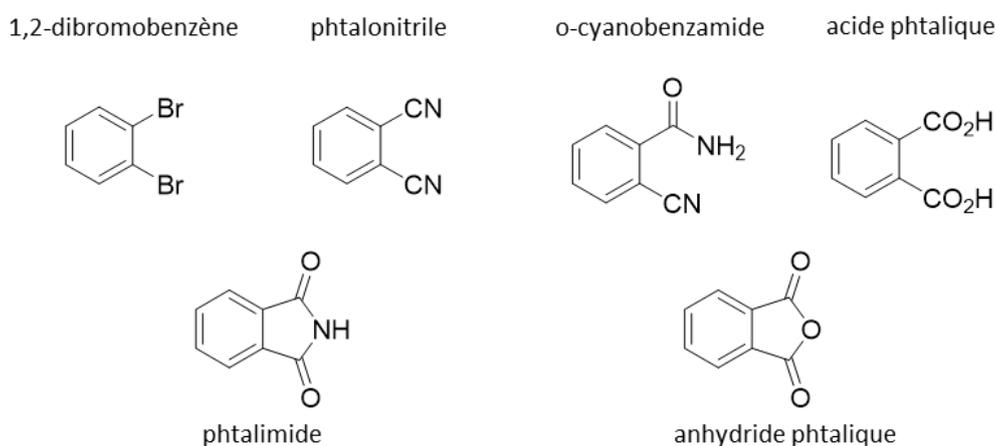


Figure 1-38 : représentation des différents précurseurs utilisés pour l'obtention de phtalocyanines métallées

Les phtalocyanines symétriques non métallées peuvent être préparées en utilisant la méthode de Linstead, à partir de phtalonitriles à reflux en présence d'alkoxyde de sodium, ou de lithium^[172]. La phtalocyanine libre est obtenue par ajout d'une solution diluée acide. Tomoda et *a/*développent une méthode en utilisant les phtalonitriles en présence de bases fortes, telles que du 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) ou du 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène (DBN)^[173]. La synthèse permet d'obtenir des phtalocyanines avec un rendement allant jusqu'à 70%, démontrant ainsi que les bases fortes favorisent la formation de phtalocyanines, au contraire des bases faibles.

S'agissant des phtalocyanines asymétriques, la méthode de synthèse la plus utilisée est la condensation de différents phtalonitriles, diiminoisindoles, ou leurs dérivés respectifs, qui conduit à l'obtention d'un mélange de différents composés. L'isolation et la purification des produits désirés est souvent difficile, de nouvelles méthodes de synthèse se sont alors développées. Leznoff et *a/*mettent au point une synthèse sur support solide utilisant une résine phtalimide : les phtalocyanine sont obtenues avec un rendement de 24%^[174]. La synthèse sur

support solide est prometteuse, d'autres méthodes basées sur ce principe se sont développées : elles permettent une synthèse rapide et facile de phtalocyanines asymétriques qui requiert peu d'étapes de purification^[175].

1.4.3.2.8. Propriétés optiques des phtalocyanines

Comme les porphyrines, le spectre d'absorption des phtalocyanines est très caractéristique : la bande de Soret se situe vers 350 nm et les bandes Q vers 700 nm. Contrairement aux porphyrine, les bande Q sont plus intenses car le système π conjugué est plus étendu. Le spectre des phtalocyanines bases libres contient deux bandes Q contrairement aux phtalocyanines métallées qui n'en contient qu'une seule (Figure 1-39). Par ailleurs, l'intensité de ces bandes varie en fonction de la position des substituants.

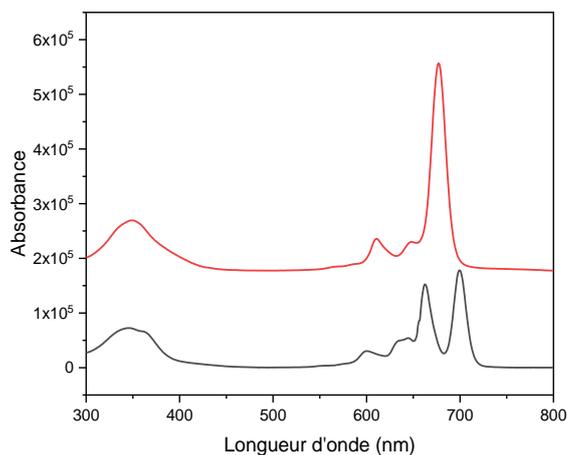


Figure 1-39 : spectre d'absorption de la tétra tert-butyle phtalocyanine libre ($H_2Pc(tBu)$) en noir et de la tétra tert-butyle phtalocyanine de zinc ($ZnPc(tBu)$) en rouge^[165]

1.4.3.3. Utilisation des porphyrines et des phtalocyanines pour l'ORR

De nombreuses études se sont focalisées sur le développement de catalyseurs bio-inspirés à base de porphyrines et de phtalocyanines, dans lesquelles le métal joue un rôle important dans le mécanisme de réduction^[176,177]. Pour certains groupes, les macrocycles à base de fer ont une importante activité catalytique et réduisent par ailleurs le dioxygène en eau, par l'intermédiaire d'un mécanisme à 4 électrons^[138,176,178]. En 1994, le groupe de Collman développe le premier modèle inspiré de la cytochrome *c* oxydase^[179]. Ce modèle, appelé *triazacyclononane capped porphyrin* est constitué d'une porphyrine de fer et d'un « chapeau » triazacyclononane (TACN), prévu pour accueillir un ion cuivreux (Cu^+) (Figure 1-40a). Les deux sites sont reliés par des

liaisons amides flexibles maintenant la distance entre le fer et le cuivre. Les recherches de Collman permettent par ailleurs de prouver que ce modèle réduit le dioxygène par un mécanisme à quatre électrons.

D'autres recherches ont été conduites dans le prolongement de ce modèle. C'est notamment le cas de l'étude menée par le groupe de Boitrel, portant sur une porphyrine dont le site de complexation du cuivre est un tripode tris(2-aminoéthyl)-amine (Figure 1-40b)^[180]. La porphyrine, avec un seul atome de fer, est capable de catalyser la réduction du dioxygène par quatre électrons. Par conséquent, la présence de cuivre dans les modèles mimant la cytochrome C oxydase n'apparaît pas être un prérequis pour une réduction à quatre électrons.

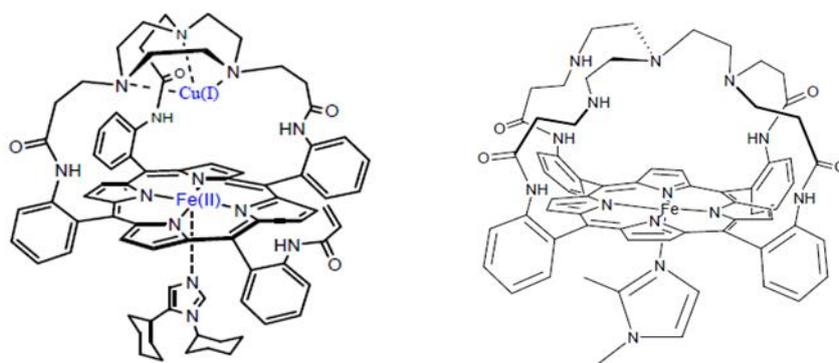


Figure 1-40 : modèles de porphyrines bio-inspirées de Collman (a) et de Boitrel (b)

Dans le cadre d'autres recherches portant sur l'influence du métal au sein de la porphyrine, des métaux, autre que le fer, ont également été étudiés. Il en ressort que le remplissage des orbitales d des métaux influe sur la coordination de l'oxygène^[181]. En effet, les orbitales d_{xz} et d_{xy} sont intégralement remplies pour les métaux tels que le fer (II), le cobalt (II), le nickel (II) et le cuivre (II). Cependant, pour le fer (II) et le cobalt (II), l'orbitale d_z^2 est vide ou à semi remplie ; ces éléments peuvent accepter les électrons de l'oxygène, améliorant sa coordination. Cette relation explique une meilleure activité catalytique pour le fer et le cobalt, contrairement au nickel et au cuivre. Cependant, en milieu acide, les complexes à base de fer ne sont pas stables et un processus démetalation est observable^[182].

En 1964, Jasinski a démontré les propriétés catalytiques de phtalocyanines de cobalt^[183]. Bien que plus stables que les macrocycles de fer en milieu acide, leur réduction se réalise par l'intermédiaire d'un mécanisme à 2 électrons entraînant la formation de peroxyde d'hydrogène, dont la présence dégrade le support et diminue les performances de la pile^[183,185]. Dans le but

de trouver une solution à cet état, la synthèse de macrocycles à base de cobalt est devenue centrale. Certains groupes démontrent que des bis-porphyrines co-faciale de cobalt (appelées « *Pacman* ») sont capables de réduire le dioxygène directement par 4 électrons (Figure 1-41a)^[186,187]. Cependant, la synthèse complexe de ces catalyseurs n'a permis leur étude que dans un cadre d'expériences électrochimiques fondamentales, aucune application industrielle n'est envisageable.

Plus tard, Olaya et *al* étudient des assemblages électrostatiques de porphyrines de cobalt disposées face à face (Figure 1-41b)^[188]. Ces systèmes réalisent l'ORR par un mécanisme à 4 électrons. Une conception de structure co-faciale bien définie n'est donc pas obligatoire, la superposition de porphyrines de cobalt suffit, seule, à obtenir une réduction à 4 électrons. La communauté scientifique s'est, de fait, consacrée au développement de systèmes électrocatalytiques à base de porphyrines et de phtalocyanines, mais également de dérivés porphyriniques tels que des corroles.

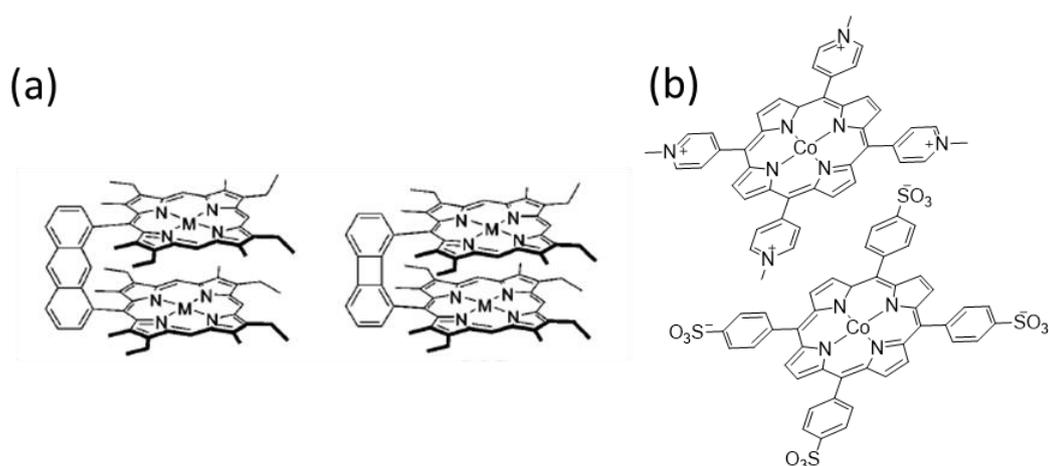


Figure 1-41 : (a) structure co-faciale de type « Pacman »^[186]; (b) porphyrine de cobalt servant de base pour des assemblages électrostatiques en face à face^[188]

De nos jours, la recherche et le développement de nouveaux matériaux sans métaux nobles se poursuit. De nombreuses revues dans la littérature scientifique proposent une description détaillée de ces matériaux, ainsi que leur utilisation et tant que catalyseur dans la réaction de réduction du dioxygène^[189,190].

De tels macrocycles possèdent généralement une faible conductivité électrique, leur utilisation directe au sein d'une pile à combustible ne peut donc être envisagée. Tout comme les nanoparticules de platine, les complexes de type MN₄ doivent être supportés par un matériau

conducteur. La partie suivante est dédiée à l'utilisation de supports conducteurs à base de matériaux carbonés dont, plus spécifiquement, les nanotubes de carbone.

1.4.4. Support conducteur pour l'ORR à la cathode

1.4.4.1. *Matériaux carbonés en tant que support conducteur*

A ce jour, le noir de carbone est le support conducteur employé dans les piles à combustibles. Sa structure turbostratique, avec une grande surface spécifique, permet d'assurer la conductivité nécessaire dans la pile. De plus, le noir de carbone est stable thermodynamiquement à température ambiante et à pression atmosphérique. En conséquence, ses propriétés peuvent être contrôlées lors de sa synthèse. Bien que le recours au noir de carbone optimise le fonctionnement de la pile, des phénomènes de vieillissement dégradent les performances de cette dernière et soulèvent des questions quant à la durabilité du matériau.

D'autres types de matériaux carbonés ont été étudiés en réponse et, depuis quelques années, une grande attention est portée aux nanostructures en tant que supports conducteurs. En effet, elles permettent un transfert d'électrons plus rapide ainsi qu'une activité électrocatalytique plus importante. Les chercheurs Sharma et Pollet proposent une revue des différents supports tels que le carbone mésoporeux, les nanotubes de carbone, les nanodiamants, les nanofibres de carbone et le graphène^[191]. Le présent projet de thèse se concentrant sur les nanotubes de carbone ainsi que sur les métallo-macrocycles, une étude plus détaillée sur leur utilisation en tant que support est décrite dans la prochaine partie.

1.4.4.2. *L'utilisation de nanotubes de carbone en tant que support conducteur*

Les nombreuses propriétés des nanotubes de carbone présentées dans la partie II.1 en font un support conducteur idéal pour les piles à combustibles. Les macrocycles de type MN_4 peuvent s'adsorber facilement à la surface des nanotubes de carbone, tout en préservant les propriétés électroniques de ces derniers.

Un axe de recherche majeur au sein du Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSEN), où le présent projet de thèse s'est déroulé, est l'utilisation de nanomatériaux pour l'électrocatalyse. En 2011, le laboratoire étudie l'activité électrocatalytique de macrocycles de fer et de cobalt supportés par différents types de nanotubes de carbone

pour la réduction du dioxygène^[138]. L'immobilisation des molécules est réalisée par des interactions π -stacking non covalentes, en milieu basique et acide (Figure 1-42a). Les macrocycles métalliques supportés par des nanotubes de carbone ont une relativement bonne activité catalytique. Par ailleurs, les nanotubes multi-parois préalablement oxydés s'avèrent plus efficaces par rapport aux mono-paroi ou double-parois. Les chercheurs concluent ainsi sur le rôle prépondérant des nanotubes au niveau du transfert d'électrons vers le site catalytique.

Dans la même optique, Sonkar et al étudient les propriétés electrocatalytiques de porphyrines de cobalt immobilisées sur des MWNT (Figure 1-42b)^[192]. Les résultats issus de l'étude indiquent également une meilleure performance des assemblages pour la réduction sélective de dioxygène en eau.

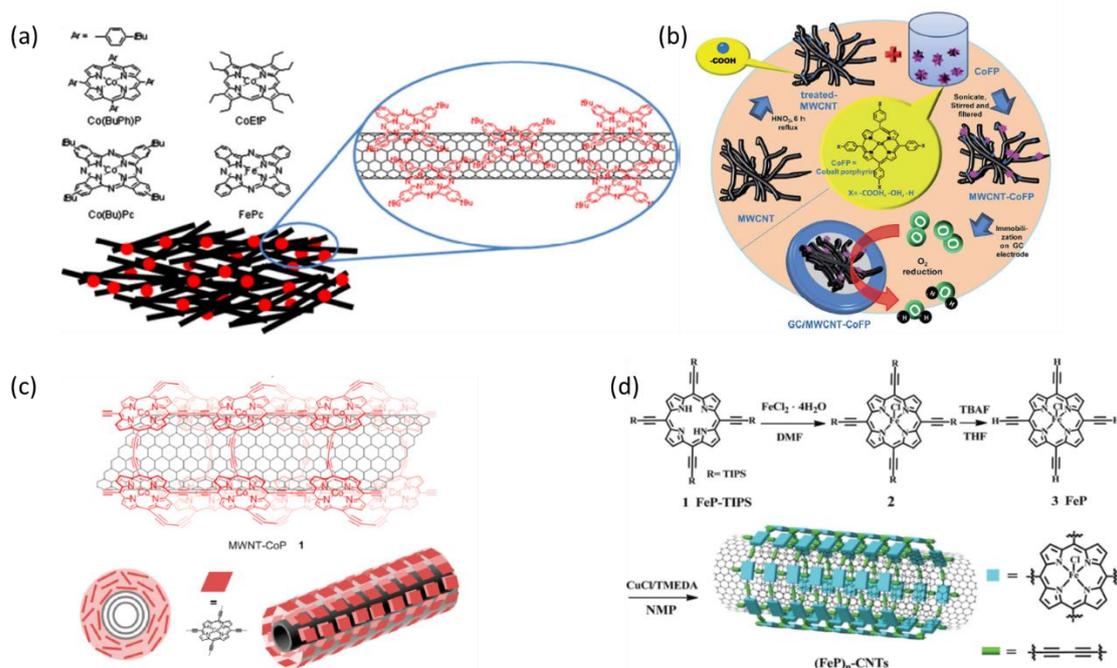


Figure 1-42 : a) et b) assemblages de porphyrines immobilisées à la surface des nanotubes de carbone, c) et d) assemblages de porphyrines polymérisées autour des nanotubes de carbone

Bien qu'au fil des études de nouveaux catalyseurs ont été graduellement développés, leurs propriétés catalytiques sont, quant à elles, systématiquement améliorées en présence de nanotubes de carbone. L'environnement du catalyseur peut également avoir une influence sur la sélectivité de la réaction de réduction, tel que reporté par le groupe de Rigsby : le catalyseur se comporte comme s'il avait changé de structure en fonction du milieu l'environnant^[193].

Afin d'améliorer les performances catalytiques des assemblages, le LICSEN s'inspire de méthodes utilisées par d'autres groupes^[194-196] et développe une nouvelle approche de fonctionnalisation, basée sur la formation d'un réseau covalent de porphyrines de cobalt autour des nanotubes de carbone^[143] (Figure 1-42c). Cette méthode confère une rigidité à l'assemblage, et améliore la synergie entre les macrocycles et les nanotubes de carbone. Elle permet ainsi d'obtenir de meilleures performances pour la catalyse de la réduction du dioxygène, en comparaison avec les mêmes macrocycles simplement adsorbés à la surface des nanotubes. Le groupe de Pingwu, étudiant les mêmes types d'assemblages, parvient à la même conclusion (Figure 1-42d) : les catalyseurs obtenus sont performants et réduisent sélectivement le dioxygène en eau^[197,198].

1.4.4.3. Bilan

La formation d'assemblages, composés de nanotubes de carbone et de macrocycles métalliques, rend possible la substitution du platine dans les piles à combustibles par des matériaux peu chers et performants. Ce constat de fait explique à lui seul l'actualité de ce sujet, comme illustré, à titre d'exemple par une revue récente publiée par Zhao et al^[199].

Le recours aux nanotubes de carbone et macrocycles bio-inspirés pour la réduction du dioxygène est un sujet actuel et innovant. Les travaux issus de la littérature ainsi que ceux, plus spécifiquement, du LICSEN ouvrent des perspectives positives méritant d'être approfondies. L'opportunité de ce sujet de recherche semble donc évidente.

1.5. Objectif du projet de thèse

Ce projet de thèse se décompose en deux parties :

La première est consacrée à la fonctionnalisation non covalente de nanotubes de carbone multi-parois, par différents métallo-macrocycles, ainsi qu'à l'étude des propriétés électrocatalytiques des assemblages obtenus pour la réaction de réduction du dioxygène.

Dans un premier temps, des porphyrines de fer synthétisées par l'équipe du Dr. Bernard Boitrel, ainsi que par l'équipe du Dr. Jean Weiss, vont être utilisées. Le but étant de former des matériaux hybrides, combinant à la fois les propriétés biomimétiques des porphyrines, ainsi que celles des nanotubes de carbone agissant en tant que support conducteur capable d'acheminer les électrons pour la réaction de réduction du dioxygène. Deux différentes méthodes de fonctionnalisation non covalente seront employées : la première est basée sur une physisorption des porphyrines à la surface des nanotubes et la deuxième sur la formation d'un réseau covalent obtenu par polymérisation des porphyrines adsorbées sur les nanotubes.

Des macrocycles de cobalt seront ensuite à l'étude. A cette occasion, des porphyrines et des phtalocyanines de cobalt seront synthétisées au sein LICSEN, puis des corroles de cobalt par l'équipe du Dr. Gabriel Canard. Grâce aux fonctions alcynes portées par les macrocycles, leur polymérisation sera possible et, par conséquent, la formation d'un réseau covalent autour des nanotubes de carbone le sera également.

Les différents assemblages formés seront caractérisés par plusieurs types de spectroscopies et leur morphologie sera étudiée par microscopie. Leur activité catalytique pour la réaction de réduction du dioxygène sera analysée par une méthode d'analyse électrochimique : l'électrode à disque et anneau tournante.

La deuxième partie est quant à elle dédiée à la fonctionnalisation des nanotubes de carbone mono-paroi pour leur utilisation en opto-électronique dans des milieux aqueux. La modification de l'environnement physico-chimique des nanotubes de carbone influe sur leurs propriétés : une fonctionnalisation non covalente par des copolymères à blocs amphiphiles permettrait, d'une part, de préserver leurs propriétés et, d'autre part, d'augmenter leur solubilité en milieux aqueux et biocompatibles.

1.6. Bibliographie

- [1] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorfjun., *Nature* **1955**, 176, 51.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.
- [3] M. N. Chaur, F. Melin, A. L. Ortiz, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7514.
- [4] D. M. Guldi, B. M. Illescas, C. M. Atienza, M. Wielopolski, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1587.
- [5] M. Monthieux, V. L. Kuznetsov, *Carbon* **2006**, 44, 1621.
- [6] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.
- [7] H. Shioyama, *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, 20, 499.
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666.
- [9] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5, 574.
- [10] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183.
- [11] W. Andreoni, *The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials*, Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures; Springer Netherlands: Dordrecht, 2000; Vol. 23.
- [12] D. Shi, Z. Guo, N. Bedford, In *Nanomaterials and Devices*, Micro and Nano Technologies; William Andrew Publishing: Oxford, 2015; pp. 49–82.
- [13] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Synth. Met.* **1999**, 103, 2555.
- [14] M. J. O'Connell, *Science* **2002**, 297, 593.
- [15] S. M. Bachilo, *Science* **2002**, 298, 2361.
- [16] P. Cherukuri, S. M. Bachilo, S. H. Litovsky, R. B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15638.
- [17] J. P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 1297.
- [18] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 14013.
- [19] M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 5552.
- [20] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 2089.
- [21] R. H. Baughman, *Science* **1999**, 284, 1340.
- [22] S. S. Wong, J. D. Harper, P. T. Lansbury, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 603.
- [23] S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 4613.
- [24] J. Che, T. Çagin, W. A. Goddard, *Nanotechnology* **2000**, 11, 65.
- [25] J. P. Small, L. Shi, P. Kim, *Solid State Commun.* **2003**, 127, 181.
- [26] M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, T. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 065502.
- [27] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, 363, 605.

- [28] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* **1997**, *388*, 756.
- [29] I. W. Chiang, B. E. Brinson, A. Y. Huang, P. A. Willis, M. J. Bronikowski, J. L. Margrave, R. E. Smalley, R. H. Hauge, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8297.
- [30] M. Ishigami, J. Cumings, A. Zettl, S. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 457.
- [31] N. Arora, N. N. Sharma, *Diam. Relat. Mater.* **2014**, *50*, 135.
- [32] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* **1996**, *273*, 483.
- [33] A. Venkataraman, E. V. Amadi, Y. Chen, C. Papadopoulos, *Nanoscale Res. Lett.* **2019**, *14*, 220.
- [34] C. Vallés, M. Pérez-Mendoza, M. T. Martínez, W. K. Maser, A. M. Benito, *Diam. Relat. Mater.* **2007**, *16*, 1087.
- [35] E. Flahaut, R. Bacsá, A. Peigney, C. Laurent, *Chem. Commun.* **2003**, 1442.
- [36] J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate, H. Dai, *Nature* **1998**, *395*, 878.
- [37] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 471.
- [38] Y. Wang, F. Wei, G. Luo, H. Yu, G. Gu, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 568.
- [39] Y.-L. Li, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, J. Geng, B. Johnson, A. H. Windle, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 98.
- [40] R. Philippe, A. Morançais, M. Corrias, B. Caussat, Y. Kihn, P. Kalck, D. Plee, P. Gaillard, D. Bernard, P. Serp, *Chem. Vap. Depos.* **2007**, *13*, 447.
- [41] J.-F. Colomer, P. Piedigrosso, I. Willems, C. Journet, P. Bernier, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J. B. Nagy, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **1998**, *94*, 3753.
- [42] Y.-Q. Xu, H. Peng, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 163.
- [43] J.-M. Moon, K. H. An, Y. H. Lee, Y. S. Park, D. J. Bae, G.-S. Park, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5677.
- [44] J. L. Zimmerman, R. K. Bradley, C. B. Huffman, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1361.
- [45] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **1998**, *280*, 1253.
- [46] A. C. Dillon, T. Gennett, K. M. Jones, J. L. Alleman, P. A. Parilla, M. J. Heben, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1354.
- [47] I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, R. H. Hauge, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1157.
- [48] H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 275.
- [49] Y. Wang, R. H. Hauge, H. Shan, R. E. Smalley, Purification of carbon nanotubes based on the chemistry of fenton's reagent **2006**.
- [50] J.-M. Bonard, T. Stora, J.-P. Salvetat, F. Maier, T. Stöckli, C. Duschl, L. Forró, W. A. de Heer, A. Châtelain, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 827.
- [51] S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, P. C. Eklund, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8839.

- [52] K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 429.
- [53] G. S. Duesberg, M. Burghard, J. Muster, G. Philipp, *Chem. Commun.* **1998**, 435.
- [54] C. A. Dyke, M. P. Stewart, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4497.
- [55] M. Holzinger, A. Hirsch, P. Bernier, G. S. Duesberg, M. Burghard, *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* **2000**, *70*, 599.
- [56] S. Niyogi, H. Hu, M. A. Hamon, P. Bhowmik, B. Zhao, S. M. Rozenzhak, J. Chen, M. E. Itkis, M. S. Meier, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 733.
- [57] B. Zhao, H. Hu, S. Niyogi, M. E. Itkis, M. A. Hamon, P. Bhowmik, M. S. Meier, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11673.
- [58] X. Huang, R. S. Mclean, M. Zheng, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 6225.
- [59] S. K. Doorn, R. E. Fields, H. Hu, M. A. Hamon, R. C. Haddon, J. P. Selegue, V. Majidi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3169.
- [60] P. Singh, S. Campidelli, S. Giordani, D. Bonifazi, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2214.
- [61] J. Chen, *Science* **1998**, *282*, 95.
- [62] S. E. Baker, W. Cai, T. L. Lasseter, K. P. Weidkamp, R. J. Hamers, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1413.
- [63] J. L. Delgado, P. de la Cruz, A. Urbina, J. T. López Navarrete, J. Casado, F. Langa, *Carbon* **2007**, *45*, 2250.
- [64] D. Baskaran, J. W. Mays, X. P. Zhang, M. S. Bratcher, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6916.
- [65] Y.-P. Sun, W. Huang, Y. Lin, K. Fu, A. Kitaygorodskiy, L. A. Riddle, Y. J. Yu, D. L. Carroll, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2864.
- [66] L. Feng, H. Li, F. Li, Z. Shi, Z. Gu, *Carbon* **2003**, *41*, 2385.
- [67] B. Li, Z. Shi, Y. Lian, Z. Gu, *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 598.
- [68] F. Pompeo, D. E. Resasco, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 369.
- [69] E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *296*, 188.
- [70] E. T. Mickelson, I. W. Chiang, J. L. Zimmerman, P. J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4318.
- [71] V. N. Khabashesku, W. E. Billups, J. L. Margrave, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1087.
- [72] P. J. Boul, J. Liu, E. T. Mickelson, C. B. Huffman, L. M. Ericson, I. W. Chiang, K. A. Smith, D. T. Colbert, R. H. Hauge, J. L. Margrave, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 367.
- [73] R. K. Saini, I. W. Chiang, H. Peng, R. E. Smalley, W. E. Billups, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3617.
- [74] L. Zhang, V. U. Kiny, H. Peng, J. Zhu, R. F. M. Lobo, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2055.
- [75] J. L. Stevens, A. Y. Huang, H. Peng, I. W. Chiang, V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 331.
- [76] H. Hu, B. Zhao, M. A. Hamon, K. Kamaras, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14893.

- [77] K. S. Coleman, S. R. Bailey, S. Fogden, M. L. H. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8722.
- [78] M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4002.
- [79] M. Holzinger, J. Abraham, P. Whelan, R. Graupner, L. Ley, F. Hennrich, M. Kappes, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8566.
- [80] N. Tagmatarchis, M. Prato, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 437.
- [81] M. Alvaro, P. Atienzar, P. de la Cruz, J. L. Delgado, H. Garcia, F. Langa, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12691.
- [82] L. Zhang, J. Yang, C. L. Edwards, L. B. Alemany, V. N. Khabashesku, A. R. Barron, *Chem. Commun.* **2005**, 3265.
- [83] J. L. Delgado, P. de la Cruz, F. Langa, A. Urbina, J. Casado, J. T. López Navarrete, *Chem Commun* **2004**, 1734.
- [84] C. Ménard-Moyon, F. Dumas, E. Doris, C. Mioskowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14764.
- [85] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536.
- [86] J. L. Bahr, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3823.
- [87] C. A. Dyke, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1156.
- [88] C. A. Dyke, J. M. Tour, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1215.
- [89] B. K. Price, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12899.
- [90] H. Li, F. Cheng, A. M. Duft, A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14518.
- [91] Y. Zhang, H. He, C. Gao, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9581.
- [92] S. Campidelli, B. Ballesteros, A. Filoramo, D. D. Díaz, G. de la Torre, T. Torres, G. M. A. Rahman, C. Ehli, D. Kiessling, F. Werner, V. Sgobba, D. M. Guldi, C. Cioffi, M. Prato, J.-P. Bourgoïn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11503.
- [93] T. Palacin, H. L. Khanh, B. Jusselme, P. Jegou, A. Filoramo, C. Ehli, D. M. Guldi, S. Campidelli, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15394.
- [94] K. H. Le Ho, L. Rivier, B. Jusselme, P. Jégou, A. Filoramo, S. Campidelli, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8731.
- [95] I. Hijazi, B. Jusselme, P. Jégou, A. Filoramo, S. Campidelli, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20936.
- [96] I. Kumar, S. Rana, C. V. Rode, J. W. Cho, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 3351.
- [97] R. Voggu, S. Pal, S. K. Pati, C. N. R. Rao, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 215211.
- [98] R. Voggu, P. Suguna, S. Chandrasekaran, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *443*, 118.
- [99] M. M. Chamberlain, G. A. Jabs, B. B. Wayland, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3321.
- [100] W. A. Chalifoux, R. R. Tykwinski, *Comptes Rendus Chim.* **2009**, *12*, 341.
- [101] I. Hijazi, K. Khedhiri, S. Campidelli, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 6767.
- [102] M. A. Loi, J. Gao, F. Cordella, P. Blondeau, E. Menna, B. Bártová, C. Hébert, S. Lazar, G. A. Botton, M. Milko, C. Ambrosch-Draxl, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1635.
- [103] W. Han, *Science* **1997**, *277*, 1287.
- [104] B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *315*, 31.

- [105] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, A. G. Yodh, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 269.
- [106] V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, R. E. Smalley, J. Schmidt, Y. Talmon, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1379.
- [107] O. Matarredona, H. Rhoads, Z. Li, J. H. Harwell, L. Balzano, D. E. Resasco, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13357.
- [108] E. Nativ-Roth, O. Regev, R. Yerushalmi-Rozen, *Chem. Commun.* **2008**, 2037.
- [109] C. Richard, *Science* **2003**, *300*, 775.
- [110] K. Yurekli, C. A. Mitchell, R. Krishnamoorti, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9902.
- [111] M. Calvaresi, M. Dallavalle, F. Zerbetto, *Small* **2009**, *5*, 2191.
- [112] P. Angelikopoulos, A. Gromov, A. Leen, O. Nerushev, H. Bock, E. E. B. Campbell, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2.
- [113] X. Tu, S. Manohar, A. Jagota, M. Zheng, *Nature* **2009**, *460*, 250.
- [114] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 60.
- [115] M. C. Hersam, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 387.
- [116] F. Bonaccorso, T. Hasan, P. H. Tan, C. Sciascia, G. Privitera, G. Di Marco, P. G. Gucciardi, A. C. Ferrari, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17267.
- [117] C. Y. Khripin, J. A. Fagan, M. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6822.
- [118] N. Nakashima, Y. Tomonari, H. Murakami, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 638.
- [119] H. Murakami, G. Nakamura, T. Nomura, T. Miyamoto, N. Nakashima, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, *11*, 418.
- [120] A. Satake, Y. Miyajima, Y. Kobuke, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 716.
- [121] F. D'Souza, S. K. Das, M. E. Zandler, A. S. D. Sandanayaka, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19922.
- [122] S. Kyatskaya, J. R. Galán Mascarós, L. Bogani, F. Hennrich, M. Kappes, W. Wernsdorfer, M. Ruben, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15143.
- [123] J. Bartelmess, B. Ballesteros, G. de la Torre, D. Kiessling, S. Campidelli, M. Prato, T. Torres, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16202.
- [124] M. Ince, J. Bartelmess, D. Kiessling, K. Dirian, M. V. Martínez-Díaz, T. Torres, D. M. Guldi, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1472.
- [125] C. Ehli, D. M. Guldi, M. Ángeles Herranz, N. Martín, S. Campidelli, M. Prato, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1498.
- [126] A. Wurl, S. Goossen, D. Canevet, M. Sallé, E. M. Pérez, N. Martín, C. Klinke, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20062.
- [127] D. Canevet, A. Pérez del Pino, D. B. Amabilino, M. Sallé, *Nanoscale* **2011**, *3*, 2898.
- [128] A. L. Goff, F. Moggia, N. Debou, P. Jegou, V. Artero, M. Fontecave, B. Jousset, S. Palacin, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *641*, 57.
- [129] J. E. Klare, I. P. Murray, J. Goldberger, S. I. Stupp, *Chem. Commun.* **2009**, 3705.
- [130] J. Zhang, J.-K. Lee, Y. Wu, R. W. Murray, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 403.
- [131] A. S. D. Sandanayaka, Y. Takaguchi, T. Uchida, Y. Sako, Y. Morimoto, Y. Araki, O. Ito, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 1188.

- [132] Y. Tomonari, H. Murakami, N. Nakashima, *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12*, 4027.
- [133] A. Mateo-Alonso, C. Ehli, K. H. Chen, D. M. Guldi, M. Prato, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 12669.
- [134] J. Chen, C. P. Collier, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7605.
- [135] G. M. A. Rahman, D. M. Guldi, S. Campidelli, M. Prato, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 62.
- [136] H. Tanaka, T. Yajima, T. Matsumoto, Y. Otsuka, T. Ogawa, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1411.
- [137] C. Roquelet, J.-S. Lauret, V. Alain-Rizzo, C. Voisin, R. Fleurier, M. Delarue, D. Garrot, A. Loiseau, P. Roussignol, J. A. Delaire, E. Deleporte, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1667.
- [138] A. Morozan, S. Campidelli, A. Filoramo, B. Jusselme, S. Palacin, *Carbon* **2011**, *49*, 4839.
- [139] X. Wang, Y. Liu, W. Qiu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1636.
- [140] A. Ma, J. Lu, S. Yang, K. M. Ng, *J. Clust. Sci.* **2006**, *17*, 599.
- [141] J. Wang, W. J. Blau, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *465*, 265.
- [142] J. Bartelmess, C. Ehli, J.-J. Cid, M. García-Iglesias, P. Vázquez, T. Torres, D. M. Guldi, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 652.
- [143] I. Hijazi, T. Bourgeteau, R. Cornut, A. Morozan, A. Filoramo, J. Leroy, V. Derycke, B. Jusselme, S. Campidelli, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6348.
- [144] S. A. Curran, P. M. Ajayan, W. J. Blau, D. L. Carroll, J. N. Coleman, A. B. Dalton, A. P. Davey, A. Drury, B. McCarthy, S. Maier, A. Strevens, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1091.
- [145] J. N. Coleman, A. B. Dalton, S. Curran, A. Rubio, A. P. Davey, A. Drury, B. McCarthy, B. Lahr, P. M. Ajayan, S. Roth, R. C. Barklie, W. J. Blau, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 213.
- [146] J. Gao, M. A. Loi, E. J. F. de Carvalho, M. C. dos Santos, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3993.
- [147] N. Berton, F. Lemasson, J. Tittmann, N. Stürzl, F. Hennrich, M. M. Kappes, M. Mayor, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2237.
- [148] R. K. Wang, W.-C. Chen, D. K. Campos, K. J. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16330.
- [149] Y. Kang, T. A. Taton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5650.
- [150] T.-H. Kim, C. Doe, S. R. Kline, S.-M. Choi, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 929.
- [151] C. Thauvin, S. Rickling, P. Schultz, H. Célia, S. Meunier, C. Mioskowski, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 743.
- [152] G. Clavé, G. Delport, C. Roquelet, J.-S. Lauret, E. Deleporte, F. Violla, B. Langlois, R. Parret, C. Voisin, P. Roussignol, B. Jusselme, A. Gloter, O. Stephan, A. Filoramo, V. Derycke, S. Campidelli, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2700.
- [153] Y. Tsutsumi, T. Fujigaya, N. Nakashima, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 6318.
- [154] L. Orcin-Chaix, G. Trippé-Allard, C. Voisin, H. Okuno, V. Derycke, J.-S. Lauret, S. Campidelli, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 4786.
- [155] C. Song, *Catal. Today* **2002**, *77*, 17.
- [156] O. Antoine, R. Durand, *J. Appl. Electrochem.* **2000**, *30*, 839.
- [157] S. Mukerjee, *J. Appl. Electrochem.* **1990**, *20*, 537.
- [158] T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science* **1996**, *272*, 1136.
- [159] G. P. Moss, *Eur. J. Biochem.* **1988**, *178*, 277.

- [160] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2010.
- [161] A. D. Adler, F. R. Longo, William. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145.
- [162] J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4969.
- [163] R. G. Little, J. A. Anton, P. A. Loach, J. A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, *12*, 343.
- [164] B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2864.
- [165] M. Taniguchi, H. Du, J. S. Lindsey, *Photochem. Photobiol.* **2018**, *94*, 277.
- [166] A. Braun, J. Tcherniac, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 2709.
- [167] H. de Diesbach, E. von der Weid, *Helv. Chim. Acta* **1927**, *10*, 886.
- [168] P. Gregory, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *04*, 432.
- [169] C. E. Dent, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1027.
- [170] G. T. Byrne, R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1017.
- [171] G. de la Torre, C. G. Claessens, T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 2821.
- [172] P. A. Barrett, R. P. Linstead, G. A. P. Tuey, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1939**, 1809.
- [173] H. Tomoda, S. Saito, S. Ogawa, S. Shiraishi, *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 1277.
- [174] C. C. Leznoff, T. W. Hall, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3023.
- [175] S. S. Erdem, I. V. Nesterova, S. A. Soper, R. P. Hammer, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5003.
- [176] J. H. Zagal, S. Griveau, J. F. Silva, T. Nyokong, F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2755.
- [177] C. W. B. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, A. L. B. Marques, E. P. Marques, H. Wang, J. Zhang, *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 4937.
- [178] W. Li, A. Yu, D. C. Higgins, B. G. Llanos, Z. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17056.
- [179] J. P. Collman, P. C. Herrmann, L. Fu, T. A. Eberspacher, M. Eubanks, B. Boitrel, P. Hayoz, X. Zhang, J. I. Brauman, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3481.
- [180] D. Ricard, B. Andrioletti, B. Boitrel, M. L'Her, *Chem. Commun.* **1999**, 1523.
- [181] H. Alt, *J. Catal.* **1973**, *28*, 8.
- [182] S. Baranton, C. Coutanceau, C. Roux, F. Hahn, J.-M. Léger, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *577*, 223.
- [183] R. Jasinski, *Nature* **1964**, *201*, 1212.
- [184] de Goursac, B. S. Chim, B. S. Chim, C. R. Acad, U. S. Patent, C. Soc, **1964**, 2.
- [185] B. Steiger, F. C. Anson, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3355.
- [186] J. Rosenthal, D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 543.
- [187] P. Peljo, L. Murtoäki, T. Kallio, H.-J. Xu, M. Meyer, C. P. Gros, J.-M. Barbe, H. H. Girault, K. Laasonen, K. Kontturi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5974.
- [188] A. J. Olaya, D. Schaming, P.-F. Brevet, H. Nagatani, T. Zimmermann, J. Vanicek, H.-J. Xu, C. P. Gros, J.-M. Barbe, H. H. Girault, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 498.
- [189] M. L. Pegis, C. F. Wise, D. J. Martin, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2340.
- [190] W. Zhang, W. Lai, R. Cao, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3717.
- [191] S. Sharma, B. G. Pollet, *J. Power Sources* **2012**, *208*, 96.

- [192] P. K. Sonkar, K. Prakash, M. Yadav, V. Ganesan, M. Sankar, R. Gupta, D. K. Yadav, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 6263.
- [193] M. L. Rigsby, D. J. Wasylenko, M. L. Pegis, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4296.
- [194] S. D. Stranks, J. K. Sprafke, H. L. Anderson, R. J. Nicholas, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2307.
- [195] J. K. Sprafke, S. D. Stranks, J. H. Warner, R. J. Nicholas, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2313.
- [196] F. Cheng, A. Adronov, *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12*, 5053.
- [197] H. Jia, Z. Sun, D. Jiang, P. Du, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4586.
- [198] H. Jia, Z. Sun, D. Jiang, S. Yang, P. Du, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 821.
- [199] Y. Zhao, G. Yu, F. Wang, P. Wei, J. Liu, *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 3726.

Chapitre 2 : Synthèse d'assemblages à base de porphyrines de fer à anse

2.1. Introduction et objectif du chapitre

Comme présenté dans le Chapitre 1, la recherche et le développement de catalyseurs bio-inspirés pour l'ORR sont des domaines résolument actuels, ne cessant de gagner en popularité.

Dans la nature, la cytochrome *c* oxydase (CcO) catalyse la réaction de réduction du dioxygène. De nombreux chercheurs ont ainsi développé des modèles mimant la CcO, composés de porphyrines de fer et constitués d'une anse prévue pour accueillir un ion cuivreux^[1-6]. Le groupe du Dr. Collman a par ailleurs démontré que ce type de modèle réduisait le dioxygène par un mécanisme à quatre électrons.

Dans la nature, un centre bimétallique (Fe/Cu) est nécessaire pour effectuer la réduction du dioxygène, en particulier sous un flux limité d'électrons^[2]. Plusieurs études ont cependant établi que les mêmes modèles, sans cuivre, étaient tout aussi efficaces^[4]. De plus, il a été démontré que la présence de groupements acides carboxyliques, proches du site actif et notamment en position *ortho*, améliore considérablement la sélectivité du catalyseur^[7-9].

De nos jours, il est établi que les dérivés de porphyrines, de phtalocyanines et de corroles sont des composés prometteurs pour l'électrocatalyse. Afin de remplacer le platine dans les piles à combustibles, plusieurs chercheurs ont envisagé l'utilisation de tels composés, combinés à des nanotubes de carbone.

En 2011, le LICSEN a étudié les propriétés catalytiques pour la réduction du dioxygène d'assemblages composés de porphyrines et de phtalocyanines de cobalt (II) et de fer (III) immobilisées sur des nanotubes de carbone par des interactions π -stacking (: schéma illustrant les porphyrines et les phtalocyanines immobilisés sur les nanotubes de carbone par interactions π -stacking et les courbes RRDE correspondantes Figure 2-1)^[10]. La méthode d'analyse électrochimique alors utilisée est l'électrode à disque et anneau tournante (RRDE pour *Rotating Ring Disk Electrode* en anglais). Cette étude a mis en lumière, d'une part, le rôle des nanotubes de carbone dans l'amélioration des propriétés électrocatalytiques en milieu acide et basique et, d'autre part, des propriétés similaires à celles obtenues avec du platine pour les assemblages composés de phtalocyanine de fer (III) et nanotubes de carbone en milieu basique. Les résultats sont encourageants et rendent opportun l'approfondissement de ces

études et notamment l'utilisation de macrocycles/nanotubes de carbone pour la réduction du dioxygène.

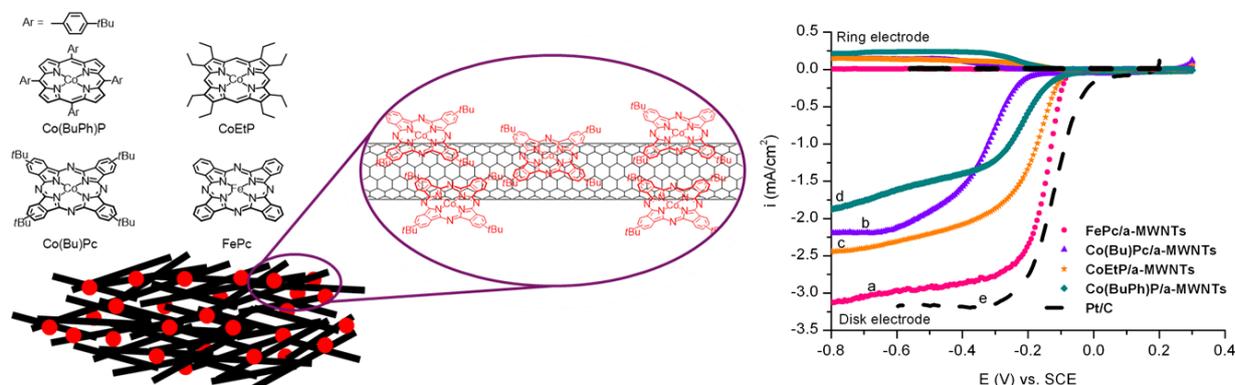


Figure 2-1 : schéma illustrant les porphyrines et les phthalocyanines immobilisées sur les nanotubes de carbone par interactions π -stacking et les courbes RRDE correspondantes

Les porphyrines et les phthalocyanines utilisées en 2011, qu'elles aient été d'origine commerciale, ou qu'elles aient été synthétisées, présentaient toutes une structure simple. Elles ne portaient donc pas de groupements spécifiques pouvant mimer les propriétés du site actif de la cytochrome *c* oxydase.

Dans cette optique, l'objectif principal de ce chapitre est de synthétiser des assemblages composés de macrocycliques mimant les systèmes biologiques, d'une part, et de nanotubes de carbone, d'autre part, afin d'en étudier leurs propriétés électrocatalytiques pour la réduction du dioxygène. La méthode de synthèse des assemblages est basée sur la fonctionnalisation non covalente présentée dans le Chapitre 1. Les différents macrocycles étudiés sont des porphyrines de fer, synthétisés par l'équipe du Dr. Jean Weiss de l'Université de Strasbourg ainsi que par l'équipe du Dr. Bernard Boitrel de l'Université de Rennes. Les modèles choisis sont tous composés d'une « anse » permettant ainsi d'imiter le site actif de l'enzyme. Les assemblages formés sont caractérisés par différentes méthodes d'analyses et leur propriétés électrocatalytiques étudiées par l'intermédiaire de la RRDE.

2.2. Synthèse d'assemblages à base de porphyrines bimétallique à anse et de nanotubes de carbone

2.2.1. Introduction et objectif

En 2007, l'équipe du Dr Weiss démontre la capacité des porphyrines de fer à anse à catalyser la réduction de réaction de l'oxygène, par l'intermédiaire d'un mécanisme à 4 électrons^[11]. Des

études ultérieures, menées par le même groupe, permettent d'établir que ces porphyrines ont la même affinité pour O₂, qu'elles soient bimétalliques (Fe/Cu) ou monométallique (Fe)^[12]. Dès lors, il apparaît opportun de comparer les propriétés électrocatalytiques de ces deux types de porphyrines combinées à des nanotubes de carbone.

L'objectif de cette partie est de former des assemblages, composés de porphyrines à anse de fer ou de fer/cuivre immobilisés sur des nanotubes de carbone multi-parois par π -stacking, puis d'en étudier les propriétés électrocatalytiques.

2.2.2. Synthèses des assemblages

2.2.2.1. Synthèse de la porphyrine à anse phénantroline

Les porphyrines à anse phénantroline, appelée *Porphen* ont été initialement conçues comme modèle de cytochromes *c* oxydase par les chercheurs Jennyfer Wytko, Ernest Graf et Jean Weiss^[13]. Les porphyrines métallées utilisées pour les études composant la présente partie ont ainsi été synthétisées sur la base de ce modèle par l'équipe de Jean Weiss à l'Institut de Chimie de Strasbourg. Le schéma réactionnel est représenté sur la Figure 2-2.

La formation de la porphyrine libre **7** décrite dans la littérature est composée de plusieurs étapes^[13]. Le traitement du bromobenzaldéhyde protégé **2** par le magnésium dans du THF anhydre permet d'obtenir le réactif de Grignard **3** correspondant. Le réactif est quenché par un excès de borate de triméthyle, suivi d'un traitement acide pour obtenir l'acide boronique correspondant **4**. Le couplage de Suzuki entre les composés **1** (synthétisé au préalable selon la littérature^[14]) et **4** se fait en présence du catalyseur tétrakis (triphenylphosphine) palladium (0) (Pd(PPh₃)₄) dans un mélange de toluène, d'une solution aqueuse de Na₂CO₃ et de méthanol à 80°C pour former le dialdéhyde **5** avec rendement de 76%. Le dipyrrométhane **6** est préparé selon la littérature^[15] et sa condensation avec le dialdéhyde **5** dans un ratio 2 : 1 dans du dichlorométhane (DCM) contenant un excès d'acide trifluoroacétique, suivi d'une oxydation in situ avec DDQ permet d'obtenir la porphyrine **7**.

Chapitre 2 : Synthèse d'assemblage à base de nanotubes de carbone et de porphyrines de fer

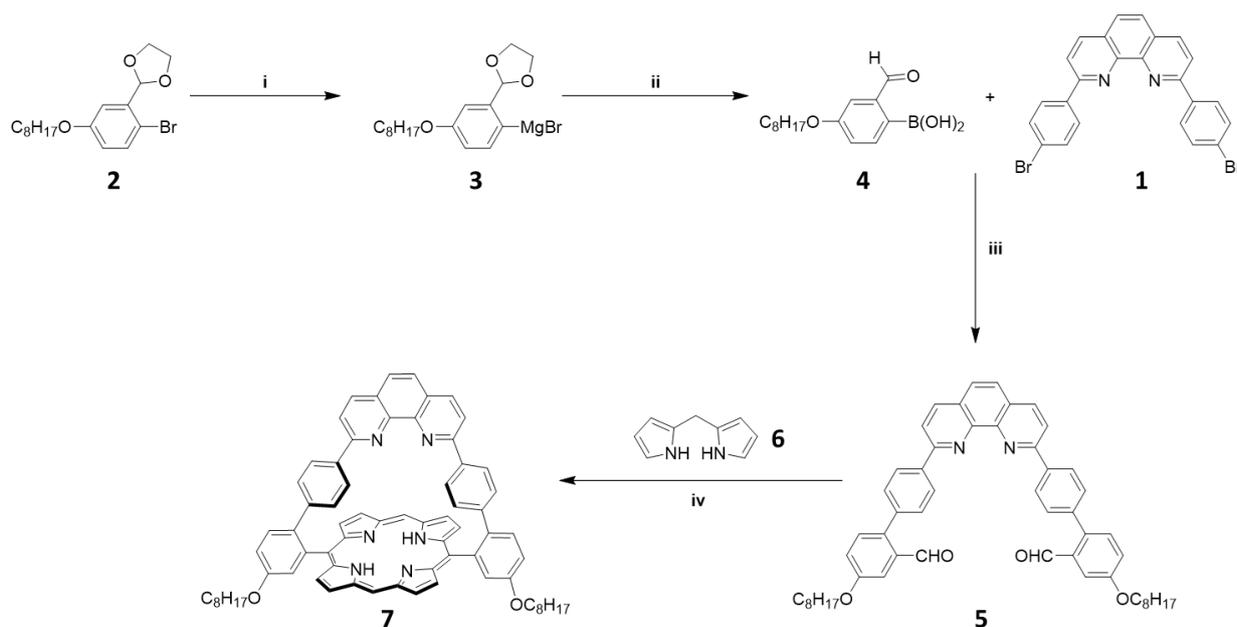


Figure 2-2 : Schéma réactionnel de synthèse de la porphén : porphyrine à anse libre 7 ; (i) Mg dans THF anhydre, 97% ; (ii) B(OMe)₃ en excès puis H⁺, 65% ; (iii) couplage de Suzuki : Pd(PPh₃)₄ dans toluène/MeOH et Na₂CO₃ 2M, 76% ; (iv) 2 : 1 CH₂Cl₂/CF₃COOH puis DDQ, 42%.

2.2.2.2. Incorporation des métaux et formation des porphyrines FeP et Cu/FeP

Grâce aux deux sites de coordination indépendants de la porphyrine **7**, l'insertion de métaux tels que du fer ou du cuivre est possible. Le schéma réactionnel de métallation des porphyrines est représenté dans la Figure 2-3.

La porphyrine monométallique **8** est obtenue par réaction entre la porphyrine base libre **7** et du FeCl₂ dans du DMF pendant 18h à 160°C sous argon. A la fin de la réaction, le mélange est exposé à l'air pour permettre l'oxydation totale du Fe(II) en Fe(III). Après traitement et purification, la porphyrine **8** : **FeP** est obtenue sous forme de poudre marron. La porphyrine **8** réagit avec de l'hexafluorophosphate de tétrakis (acétonitrile) cuivre (I) pour obtenir la porphyrine bimétallique **9** : **Cu/FeP** sous forme de poudre marron. L'équipe a eu recours à différentes méthodes d'analyses afin de valider la structure des composés formés. Les chercheurs ayant pratiqué la synthèse, tiennent à faire remarquer que les spectres UV-Vis obtenus pour les deux porphyrines présentent 3 bandes Q. Ils expliquent ce phénomène par une métallation incomplète des porphyrines

Chapitre 2 : Synthèse d'assemblage à base de nanotubes de carbone et de porphyrines de fer

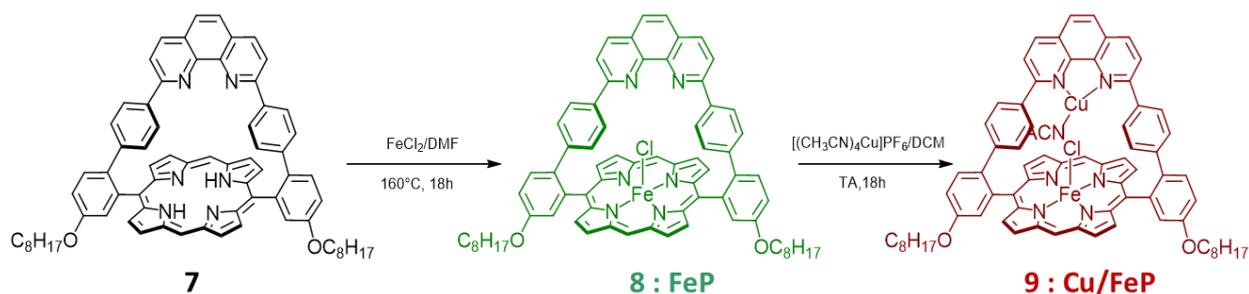


Figure 2-3 : Schéma réactionnel de la métallation de la porphyrine libre 7 pour obtenir les porphyrines 8 et 9

2.2.2.3. Préparation des nanotubes de carbone MWNT

En 2011, Morazan et al ont comparé différents types de nanotube de carbone : des mono-paroi (SWNTs) obtenus par ablation laser et purifiés pour éliminer le carbone amorphe, des double-parois (DWNTs) directement utilisés tel quels, et des multi-parois (MWNTs), obtenus par CVD et commercialisés par Nanocyl, dont une partie est utilisée en l'état et l'autre est purifiée par traitement oxydant avant utilisation. Les résultats issus de ces études permettent d'établir que les MWNTs préalablement purifiés améliorent considérablement les propriétés catalytiques du matériau. En effet, la purification permet d'éliminer le carbone amorphe et autre résidus de catalyseurs amenuisant la conductivité du matériau. Dans cette optique tous les nanotubes de carbone utilisés dans cette thèse sont ainsi purifiés avant leur utilisation. Le schéma de purification est représenté dans la Figure 2-4.

La purification est réalisée par voie humide : les nanotubes commerciaux sont d'abord dispersés dans une solution d'acide nitrique à l'aide d'un bain à ultrasons, puis mis à reflux pendant 5h, cette étape permettant d'oxyder le carbone amorphe. Après filtration sous vide, les nanotubes sont redispersés dans une solution basique afin d'éliminer le carbone amorphe oxydé. Les nanotubes sont récupérés par filtration et séchés puis de nouveau dispersés dans une solution acide, les derniers résidus étant éliminés par lavage à l'eau jusqu'à obtention d'un milieu à pH neutre. Enfin, un passage d'acétone et d'éther permet de faciliter le séchage et la récupération des nanotubes sous forme de *buckypaper*.

Chapitre 2 : Synthèse d'assemblage à base de nanotubes de carbone et de porphyrines de fer

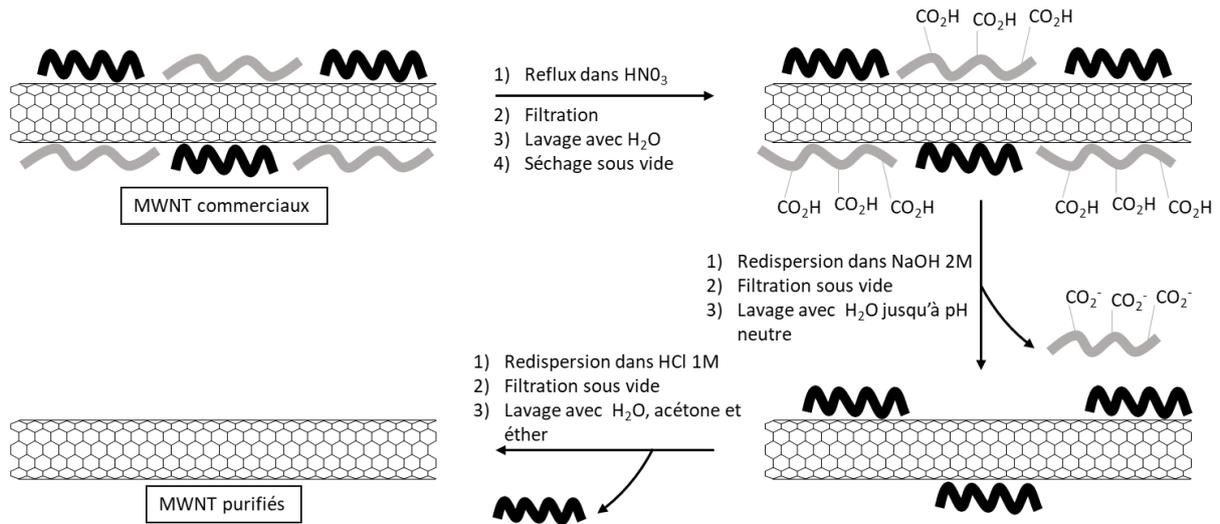


Figure 2-4 : Schéma présentant les étapes de purification des nanotubes de carbone multi-parois

2.2.2.4. Synthèse des assemblages par fonctionnalisation non covalente

La technique utilisée pour former les assemblages est directement inspirée de la méthode employée par le LICSEN en 2011. Ces derniers sont préparés par le biais d'une fonctionnalisation non covalente : les porphyrines de fer (**FeP** ou **Cu/FeP**) sont immobilisées sur les **MWNT**, préalablement purifiés, par dispersion dans du THF à l'aide d'un bain à ultrasons. Les porphyrines s'adsorbent à la surface des nanotubes par π -stacking. Après avoir obtenu une dispersion homogène, c'est-à-dire sans présence d'agrégats, le THF est évaporé à l'aide d'un flux de N_2 . La Figure 2-5 représente le schéma théorique de l'assemblage obtenu.

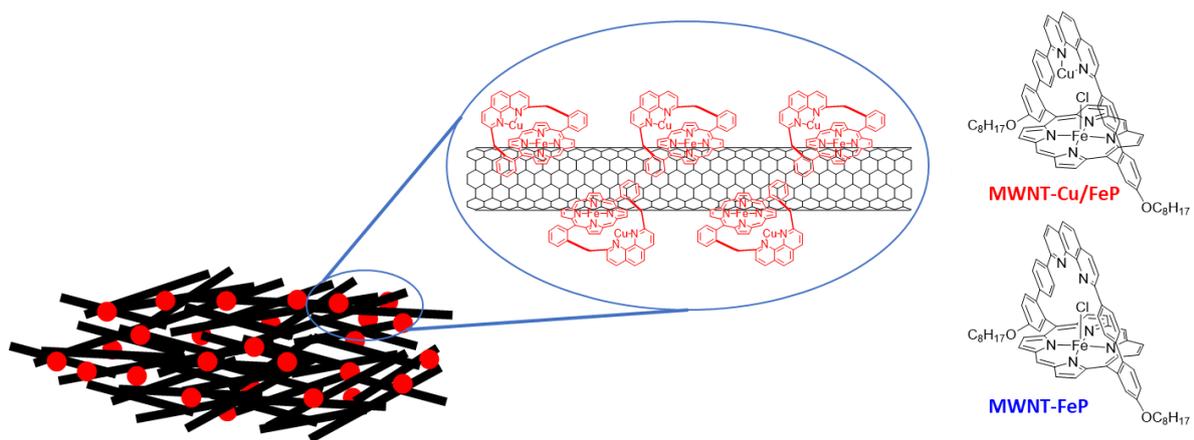


Figure 2-5 : Schéma illustrant les porphyrines de fer FeP et Cu/FeP immobilisées sur les nanotubes de carbone par π -stacking

Pour maximiser les capacités électrocatalytiques des porphyrines, ces dernières doivent être en contact direct avec la surface des nanotubes de carbone : une plus grande quantité de

nanotubes de carbone doit alors être ajoutée. Par ailleurs, les porphyrines étudiées possèdent une anse phénantroline empêchant l'agrégation des porphyrines entre elles et permettant également leur adsorption directement sur les nanotubes de carbone, via leur seule face disponible.

Les mélanges formés **MWNT-FeP** et **MWNT-Cu/FeP** ainsi que les composés seuls **FeP**, **Cu/FeP** et **MWNT** sont ensuite caractérisés par différentes méthodes d'analyse, puis utilisés pour la préparation d'encre servant aux études électrochimiques.

2.2.3. Caractérisations des assemblages MWNT-Cu/FeP et MWNT-FeP

2.2.3.1. Spectroscopie UV-Visible

Les composés sont d'abord caractérisés par spectroscopie UV-Visible. Les porphyrines de fer **FeP** et **Cu/FeP** présentent un spectre caractéristique composé d'une bande de Soret à 410 nm et de trois bandes Q à 501, 573 et 641 nm. La présence de trois bandes Q au lieu de deux (visible sur la Figure 2-6a) indique une métallation incomplète lors de l'insertion des métaux. Le spectre des nanotubes de carbone **MWNT** est également typique puisque son absorbance est très forte dans la région UV et diminue de façon monotone dans la région du visible et du proche infrarouge. S'agissant des spectres des assemblages **MWNT-Cu/FeP** et **MWNT-FeP**, les bandes de Soret correspondantes sont visibles vers 450 nm mais leur intensité est néanmoins très faible (Figure 2-6b). Cette observation confirme cependant la présence des porphyrines dans les assemblages.

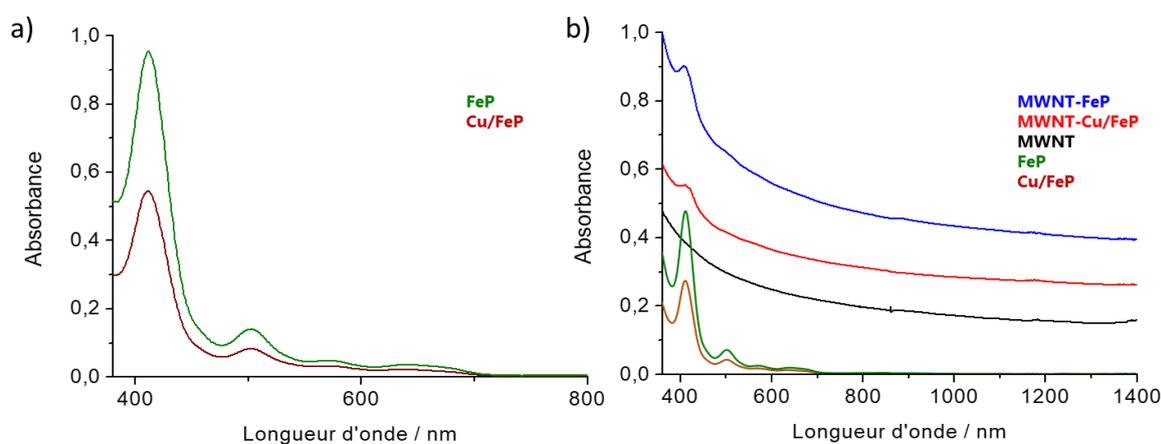


Figure 2-6 : (a) spectre d'absorption des porphyrines Cu/FeP (marron) et FeP (vert) ; (b) ensemble de spectres d'absorbance des assemblages MWNT-Cu/FeP (rouge), MWNT-FeP (bleu), des nanotubes MWNT (noir)

2.2.3.2. Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS pour *X-ray photoelectron spectrometry* en anglais) est une méthode qualitative et semi-quantitative consistant à analyser en énergie les électrons émis d'un système irradié par un rayonnement électromagnétique X. Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des électrons de cœur et de valence en fournissant des informations uniques sur la structure chimique et électronique des systèmes étudiés. L'énergie de liaison des électrons de cœur est spécifique à l'atome concerné. Cette dernière permet l'identification de l'atome parmi tous les éléments du tableau périodique, à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. La Figure 2-7 représente le spectre d'ensemble, appelé *Survey*, obtenu par XPS pour les échantillons composés de nanotubes de carbone seuls **MWNT** et des assemblages **MWNT-FeP** et **MWNT-Cu/FeP**.

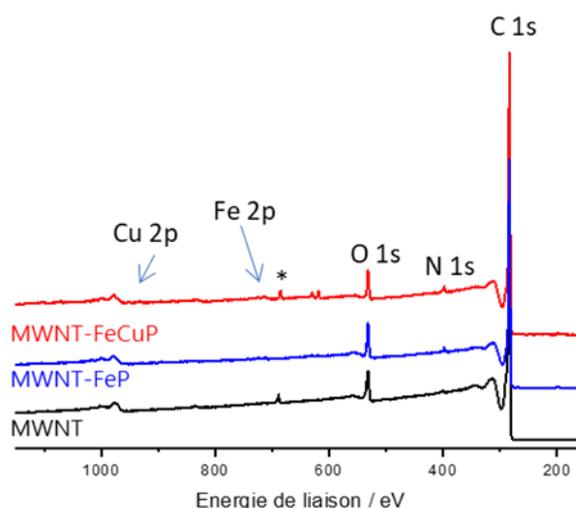


Figure 2-7 : spectres XPS obtenus pour MWNT-Cu/FeP (rouge), MWNT-FeP (bleu) et MWNT (noir)

Le spectre des **MWNT** présente deux pics : un grand vers 284 eV correspondant au carbone, et un plus petit vers 532 eV correspondant à l'oxygène résultant du traitement de purification oxydant. Le pic indiqué par un astérisque vers 690 eV correspond au fluor provenant du filtre en PTFE sur lequel sont fixés les nanotubes lors de l'analyse. Ce pic se retrouve également dans le spectre de **MWNT-Cu/FeP**. Les spectres des deux assemblages affichent des pics additionnels correspondant à l'azote à environ 399 eV et au fer vers 723 eV. Le spectre de **MWNT-Cu/FeP** présente quant à lui un pic supplémentaire à 951 eV correspondant au cuivre. L'azote, le fer et le cuivre sont des éléments tous trois absents du spectre des **MWNT** et

Chapitre 2 : Synthèse d'assemblage à base de nanotubes de carbone et de porphyrines de fer

présents dans les porphyrines. La présence de ces éléments dans les assemblages formés permet ainsi de confirmer que des porphyrines les composent.

La déconvolution du signal de chaque élément permet de connaître les contributions des types de configuration. Le carbone issu des **MWNT** présente trois types de configurations : C_{sp^2} , C_{sp^3} et C-O à 284, 284,8 et 286 eV. Concernant les signaux issus du carbone des assemblages **MWNT-Cu/FeP** ou **MWNT-FeP**, les trois configurations sont de nouveau présentes mais le ratio des intensités est différent : les signaux du C_{sp^3} et C-O sont plus élevés par rapport au signal du C_{sp^2} . Ce phénomène semble trouver sa cause dans le carbone organique issu des porphyrines.

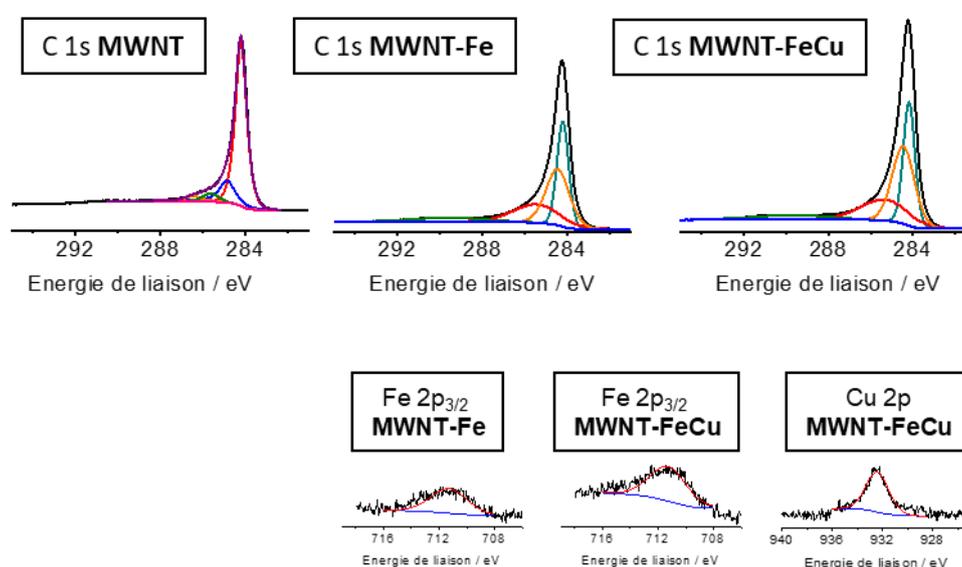


Figure 2-8 : déconvolution des spectres XPS de C_{1s} des assemblages et des nanotubes de carbone, de Fe_{2p} et Cu_{2p} des assemblages

Chaque élément peut être analysé afin d'obtenir son pourcentage atomique. La composition des deux assemblages est reportée dans le Tableau 2-1. Les pourcentages peu élevés en fer et en cuivre reflètent la faible quantité des porphyrines adsorbées sur les nanotubes. Cependant, ces résultats permettent de confirmer la présence des deux métaux provenant des porphyrines.

	%C	%N	%O	%Fe	%Cu
MWNT-FeP	92,22	1,20	6,50	0,09	-
MWNT-FeCuP	94,09	1,30	4,39	0,11	0,11

Tableau 2-1 : pourcentages atomiques des éléments composant les assemblages obtenus par XPS

2.2.3.3. Microscopie électronique à balayage

Les échantillons **MWNT** et **MWNT-FeP** ont été analysés par microscopie électronique à balayage et les images obtenues sont regroupées dans la Figure 2-9. En considérant que les deux assemblages diffèrent seulement de par la présence de cuivre, les analyses n'ont été réalisées que pour un seul des deux assemblages. Les images obtenues montrent que la surface des nanotubes issus des **MWNT** semble plus lisse, contrairement à celle des nanotubes issus des **MWNT-FeP** qui est plus rugueuse. Cette observation provient de la présence de porphyrines qui sont adsorbées à la surface des nanotubes de carbone, provoquant des irrégularités. En dépit de cette légère différence, l'apparence des deux composés demeure sensiblement similaire : des images plus approfondies doivent être réalisées. Ces éléments viennent tout de même confirmer la présence de molécules organiques au sein de l'assemblage.

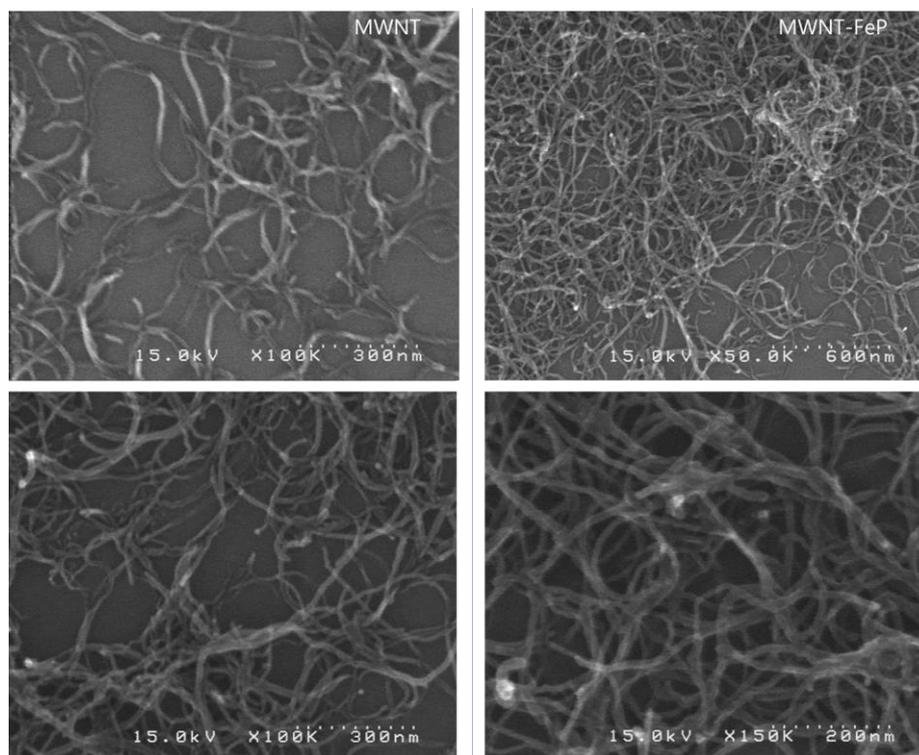


Figure 2-9 : image MEB obtenues pour MWNT à gauche et l'assemblage MWNT-FeP à droite

2.2.3.4. Bilan des caractérisations

Les nanotubes fonctionnalisés ont été caractérisés par différentes méthodes. Les spectroscopies UV-Vis et XPS ont permis de valider la présence des porphyrines au sein des assemblages. Cependant, les pourcentages atomiques en fer et en cuivre obtenus par XPS

reflètent une faible quantité de porphyrines. Cette observation est corroborée par les images obtenues au microscope électronique : les porphyrines sont présentes et créent des inhomogénéités à la surface des nanotubes. Après leur caractérisation, les nanotubes fonctionnalisés sont analysés par RRDE pour leurs propriétés électrocatalytiques pour la réduction du dioxygène. Le principe de cette méthode, ainsi que les résultats obtenus pour les assemblages, sont présentés dans la partie suivante.

2.2.4. Propriétés électrocatalytiques

2.2.4.1. Principe de la RRDE

La méthode d'analyse électrochimique utilisée dans ce projet est celle de l'électrode à disque et anneau tournante RRDE. C'est une méthode simple et rapide d'utilisation, permettant l'étude du matériau catalytique à l'état macroscopique : le catalyseur est sous forme de dépôt de masse et de surface connues. Le système utilisé est représenté dans la Figure 2-10a, c'est un dispositif constitué de trois électrodes : l'électrode de travail (E.T.), composée d'un disque en carbone vitreux et d'un anneau en platine, sur laquelle le catalyseur est déposé, la contre électrode (ou électrode auxiliaire) en plaque de graphite ou en fil de platine (C.E.) et enfin l'électrode de référence Ag/AgCl. Ces trois électrodes sont plongées dans une solution électrolytique saturée en dioxygène par un flux de gaz, permettant la circulation des espèces chargées. Toutes les expériences sont réalisées à température ambiante.

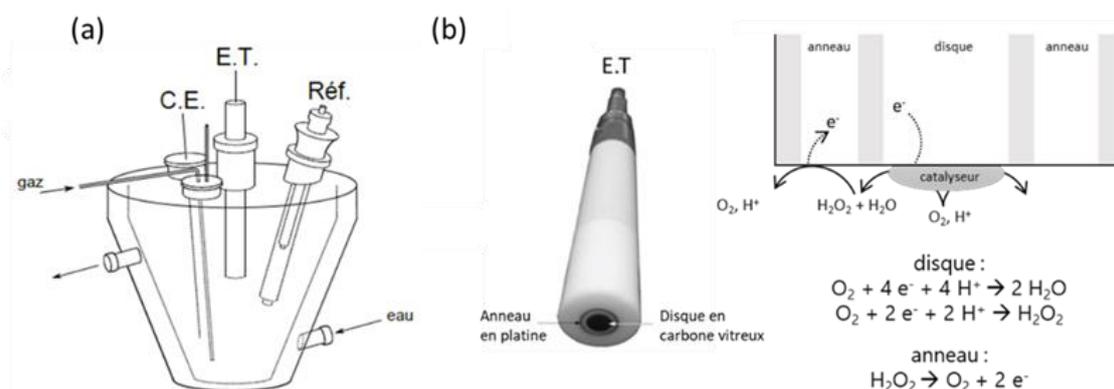


Figure 2-10 : (a) schéma du dispositif électrochimique à 3 électrodes ; (b) schéma de l'électrode de travail et de son fonctionnement lors du dépôt de catalyseur

Une attention particulière est portée sur l'électrode de travail (Figure 2-10b) : l'ensemble de cette électrode tourne à des vitesses de rotations réglables, ce qui permet une convection forcée, atténuant l'effet de transfert de masse. La réaction de réduction du dioxygène est

Chapitre 2 : Synthèse d'assemblage à base de nanotubes de carbone et de porphyrines de fer

réalisée au niveau du disque pour former H_2O ou H_2O_2 . Lorsque du peroxyde d'hydrogène est formé, ce dernier est oxydé au niveau de l'anneau en platine. L'électrode de travail apporte deux informations : l'activité du catalyseur à la surface du disque en carbone vitreux, d'une part, et la sélectivité de la réaction à la surface de l'anneau en platine, d'autre part. La performance du catalyseur est alors étudiée selon deux paramètres : le potentiel de début de réduction du dioxygène et le palier de diffusion (Figure 2-11). Le premier paramètre permet de déterminer la surtension, c'est-à-dire la différence de potentiel entre la valeur de début de réduction expérimentale et la valeur théorique du potentiel standard, qui dépend du pH de l'électrolyte utilisée. Lorsque la surtension est faible, c'est-à-dire que le potentiel de début de réduction est proche du potentiel standard, le catalyseur est performant. Le deuxième paramètre est lié au nombre d'électrons impliqués dans la réduction du dioxygène : lorsque le palier de diffusion est atteint à une valeur de densité de courant élevée, le mécanisme réactionnel tend vers un échange à 4 électrons.

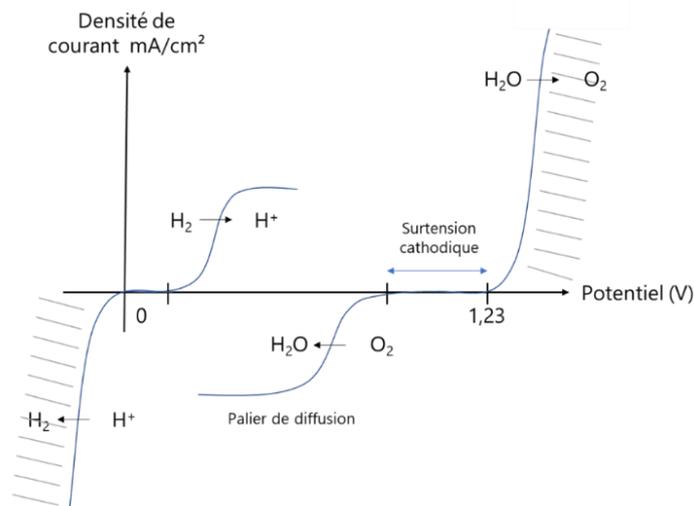


Figure 2-11 : courbe de la densité de courant en fonction du potentiel correspondant à l'oxydoréduction de l'eau

2.2.4.2. Préparation des échantillons et des électrodes

A chaque manipulation, le disque de l'électrode de travail est poli à l'aide d'une dispersion de diamants synthétiques (1 μm) puis rincé à l'eau ultra pure.

Les échantillons à analyser sont préparés sous formes d'encre : 3 mg de chaque composé **MWNT-Cu/FeP**, **MWNT-FeP**, **Cu/FeP**, **FeP** ou **MWNT** sont dispersés dans une solution d'éthanol et de Nafion (0,5 %m dans l'alcool) à l'aide d'un bain ultrason jusqu'à obtention d'un

mélange homogène. L'encre obtenue est stable pendant quelques jours, mais peut cependant s'agréger. Dans ce cas, un passage au bain ultrason sera nécessaire avant dépôt.

5 μ l d'encre sont ensuite déposés sur le disque de l'électrode, puis séchés sous air afin de former une couche homogène de catalyseur.

2.2.4.3. Analyses électrochimiques des échantillons

Les propriétés électrocatalytiques des assemblages **MWNT-Cu/FeP** et **MWNT-FeP**, des nanotubes de carbone **MWNT** et des porphyrines **FeP** et **Cu/FeP** seuls ont été caractérisées par RRDE. Les électrolytes utilisées sont des solutions d'hydroxyde de sodium ou des tampons phosphate. Les mesures sont effectuées en milieu basique (pH 13, 10, 8) et acide (pH 6), à différentes rotations (0, 400, 800, 1200, 1600 et 2000 rpm) avec un balayage à 5 mV/s.

Les courbes obtenues pour les échantillons **MWNT-Cu/FeP**, **MWNT-FeP**, **MWNT**, **FeP** et **Cu/FeP** à pH 13, 10, 8 et pH 6 sont représentées dans la Figure 2-12. De manière générale, en milieux basique et acide, les porphyrines **FeP** et **Cu/FeP** ont un potentiel de réduction très faibles permettant ainsi de déduire leur faible activité catalytique, contrairement aux nanotubes et aux assemblages composés de nanotubes et de porphyrines.

Le potentiel de début de réduction **MWNT-Cu/FeP**, **MWNT-FeP** est supérieur au potentiel de **MWNT**. Ces résultats indiquent que l'ajout des nanotubes permet la diminution des surtensions, quel que soit le type de porphyrine. De plus, les assemblages **MWNT-Cu/FeP** et **MWNT-FeP** atteignent le pallier de diffusion à des valeurs élevées et présentent donc un nombre d'électrons échangé qui tend vers 4. Ces résultats sont en adéquation avec les études réalisées en 2011 par le LICSEN : grâce à leur conductivité, les nanotubes de carbone améliorent considérablement les capacités électrocatalytiques des catalyseurs.

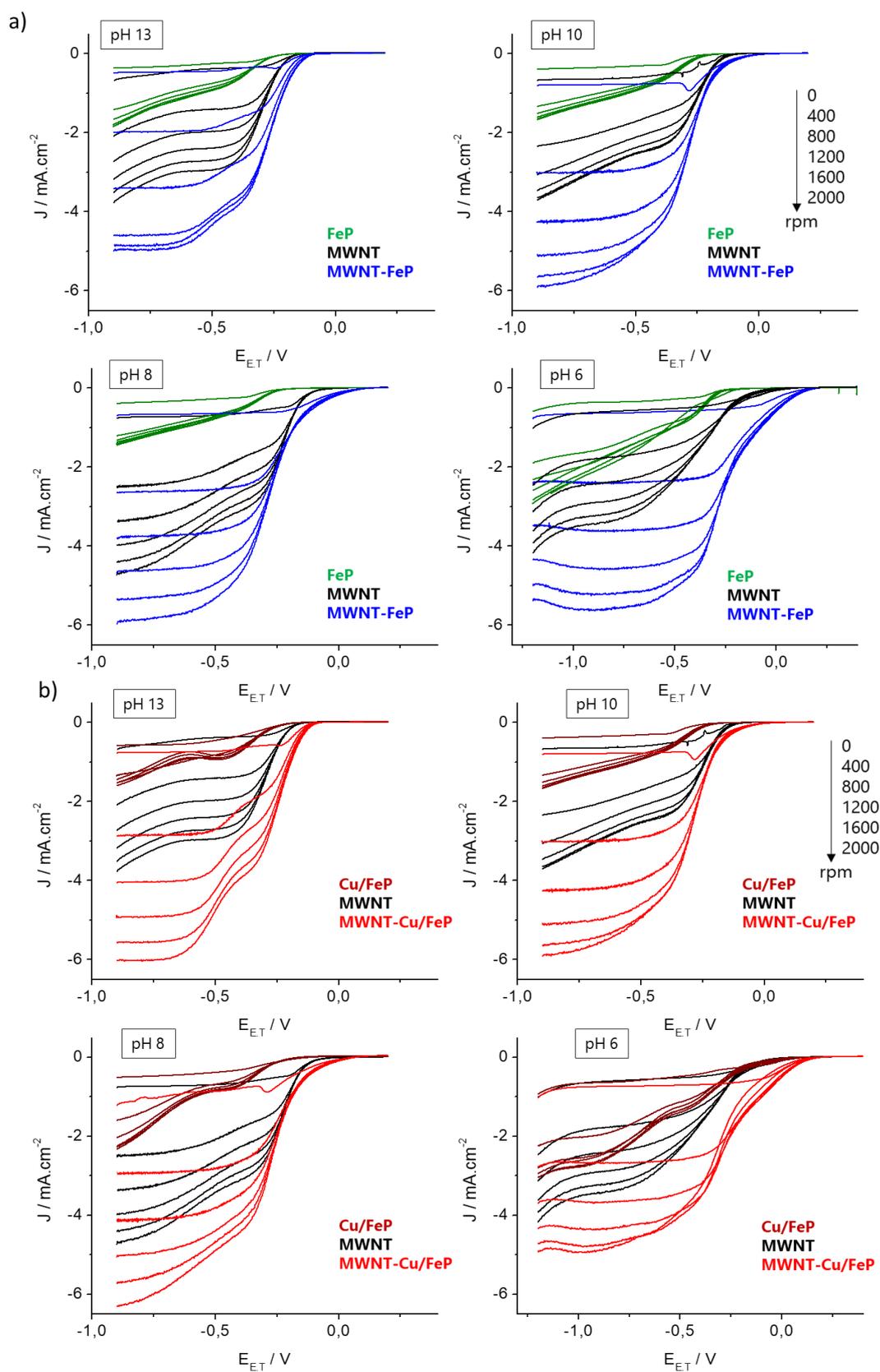


Figure 2-12 : courbes RRDE obtenue à pH 13 (solution de NaOH) et pH10, 8 et 6 (solution tampon de phosphate) à différentes vitesses de rotation (0, 400, 800, 1200, 1600 et 2000 rpm) pour (a) : MWNT (en noir) et MWNT-FeP (en bleu) et FeP (en vert); (b) : MWNT-Cu/FeP(en bleu) et Cu/FeP (en marron)

L'influence de la présence de cuivre est également étudiée. La Figure 2-13 représente les courbes obtenues pour les assemblages **MWNT-Cu/FeP** et **MWNT-FeP** à pH 13, pH 10, 8 et pH 6. Les deux courbes sont très similaires et présentent le même potentiel de réduction (-0,14 V vs Ag/AgCl). En milieu basique et à 800 rpm, la porphyrine bimétallique atteint le pallier de diffusion à une densité de courant légèrement plus élevée (-4 mA.cm⁻²) par rapport à la monométallique (-3,4 mA.cm⁻²). Enfin, en milieu acide, les densités sont identiques. Ces observations indiquent une similitude entre les deux types de porphyrines, la présence de cuivre ne semblant pas avoir d'influence sur les propriétés électrocatalytiques.

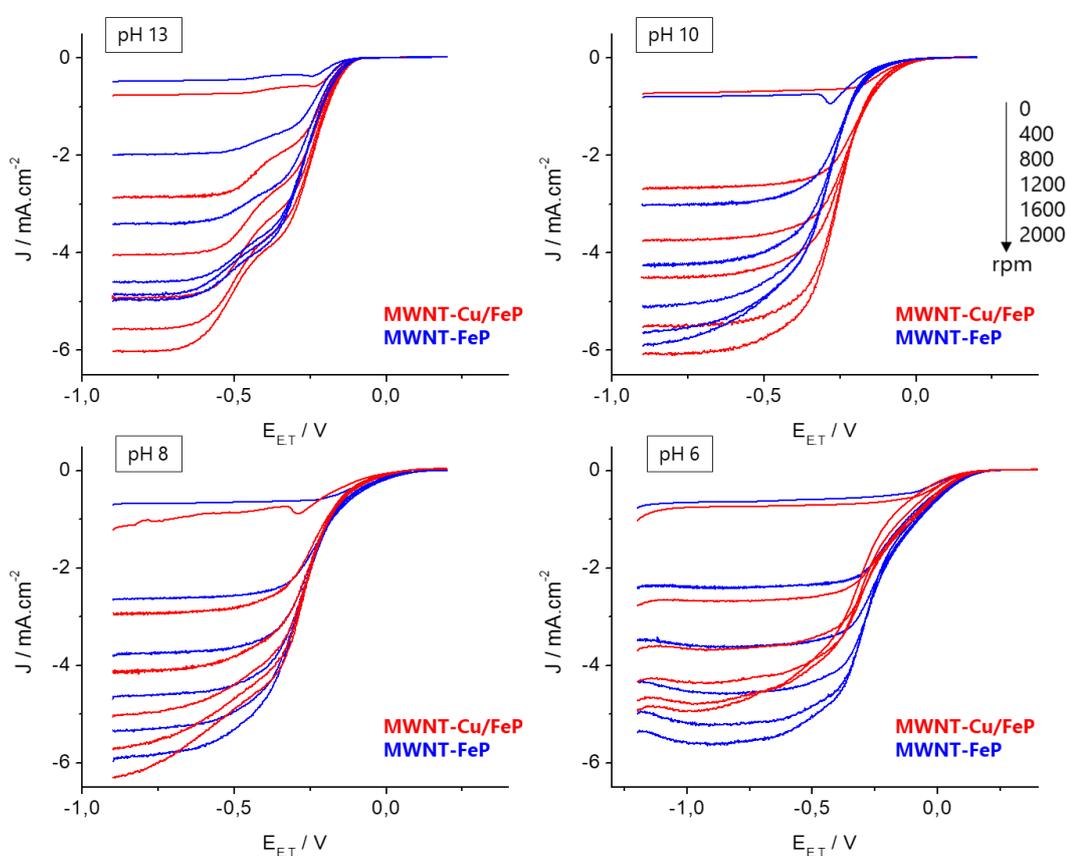


Figure 2-13 : courbes RRDE obtenue à pH 13 (solution de NaOH) et pH 10, 8 et 6 (solution tampon de phosphate) à différentes vitesses de rotation (0, 400, 800, 1200, 1600 et 2000 rpm) MWNT-Cu/FeP (en rouge) et MWNT-FeP (en bleu)

La sélectivité de la réaction est également analysée par l'intermédiaire des courants mesurés à l'anneau. Les courbes obtenues à pH 10 sont représentées dans la Figure 2-14. Lorsque le pallier de diffusion est atteint (vers -0,7 V vs Ag/AgCl), **MWNT**, **Cu/FeP** et **FeP** présentent un courant élevé à l'anneau qui correspond à une production de H₂O₂. Pour les deux assemblages, presque aucune formation de peroxyde d'hydrogène n'est détectée. La présence de « bosse »,

avant que le plateau de diffusion ne soit atteint pour **MWNT**, **MWNT-Cu/FeP** et **MWNT-FeP**, correspond à une première réaction de réduction initiée par les nanotubes de carbone. En effet, ce sont des matériaux actifs en milieu basique^[16,17]. Le nombre d'électrons impliqués dans la réaction de réduction du dioxygène est déterminé à partir des courants mesurés au disque (I_D) et à l'anneau (I_A) à -0,75 V vs Ag/AgCl, et suivant l'équation : $n = \frac{4I_D}{I_D + I_A/N_c}$, avec N_c le coefficient de collecte égal à 0,2, déterminé par le couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Les valeurs obtenues à des pH 13, 10, 8 et 6 sont regroupées dans le Tableau 2-2.

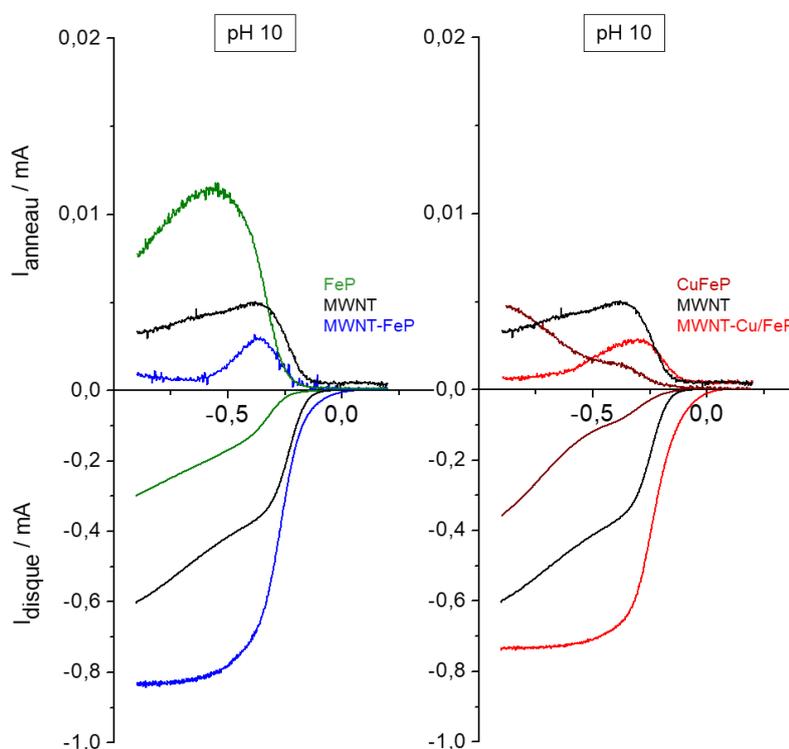


Figure 2-14 : courbes de courant obtenus à l'anneau et au disque en fonction du potentiel pour les assemblages MWNT-FeP, MWNT-Cu/FeP, les nanotubes MWNT et les porphyrines Cu/FeP et FeP.

En l'absence de nanotubes de carbone, la porphyrine bimétallique **Cu/FeP** semble plus active que la porphyrine monométallique **FeP**. Sans support conducteur, le transfert des électrons est limité, ce qui semble affecter les performances catalytiques de la porphyrine monométallique ; cette hypothèse est soutenue par le rapport de Collman qui suggère que sous un flux d'électrons limité, le cuivre et le phénol sont nécessaires en vue d'améliorer la réduction sélective du dioxygène en eau^[2]. Cependant, lorsque les nanotubes de carbone sont ajoutés aux assemblages, aucune différence majeure n'est à noter entre les deux porphyrines.

Chapitre 2 : Synthèse d'assemblage à base de nanotubes de carbone et de porphyrines de fer

	MWNT	FeP	FeCuP	MWNT-FeP	MWNT-FeCuP
pH 13	3.62	3.08	3.61	3.99	3.98
pH 10	3.86	3.34	3.72	3.98	3.98
pH 8	3.91	3.73	3.95	3.99	3.98
pH 6	3.65	^a	3.88	3.96	3.95

Tableau 2-2 : tableau récapitulatif du nombre d'électrons calculé pour les différents échantillons à -0,75 V ; ^a non déterminé

En milieu acide, à des pH inférieurs à 6, les courbes RRDE se superposent et se confondent. L'activité catalytique des porphyrines décroît rapidement à grande vitesse de rotation, dans ce cas, un nouveau dépôt d'encre est nécessaire avant chaque cycle de rotation. Cette perte d'activité est probablement due à la faible stabilité des porphyrines en milieu acide pendant le processus électrochimique.

Bien que la littérature ait observé ce phénomène et proposé des explications s'agissant des phtalocyanines de fer^[18], ce dernier fait encore aujourd'hui l'objet de débats au sein de la communauté scientifique s'agissant des porphyrines de fer^[19-21]. Trois hypothèses alternatives pourraient cependant y apporter des éclaircissements : la démétallation ou la dissolution du métal du site actif ; l'attaque oxydante de H₂O₂ ; ou la protonation du site actif. A ce jour, il n'est pas possible d'identifier clairement un seul type de dégradation pour tous les macrocycles étudiés.

2.2.5. Conclusion

Dans cette partie, l'étude de matériau à base de nanotubes de carbone et de porphyrines à anse mono et bimétallique a été réalisée. Leur caractérisation a permis d'identifier les éléments issus des porphyrines, prouvant ainsi leur présence. Au niveau des propriétés électrocatalytiques, les assemblages présentent systématiquement de meilleurs résultats par rapport aux porphyrines ou aux nanotubes de carbone seuls. Il est à noter que, lorsque la porphyrine est directement déposée sur l'électrode, une très faible activité est observée. Ce comportement est dû au manque d'électrons disponibles pour la réduction : les porphyrines sont incorporées dans du Nafion et seules les molécules en contact direct avec le disque peuvent bénéficier du transfert d'électrons.

A la différence de la porphyrine monométallique, la porphyrine bimétallique montre de meilleurs résultats lorsqu'elle est seule. A l'ajout des nanotubes de carbone, cette différence disparaît cependant : les deux assemblages présentent alors les mêmes comportements et réduisent le dioxygène en eau par l'intermédiaire d'un mécanisme à 4 électrons. Ces résultats permettent d'affirmer le rôle primordial des nanotubes de carbone, qui améliorent sensiblement les propriétés catalytiques des composés. La présence de cuivre semble, quant à elle, ne pas avoir d'influence sur les capacités électrocatalytiques et, de ce fait, les prochaines porphyrines étudiées ne contiennent qu'un seul métal.

Le rôle de l'anse portée par les porphyrines est à approfondir. L'objectif étant d'utiliser les composés catalytiques au sein d'une PEMFC, la non-stabilité des porphyrines de fer en milieu acide est problématique. En réponse, l'ajout d'une fonction ayant le rôle de relai de protons pourrait atténuer le processus de dégradation de la porphyrine et amener une stabilité en milieu acide. Ce constat sert par ailleurs de base, rendant opportune l'étude de nouvelles porphyrines dans la prochaine partie.

2.3. Synthèse d'assemblages à base de porphyrines de fer à anse et de nanotubes de carbone

2.3.1. Introduction et objectif

En 2007, le groupe de Nocera ajoute des acides carboxyliques à des catalyseurs de type *hangman* et établit l'efficacité de ces derniers pour l'ORR, en raison du rôle des fonctions acides en tant que relai de proton^[7]. Des approfondissements ont ensuite été réalisés sur des tétra phényle porphyrines, portant quatre fonctions acides en position *ortho* ou *para*. Les résultats issus de cette étude permettent d'établir que les propriétés catalytiques sont améliorées lorsque les acides sont en position en *ortho*^[9]. Il apparaît dès lors opportun d'étudier l'influence sur les propriétés catalytiques d'une fonction acide portée par une porphyrine à anse.

L'objectif de cette partie est de former des assemblages, composés de porphyrines de fer portant une fonction ayant le rôle de relai de protons avec des nanotubes, puis d'en étudier les propriétés électrocatalytiques.

2.3.2. Synthèse des assemblages

2.3.2.1. Synthèse des porphyrines 1FeP et 2FeP

Les porphyrines utilisées pour les études de cette partie ont été synthétisées par l'équipe du Dr Bernard Boitrel à l'Université de Rennes, elles sont composées d'un cœur porphyrinique contenant du fer et d'une anse portant une ou deux fonctions acides carboxyliques (**1FeP** et **2FeP**). Elles ont été préparées selon une méthode de synthèse reportée dans la littérature^[22], le schéma réactionnel est représenté sur la Figure 2-15.

La première étape est la formation de la porphyrine libre par condensation du dipyrrométhane **10** avec le 2-nitrobenzaldéhyde **11** en milieu acide. Les groupements nitro de la porphyrine **12** sont ensuite réduits en groupements amines, conduisant à un mélange composé de deux atropisomères. La purification du mélange par chromatographie flash amène à l'obtention de l'atropisomère $\alpha\alpha$ **13**, qui est ensuite acylé avec du chlorure de 3-(chlorométhyl)benzoyle en présence de triéthylamine, afin de former la porphyrine **14**. Celle-ci est ensuite condensée avec du malonate de diéthyle en milieu basique pour obtenir la porphyrine **15**, à son tour traitée par BBr_3 afin d'obtenir la porphyrine **16** qui réagit avec du bromure de fer en présence de 2,6-lutidine pour obtenir les porphyrines finales **17** (**1FeP**) et **18** (**2FeP**). Lors cette étape, une décarboxylation partielle est observée : les deux produits sont formés à des proportions égales, puis séparés par chromatographie.

Chapitre 2 : Synthèse d'assemblage à base de nanotubes de carbone et de porphyrines de fer

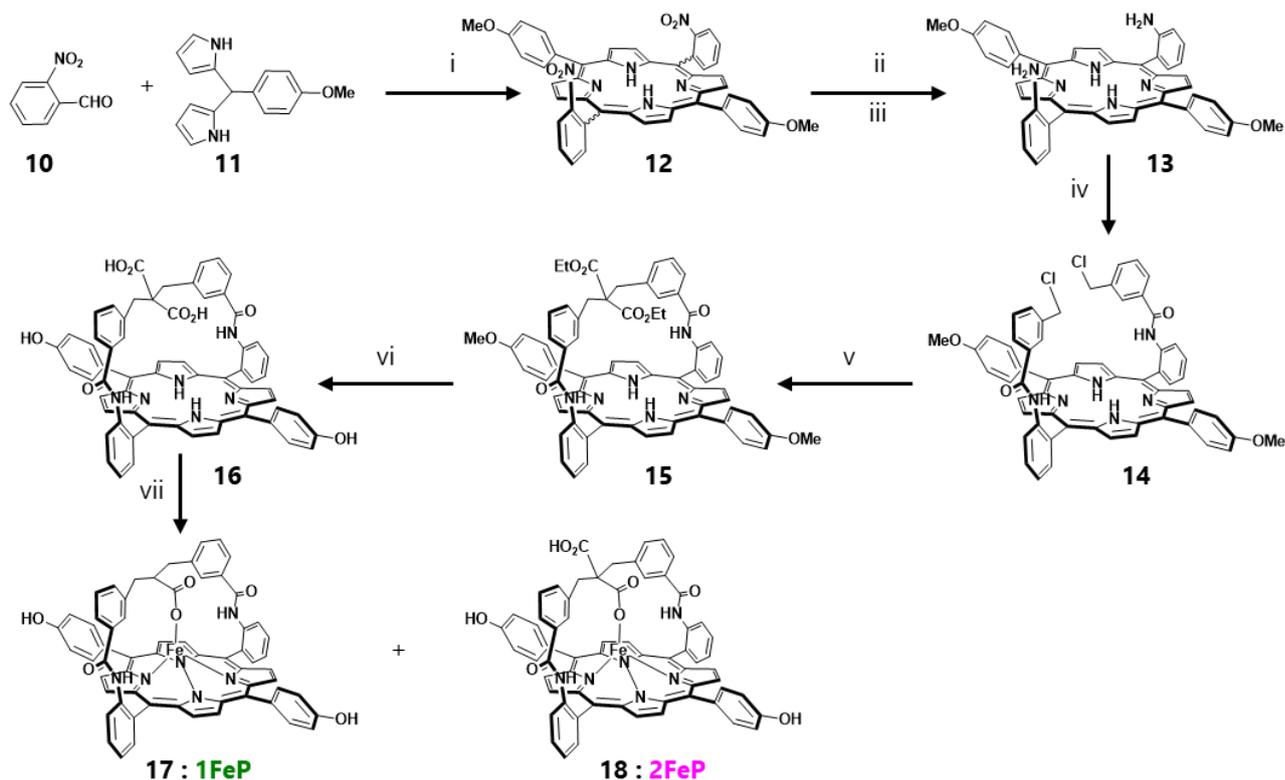


Figure 2-15 : schéma réactionnel de synthèse des porphyrines 1FeP et 2FeP ; (i) CH_2Cl_2 , $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$, 2h, puis DDQ, 20%; (ii) SnCl_2 , HCl, 80%; (iii), chromatographie flash, CH_2Cl_2 , 66%; (iv) Chlorure de 3-(chlorométhyl)benzoyl (3 eq), NEt_3 , THF, 85%; (v) $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ (10 eq.), THF, EtONa température ambiante, 12 h, 80%; (vi) BBr_3 , CH_2Cl_2 , température ambiante 12 h, 80%; (vii) FeBr_2 , 2,6-lutidine, THF, reflux pendant une nuit puis chromatographie sur gel de silice, 1FeP (41%), 2FeP (37%).

2.3.2.2. Synthèse des assemblages par fonctionnalisation non covalente

La purification des nanotubes de carbone ainsi que la formation des assemblages sont, chacun, réalisés en suivant le protocole de la partie 2.2.2.3). Pour référence, les résultats obtenus avec un ratio 3:1 ayant été peu satisfaisants, ils doivent être approfondis. Par conséquent, une comparaison sera opérée entre les ratios 3:1 et 1:1 en masse, afin de démontrer l'influence de la quantité de porphyrine sur les nanotubes de carbone. Les porphyrines de fer **1FeP** et **2FeP** sont immobilisées sur les nanotubes de carbone **MWNT** par dispersion dans du THF à l'aide d'un bain à ultrasons. Après leur formation, les composés sont analysés avec les mêmes méthodes que lors des assemblages précédents.

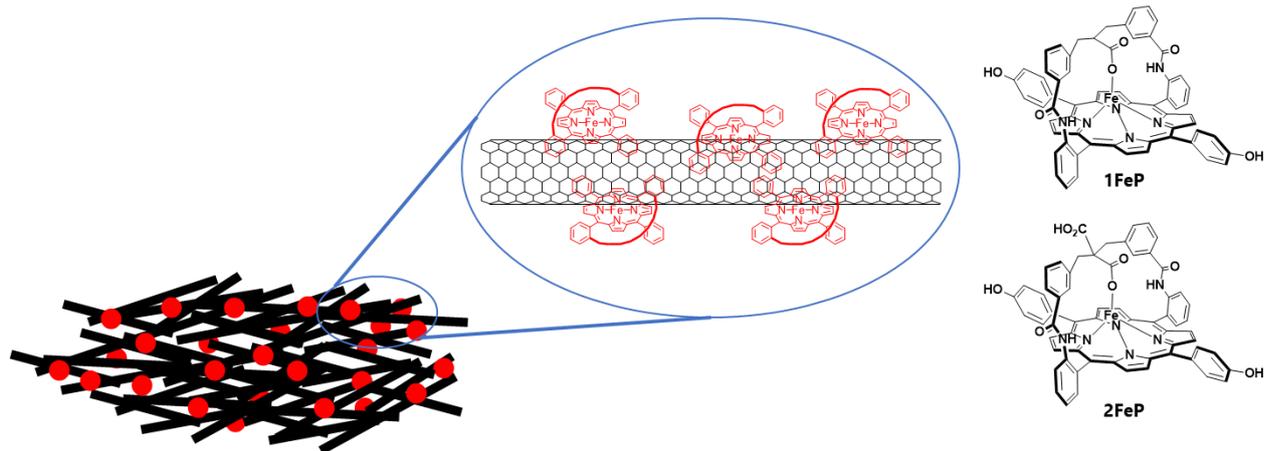


Figure 2-16 : Schéma illustrant les porphyrines de fer 1FeP et 2FeP immobilisés sur les nanotubes de carbone par interactions π -stacking

2.3.3. Caractérisation des assemblages MWNT-1FeP et MWNT-2FeP

En considérant que les deux porphyrines diffèrent seulement de par la présence d'une ou deux fonctions carboxyliques, les caractérisations n'ont été réalisées que pour un seul des deux assemblages : **MWNT-1FeP**.

2.3.3.1. Spectroscopie UV-Vis

L'assemblage **MWNT-1FeP**, les nanotubes seuls **MWNT** et la porphyrine **1FeP** ont été analysés par spectroscopie UV-Vis et les spectres obtenus sont regroupés dans la Figure 2-17.

La porphyrine de fer **1FeP** présente un spectre caractéristique composé d'une bande de Soret à 419 nm et de deux bandes Q à 504 et 672 nm. Le spectre des nanotubes de carbone **MWNT** est également typique puisque le signal de son absorbance est très fort dans la région UV et diminue de façon monotone dans la région du visible et du proche infrarouge. S'agissant du spectre de l'assemblage **MWNT-1FeP**, les bandes de Soret et les bandes Q correspondantes sont visibles. Cette observation confirme ainsi la présence des porphyrines dans l'assemblage

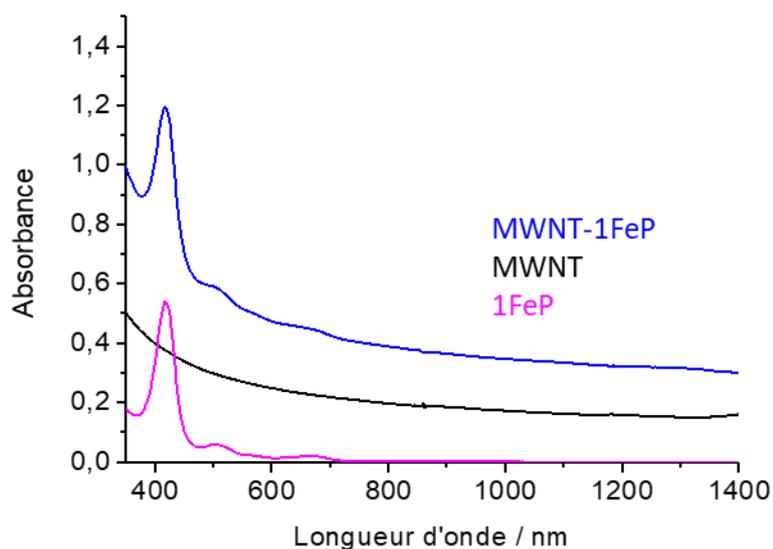


Figure 2-17 : spectres d'absorbance de l'assemblage MWNT-1FeP (en bleu), des nanotubes de carbone seuls MWNT (en noir) et de la porphyrine de fer 1FeP (en rose)

2.3.3.2. Microscopie électronique à balayage

L'assemblage **MWNT-1FeP** a été caractérisé par MEB. Les images obtenues pour **MWNT-1FeP** (Figure 2-18) montrent la présence d'agrégats, désignés par des flèches rouges. Les porphyrines adsorbées ont tendance à s'agréger et former des « bulles » à l'extrémité des nanotubes de carbone. Ces observations confirment ainsi la présence de composés organiques au sein de l'assemblage.

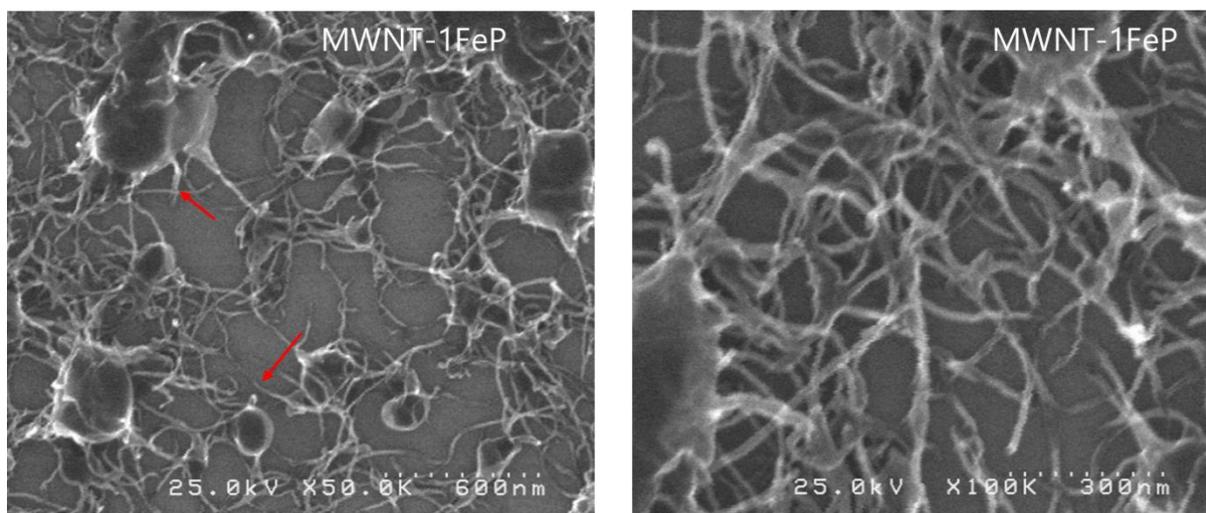


Figure 2-18 : images MEB obtenues pour l'assemblage MWNT-1FeP

2.3.4. Propriétés électrocatalytiques

Les courbes RRDE des porphyrines **1FeP**, **2FeP** et des nanotubes seuls **MWNT** sont comparées à celles des assemblages **MWNT-1FeP** (ratios 1:1 et 3:1) et **MWNT-2FeP** en milieu acide et basique (Figure 2-19, Figure 2-20, Figure 2-21 et Figure 2-22).

Tout d'abord, les ratios 1:1 et 3:1 ont été comparés pour l'assemblage **MWNT-1FeP** : les potentiels de réduction illustrés par les courbes RRDE obtenues à pH 13, 10, 8 et 6 (Figure 2-19) sont alors similaires et présentent donc peu de différences. S'agissant spécifiquement des densités de courant, l'assemblage avec un ratio 3:1 se distingue néanmoins, notamment à pH 6. Les résultats suggèrent que seules les porphyrines en contact avec les nanotubes sont actives. Quant aux porphyrines libres (qui sont loin des nanotubes), elles ne participent au mieux pas à la catalyse, voire viennent dégrader les propriétés catalytiques. En effet, lorsque la quantité de porphyrine augmente, les propriétés électrocatalytiques de l'assemblage ne sont pas améliorées.

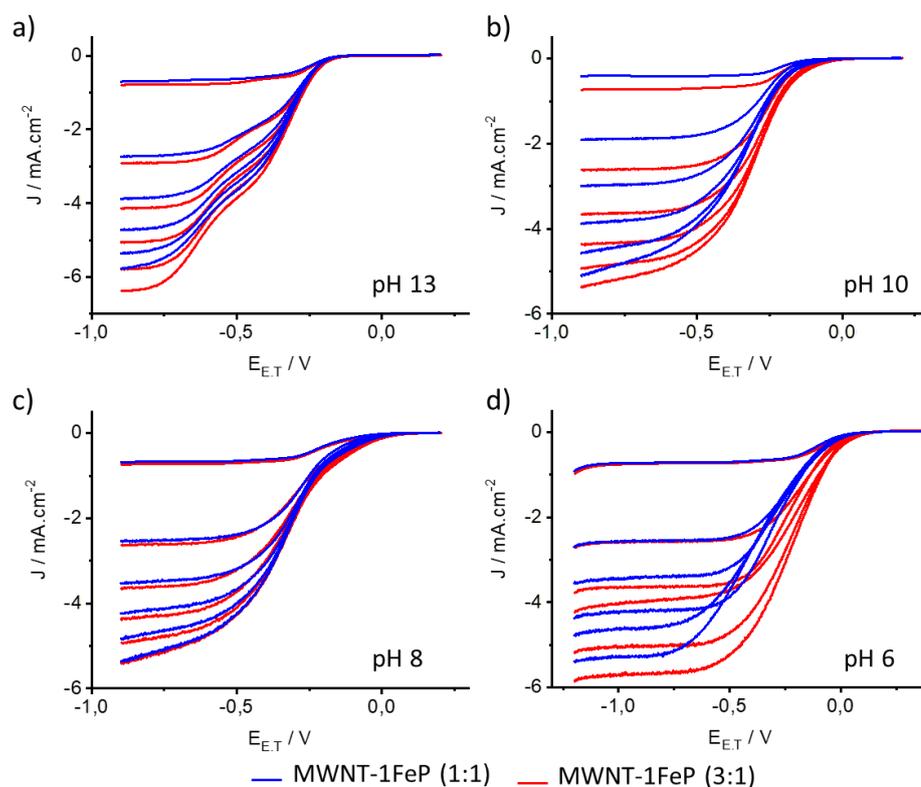


Figure 2-19 : courbes RRDE obtenue à pH 13 (solution de NaOH) et pH 8, 10 et 6 (solution tampon de phosphate) à différentes vitesses de rotation (0, 400, 800, 1200, 1600 et 2000 rpm) MWNT-1FeP 1:1 (en bleu) et 3:1 (en rouge)

Chapitre 2 : Synthèse d'assemblage à base de nanotubes de carbone et de porphyrines de fer

Les courbes des assemblages **MWNT-1FeP** et **MWNT-2FeP** sont ensuite comparées à celles de **1FeP**, **2FeP** et **MWNT** en milieu basique (Figure 2-20). De nouveau, les potentiels de réduction des assemblages sont plus élevés par rapport aux potentiels des nanotubes de carbones et des porphyrines seules. L'ajout de nanotubes de carbone améliore ainsi les propriétés électrocatalytiques des assemblages.

A pH 13, deux vagues sont observées sur les courbes des assemblages **MWNT-1FeP** et **MWNT-2FeP** : à -0,4 et -0,7 V vs Ag/AgCl. Les nanotubes de carbone sont des matériaux actifs pour la réduction de O₂ en milieu basique, et il est fort probable qu'ils soient plus compétitifs par rapport aux mélanges nanotubes/porphyrines à pH 13. Ce phénomène explique l'existence des deux vagues observées pour les assemblages : les nanotubes initient la réaction puis, à plus faible potentiel, les porphyrines prennent le relais. Il est également à noter que lorsque le plateau de diffusion est atteint (-0,8 V vs Ag/AgCl), la densité de courant est plus large d'environ 2 mA.cm⁻² pour **MWNT-1FeP** comparé à **MWNT**. A pH 10 les nanotubes de carbone deviennent moins compétitifs et les deux assemblages ne présentent plus qu'une seule vague de réduction.

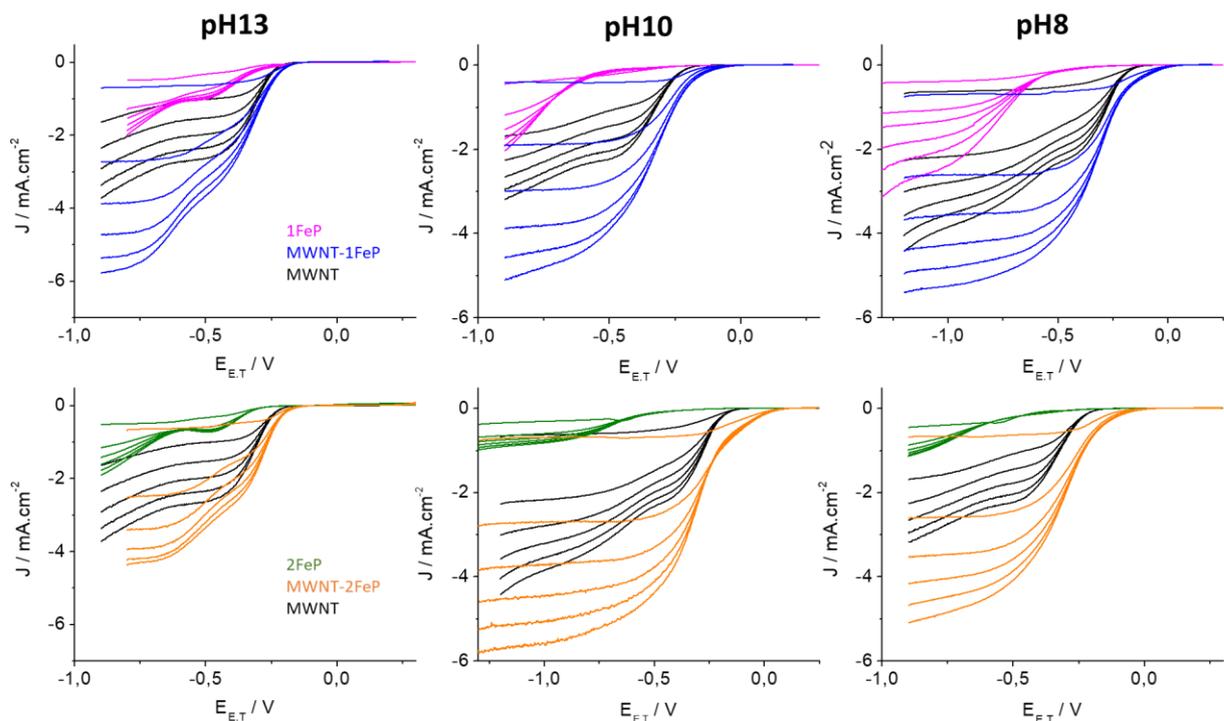


Figure 2-20 : courbes RRDE obtenue à pH 13, pH 10 et pH 8 à différentes vitesses de rotation (0, 400, 800, 1200, 1600 et 2000 rpm) pour MWNT-1FeP, MWNT-2FeP, MWNT, 1FeP et 2FeP.

Chapitre 2 : Synthèse d'assemblage à base de nanotubes de carbone et de porphyrines de fer

Afin d'étudier la stabilité de l'assemblage en milieu acide, l'échantillon **MWNT-1FeP** a été analysé à pH 6, pH 4 et pH 2, les courbes obtenues sont regroupées dans la Figure 2-21. Les composés perdant leur propriété catalytique en raison d'une dégradation de la porphyrine durant le mécanisme électrochimique, l'activité du catalyseur diminue progressivement, puis disparaît complètement au bout de 3 cycles de rotation. Pour pallier ce phénomène, un nouveau dépôt est rendu nécessaire à chaque cycle de rotation.

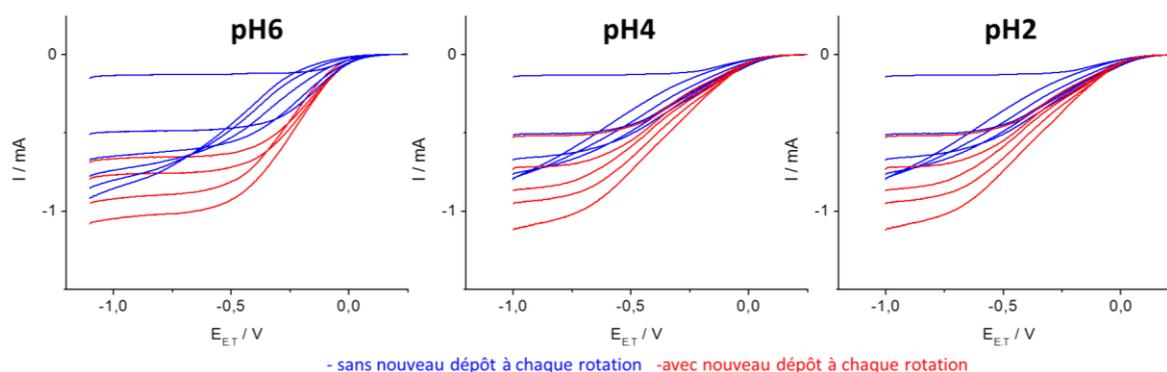


Figure 2-21 : courbes RRDE obtenue à pH 6, 4 et 2 (solution tampon de phosphate) à différentes vitesses de rotation (0, 400, 800, 1200, 1600 et 2000 rpm) pour MWNT-1FeP

En milieu acide (Figure 2-22), les deux assemblages ont de meilleures propriétés par rapport à **MWNT**, **1FeP** et **2FeP**, et présentent des potentiels de réduction (-0,09 et -0,08 V vs Ag/AgCl) et des densités de courants élevés à 800 rpm (-3,5 et 4 mA.cm⁻²). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus précédemment : l'ajout de nanotubes de carbone améliore en effet les propriétés catalytiques.

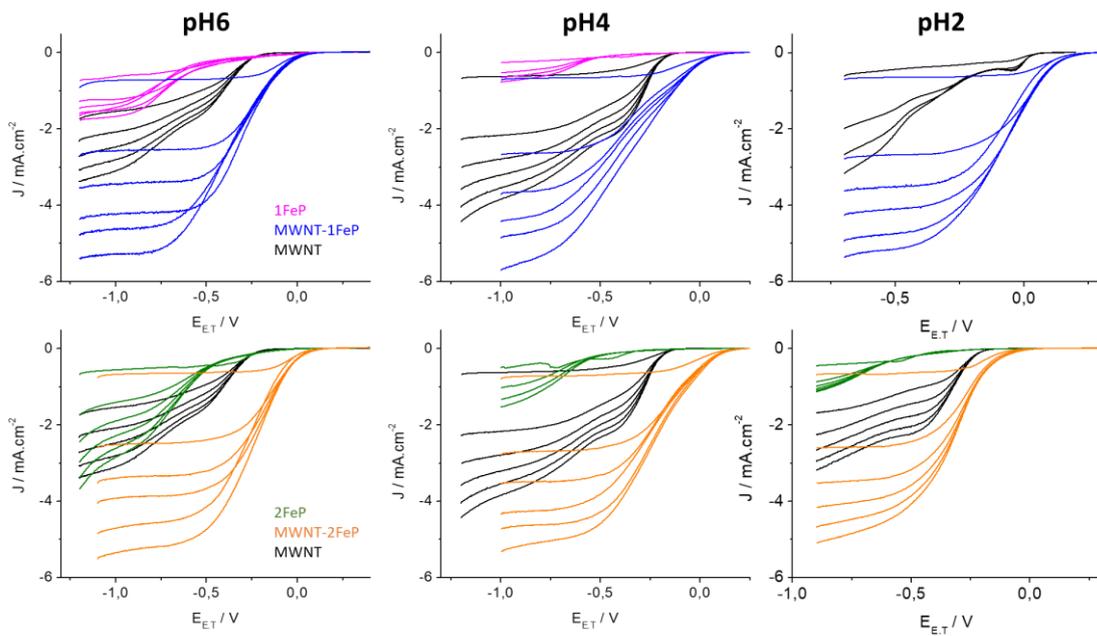


Figure 2-22 : courbes RRDE obtenue à pH6, 4 (solution tampon de phosphate) à différentes vitesses de rotation (0, 400, 800, 1200, 1600 et 2000 rpm) pour MWNT-1FeP, MWNT-2FeP, MWNT, 1FeP et 2FeP.

Concernant l'influence de la fonction acide carboxylique, les courbes des deux assemblages sont très similaires. La présence d'une telle fonction proche du métal n'a donc pas d'impact, et le Nafion dans lequel le mélange est incorporé assure déjà la disponibilité des protons.

La sélectivité de la réaction est analysée par l'intermédiaire des courants mesurés à l'anneau. En considérant que les deux assemblages **MWNT-1FeP** et **MWNT-2FeP** présentent les mêmes propriétés catalytiques, les mesures n'ont été réalisées que pour un seul des deux assemblages.

Le nombre d'électrons a été calculé grâce à la formule $n = \frac{4I_D}{I_D + I_A/N_c}$ et aux courbes de courant obtenues au disque et à l'anneau, les résultats sont regroupés dans le Tableau 2-3. Dans la mesure où les propriétés des deux porphyrines sont similaires, la Figure 2-23 ne reporte que les courbes obtenues pour **MWNT-1FeP**, **MWNT** et **1FeP** à pH 13 et pH 10.

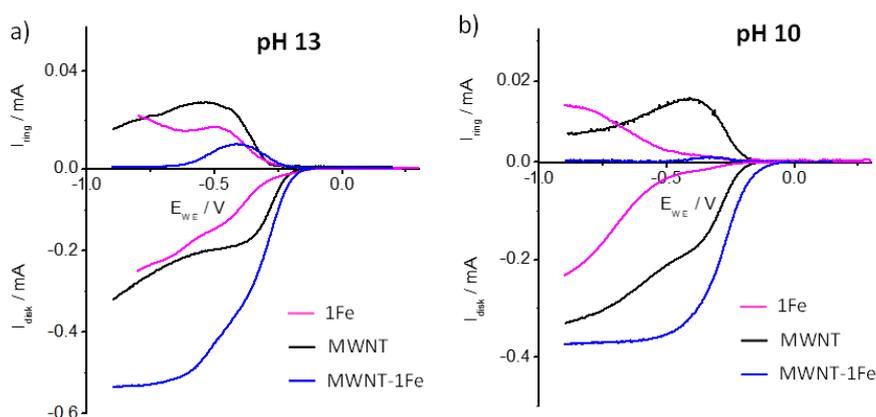


Figure 2-23 : courbes de courant obtenus à l'anneau et au disque en fonction du potentiel pour les assemblages MWNT-1FeP, MWNT-2FeP, les nanotubes MWNT et les porphyrines 1FeP et 2FeP.

	1Fe	MWNT	MWNT-1Fe
pH 10	3.22	3.54	3.98
pH 13	2.81	2.82	3.97

Tableau 2-3 : tableau récapitulatif du nombre d'électrons calculé pour les différents échantillons à -0,75 V

Le courant à l'anneau est directement lié à la production de peroxyde d'hydrogène. Lorsque le pallier de diffusion est atteint (-0,75 V vs Ag/AgCl), il n'y a aucune production de peroxyde d'hydrogène pour **MWNT-1FeP**, contrairement à **MWNT** et **1FeP**. A pH 13, l'apparition de « bosse » entre -0,20 et -0,70 V vs Ag/AgCl atteste de la production de H₂O₂, conséquence de la réduction initiale par les nanotubes de carbone.

2.3.5. Conclusion

Dans cette partie, deux assemblages composés de porphyrines de fer à anse portant une ou deux fonctions carboxyliques, d'une part, et de nanotubes de carbone, d'autre part, ont été synthétisés et caractérisés. Les différentes méthodes analytiques ont permis de confirmer la présence des porphyrines au sein des assemblages. S'agissant des propriétés électrocatalytiques, plusieurs conclusions peuvent être formulées. Bien que l'activité des nanotubes de carbone pour la réduction du dioxygène est légère, les quantités de peroxyde d'hydrogène produites sont, quant à elles, importantes. S'agissant des porphyrines, leur activité catalytique est faible lorsqu'elles sont directement déposées sur l'électrode. Ce phénomène s'expliquant par le manque d'électrons disponible afin de réaliser la réduction du dioxygène.

Lorsque les deux composés sont combinés, l'activité catalytique augmente et s'illustre par une faible surtension, sans production de peroxyde d'hydrogène : la réduction se fait via un mécanisme à 4 électrons. Cependant, en milieu acide et en dessous d'un pH 6, l'activité catalytique est fortement perturbée et diminue rapidement. Ce phénomène est causé par l'instabilité des porphyrines de fer en milieu acide, suite à une éventuelle démétallation, telle qu'observée dans la partie précédente. Renforcer les interactions entre les porphyrines et les nanotubes permettraient de pallier ce problème d'instabilité et ainsi d'augmenter l'activité catalytique. Dès lors, l'objectif de la prochaine partie est de former des assemblages plus rigides en ayant recours à une nouvelle méthode de fonctionnalisation.

Une partie de ces travaux a été publiée dans le *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*^[23].

2.4. Polymérisation des porphyrines de fer à anse autour des nanotubes de carbone

2.4.1. Introduction et objectif

La fonctionnalisation non covalente, présentée dans le premier chapitre, permet une meilleure préservation des propriétés électroniques des nanotubes de carbone. Cependant, les interactions par π -stacking sont faibles et entraînent un manque de stabilité de l'assemblage obtenu. Développer de nouvelles techniques, permettant le contrôle de la fonctionnalisation ainsi que la préservation des propriétés de l'assemblage, est donc souhaitable. En 2014, le LICSEN développe une méthode alternative de fonctionnalisation, basée sur la polymérisation par couplage de Hay de porphyrines de cobalt autour des nanotubes de carbone^[24] (Figure 2-24). Sur la base des résultats obtenus, les assemblages semblent robustes : après polymérisation, ils peuvent être facilement manipulés (filtration et redispersion dans un nouveau solvant). Par ailleurs, les propriétés électrocatalytiques pour la réduction du dioxygène sont meilleures et passent par un mécanisme à 4 électrons. En dépit de ce constat, les macrocycles (porphyrines de cobalt) utilisés ne possèdent pas d'anse, dont le rôle est de limiter l'agrégation des porphyrines. Aucun contrôle du nombre de couches autour des nanotubes n'est donc possible. Dans cette optique, l'objectif est à présent de synthétiser des assemblages composés des porphyrines de fer à anses dérivées de **1FeP** et **2FeP**. Ces porphyrines portent des groupements alcynes permettant leur polymérisation autour des nanotubes de carbone

Chapitre 2 : Synthèse d'assemblage à base de nanotubes de carbone et de porphyrines de fer

via un couplage de Hay. L'assemblage obtenu sera caractérisé suivant les mêmes méthodes que les composés des parties précédentes.

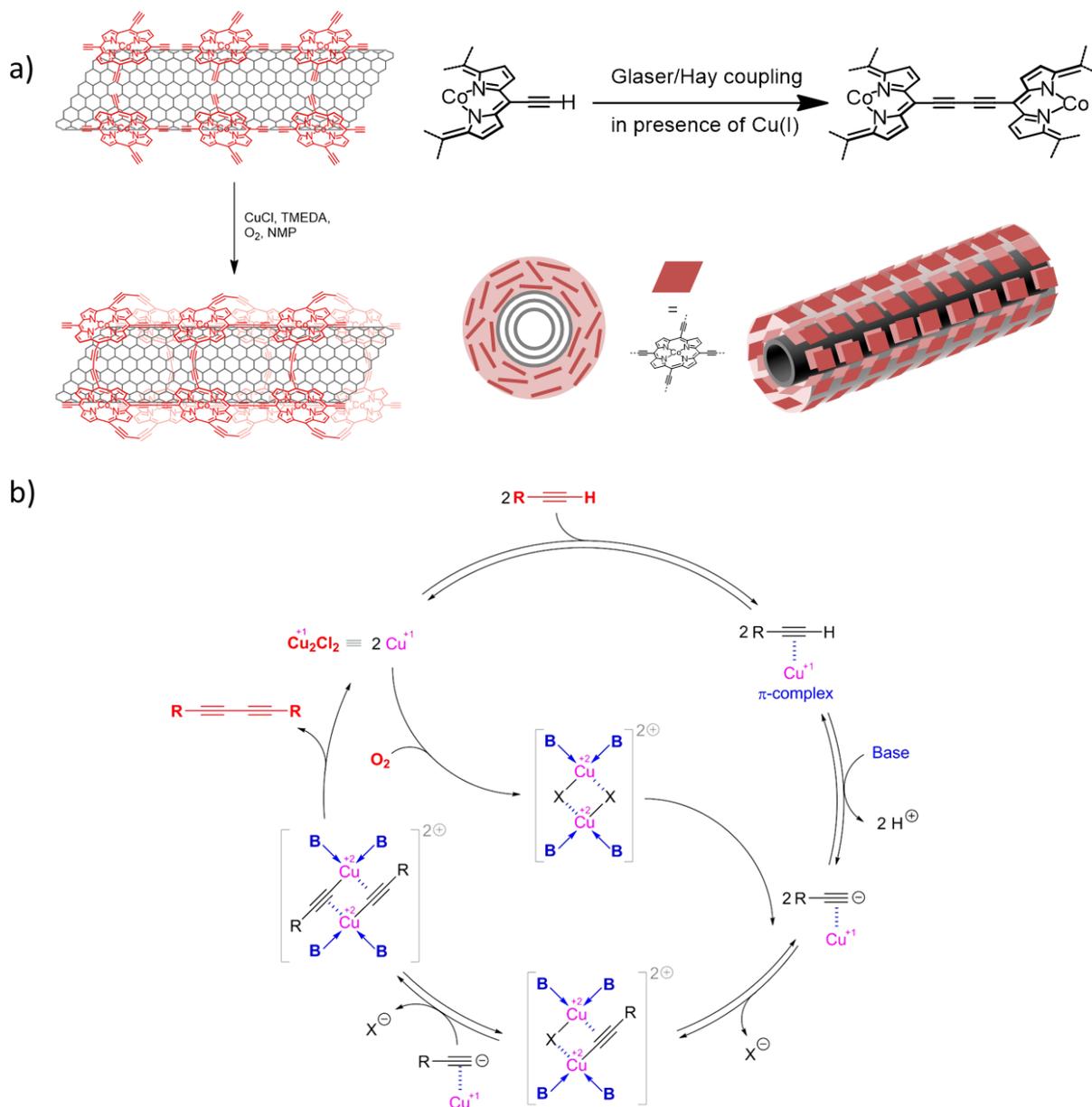


Figure 2-24 : a) figure illustrant la polymérisation des porphyrines par l'intermédiaire d'un couplage de Hay autour des nanotubes de carbone [24], b) mécanisme du couplage de Hay

2.4.2. Synthèse des assemblages

2.4.2.1. Synthèses des porphyrines 3FeP et 4FeP

Les porphyrines utilisées dans les études ci-dessous ont été synthétisées par l'équipe du Dr Bernard Boitrel à l'Institut des Sciences Chimiques à l'Université de Rennes. Les deux porphyrines de fer à anse portent des groupement alcynes et l'anse est composée d'une

fonction carboxylique (**3FeP**) ou une fonction ester (**4FeP**). De nouveau, le rôle de l'anse est d'empêcher la formation d'agrégats entre les porphyrines, permettant ainsi l'interaction d'une seule face disponible avec celle des nanotubes de carbone. La comparaison entre la fonction carboxylique et ester permet de confirmer la non-nécessité d'un groupement de relai de protons ; les groupements alcynes permettent le couplage entre les porphyrines par couplage de Hay^[25]. Le mécanisme du couplage de Hay est représenté par la figure .

Le schéma réactionnel de la synthèse des porphyrines est décrit et représenté dans la Figure 2-25. La porphyrine **21** est formée par une condensation entre le dipyrrométhane **20** et l'aldéhyde **19**. Les fonctions nitro de la porphyrine **21** sont réduites pour former un mélange d'atropoisomères. La purification du mélange permet d'obtenir la porphyrine $\alpha\alpha$ **22** qui réagit avec du chlorure de 3-(chlorométhyl)benzoyle, pour former la porphyrine **23**. Son traitement en conditions basiques avec du malonate de di-tert-butyle ou du malonate de diéthyle permet d'obtenir respectivement les porphyrines **24a** et **24b**. Un traitement acide permet de réaliser le clivage des groupements esters de la porphyrine **24a**, tout en laissant les groupements alcynes non affectés et en formant la porphyrine **25**. Les deux porphyrines **24b** et **25** sont métallées par réaction avec FeBr_2 en présence de 2,6-lutidine pour obtenir les porphyrines de fer finales **26** (**3FeP**) et **27** (**4FeP**).

Chapitre 2 : Synthèse d'assemblage à base de nanotubes de carbone et de porphyrines de fer

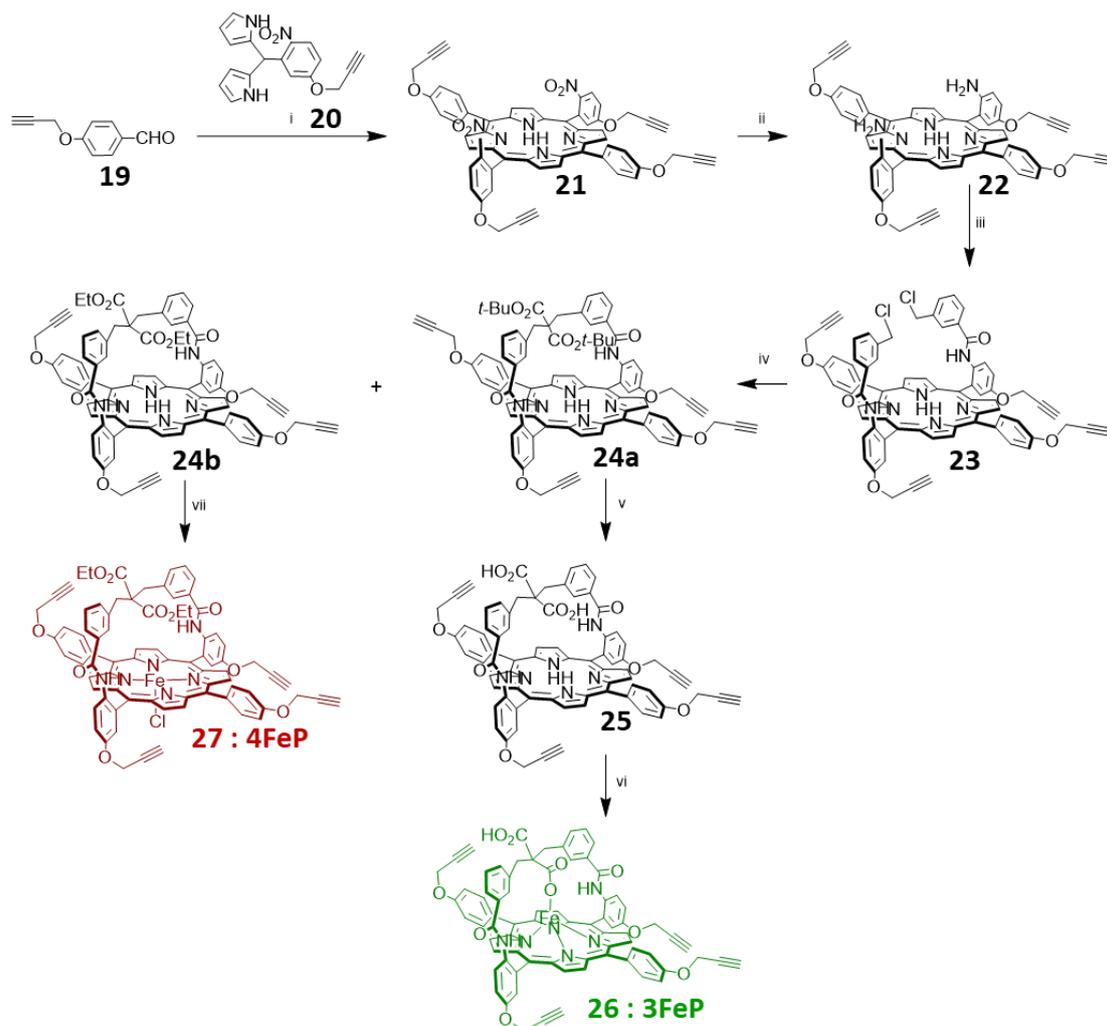


Figure 2-25 : schéma réactionnel de synthèse des porphyrines 3FeP et 4FeP ; (i) CH_2Cl_2 , $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$, puis DDQ, 34% ; (ii) SnCl_2 , HCl/EtOH (25/1), 80% ; (iii), chromatographie flash, CH_2Cl_2 , 66% ; Chlorure de 3-(chlorométhyle)benzoyl (3 eq), CH_2Cl_2 , NEt_3 , 97% (iv) $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ (10 eq.), THF, EtONa , 80% ou $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{tBu})_2$ (5 eq), THF, $t\text{-BuOK}$, 60% ; (v) HCl concentrée, THF, 60% ; (vi) FeBr_2 , 2,6-lutidine, THF, 36h, TA, colonne chromatographie après oxydation à l'air et lavage avec HCl (1M), 90% ; (vii) THF, FeBr_2 , à reflux une nuit, 2,6-lutidine, 90%

2.4.2.2. Synthèse des assemblages MWNT-3FeP et MWNT-4FeP

La préparation des assemblages est représentée dans la Figure 2-26. Les nanotubes de carbone sont préalablement purifiés suivant la méthode employée dans la partie 2.2.2.3, puis une dizaine de mg est dispersée dans une centaine de ml de NMP à l'aide d'un bain à ultrasons, jusqu'à obtention d'une solution homogène. Les porphyrines de fer (**3FeP** ou **4FeP**) sont ensuite ajoutées à la solution, puis dispersées de nouveau au bain à ultrasons. Cette étape permet l'immobilisation des porphyrines par π -stacking sur les nanotubes de carbone. En parallèle, une solution fraîche de catalyseur, à base de chlorure de cuivre (I) et de ligand N,N,N',N' -tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) dans du NMP anhydre est préparée, puis

Chapitre 2 : Synthèse d'assemblage à base de nanotubes de carbone et de porphyrines de fer

ajoutée au mélange de nanotubes et porphyrines. La réaction, mise sous agitation, est laissée sous atmosphère d'oxygène et est suivie par spectroscopie UV-Vis. La réaction est arrêtée lorsque les spectres des assemblages présentent les bandes caractéristiques des porphyrines de fer. Le mélange est alors purifié par filtration puis lavé successivement avec de la NMP afin d'éliminer l'excès de porphyrines n'ayant pas réagi, avec de l'eau, avec une solution de NH_4Cl pour enlever toute trace de catalyseur de cuivre, de nouveau avec de l'eau et enfin avec de la NMP. Afin d'éliminer les éventuels produit adsorbés à la surface des nanotubes, les assemblages sont de nouveau dispersés dans de la NMP, filtrés sous vide et lavés successivement avec de la NMP, du THF et enfin du DCM. Cette étape est renouvelée jusqu'à ce que le filtrat ne contienne plus de porphyrines (contrôle par spectroscopie UV-Vis).

Les assemblages obtenus (**MWNT-3FeP** et **MWNT-4FeP**) sont ensuite séchés sous vide à 80°C afin d'éliminer les éventuels résidus de NMP.

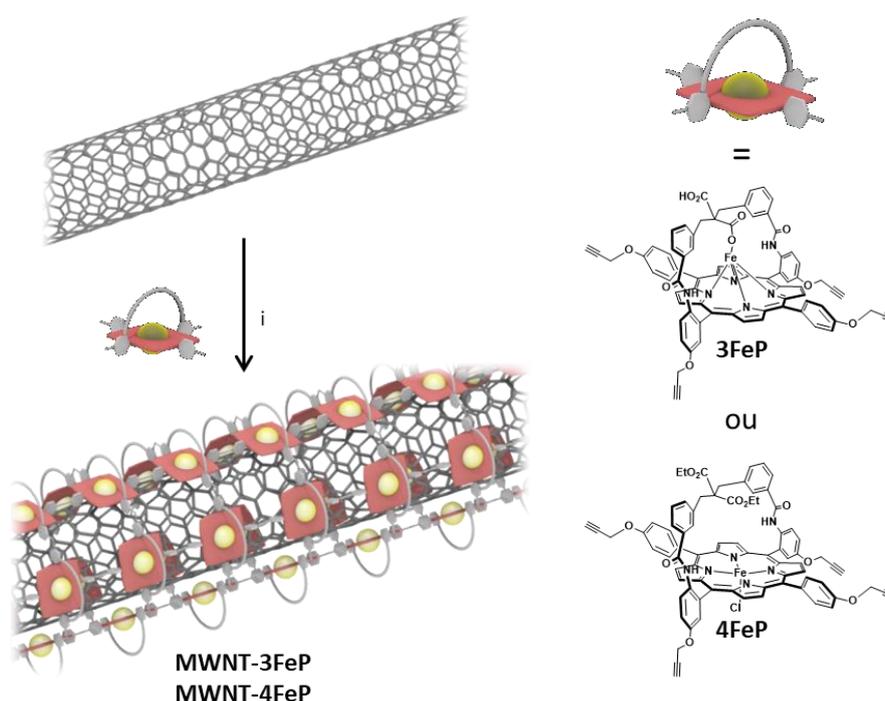


Figure 2-26 : figure illustrant la polymérisation des porphyrines 3FeP et 4FeP autour des nanotubes de carbone ;
(i) CuCl , TMEDA, NMP, O_2 pendant 24h à T.A

2.4.3. Caractérisation des assemblages MWNT-3FeP et MWNT-4FeP

Cette partie est dédiée à la caractérisation des assemblages composés de porphyrines polymérisées autour des nanotubes (**MWNT-3FeP** et **MWNT-4FeP**), ainsi que les porphyrines **3FeP** et **4FeP** et les nanotubes de carbone seuls **MWNT**.

2.4.3.1. Spectroscopie UV-Vis

Les spectres UV-Vis de **MWNT**, **MWNT-3FeP** et **MWNT-4FeP** sont représentés dans la Figure 2-27. De nouveau, le spectre des nanotubes de carbone seuls présente une forte absorbance dans la région UV, ainsi qu'une diminution du signal dans les régions du visible et proche Infrarouge. La bande de Soret et les bandes Q sont caractéristiques des porphyrines. Dans les spectres des assemblages, ces bandes sont respectivement visibles à 425 nm et entre 500 et 600 nm. Cette observation confirme ainsi la présence des porphyrines après filtration et redispersion des assemblages.

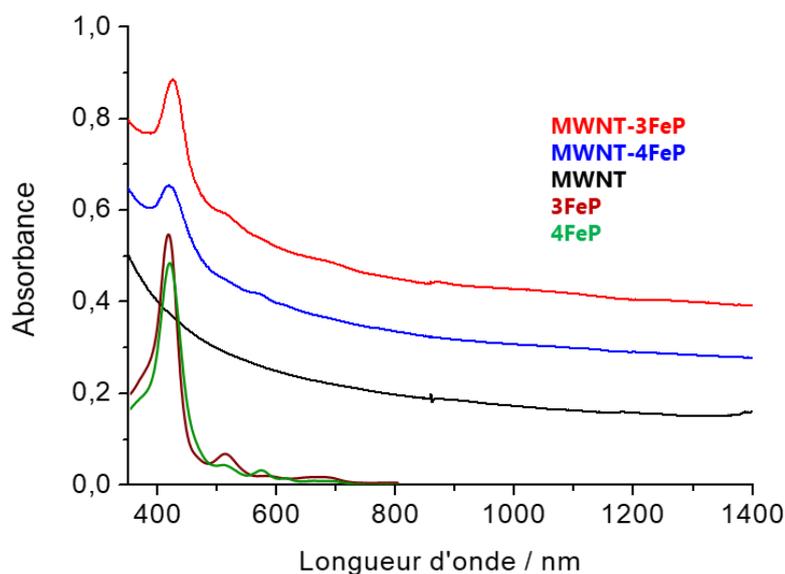


Figure 2-27 : spectre UV-Vis correspondant aux échantillons MWNT-3FeP (rouge), MWNT-4FeP (bleu), MWNT (noir), 3FeP (jaune) et 4FeP (vert)

2.4.3.2. Spectroscopie de photoélectrons X

Les analyses XPS permettent d'obtenir des informations qualitatives sur les éléments dont sont composés les assemblages. Le spectre d'ensemble des échantillons **MWNT**, **MWNT-3FeP** et **MWNT-4FeP** est représenté dans la Figure 2-28a. Les nanotubes de carbone seuls présentent deux principaux pics à environ 283 eV et 533 eV correspondant à l'atome de carbone et

d'oxygène (issu du traitement oxydant de la purification). Les spectres des deux assemblages (**MWNT-3FeP** et **MWNT-4FeP**) exposent quant à eux des pics supplémentaires à environ 399 eV et 723 eV, correspondants aux atomes d'azote et de fer provenant des porphyrines. Le pic représenté par un astérisque et se retrouvant sur chaque spectre, correspond à l'atome de fluor issu du filtre en PTFE sur lequel est déposé l'échantillon lors de l'analyse.

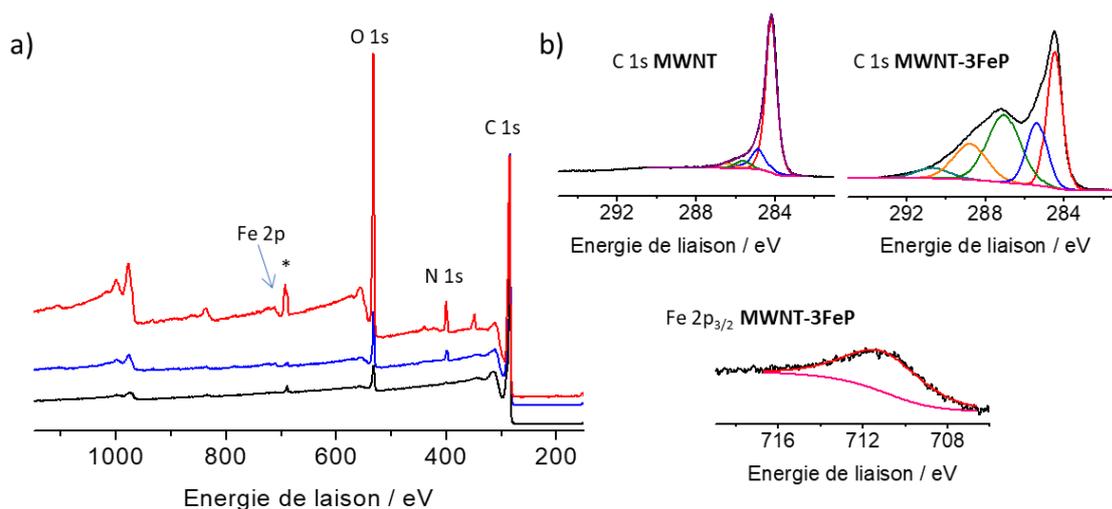


Figure 2-28 : (a) spectre XPS de MWNT (noir), MWNT-3FeP (rouge) et MWNT-4FeP (bleu) ; (b) déconvolution des spectres XPS de C_{1s} issu de MWNT et de C_{1s} et de Fe_{2p} issu de l'assemblage MWNT-3FeP

La déconvolution du signal pour C_{1s} de **MWNT** et **MWNT-3FeP** est représentée dans la Figure 2-28b. Pour les nanotubes seuls, les contributions en carbone sp², sp³ et C-O sont visibles – contrairement au spectre des assemblages, dont le motif diffère avec des contributions à de plus hautes énergies, justifiées par la présence de composés organiques autour des nanotubes de carbone. Les analyses par XPS permettent également d'avoir une estimation du pourcentage atomique du fer : les valeurs obtenues sont de 0,1 % et 0,08 % pour **MWNT-3FeP** et **MWNT-4FeP** respectivement. En dépit de l'imprécision de ces résultats, qui s'explique par l'incertitude de la méthode d'analyse, il est néanmoins possible d'établir la présence de fer, en faible quantité, dans les matériaux obtenus.

2.4.3.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation servant à mesurer la diffusion non élastique des photons dans un milieu. Lorsqu'un faisceau irradie un matériau, une grande partie du rayonnement diffuse à une longueur d'onde égale à celle du rayonnement incident : c'est la diffusion de Rayleigh. Une petite partie des photons diffuse, quant à elle à une longueur

différente : c'est la diffusion inélastique (Stokes ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur les photons nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques vibrationnels.

Les analyses par spectroscopie Raman permettent à la fois de confirmer la présence des deux composés dans l'assemblage, mais également la polymérisation des porphyrines autour des nanotubes. En effet, en général, la triple liaison de la fonction alcynes possède une vibration différente en fonction de l'atome, ou du groupement chimique, qu'elle possède : alcyne terminal ou alcyne protégé par un groupement fonctionnel.

La Figure 2-29 illustre le spectre Raman de l'assemblage **MWNT-3FeP**, des nanotubes de carbone seuls **MWNT** ainsi que des porphyrines **3FeP**. Le spectre des nanotubes seuls se compose de bandes D et G situées entre 1330 et 1570 cm^{-1} , ainsi que de bandes de second ordre 2D et D+G vers 2500-3000 cm^{-1} . De plus, les bandes des porphyrines seules, situées vers 350 cm^{-1} et entre 1000 et 1600 cm^{-1} , sont également visibles dans le spectre des assemblages. Ces observations confirment la présence de porphyrines autour des nanotubes. Bien que les bandes caractéristiques des triples liaisons soient normalement visibles vers 2100 cm^{-1} , ces dernières ne figurent ni dans le spectre de **FeP** ni dans celui de l'assemblage **MWNT-3FeP** contrairement à ce qui avait été observé lors des études du LICSEN en 2014 ^[24]. La faible quantité de porphyrine au sein l'assemblage, observée auparavant, peut expliquer l'absence du signal des triples liaisons.

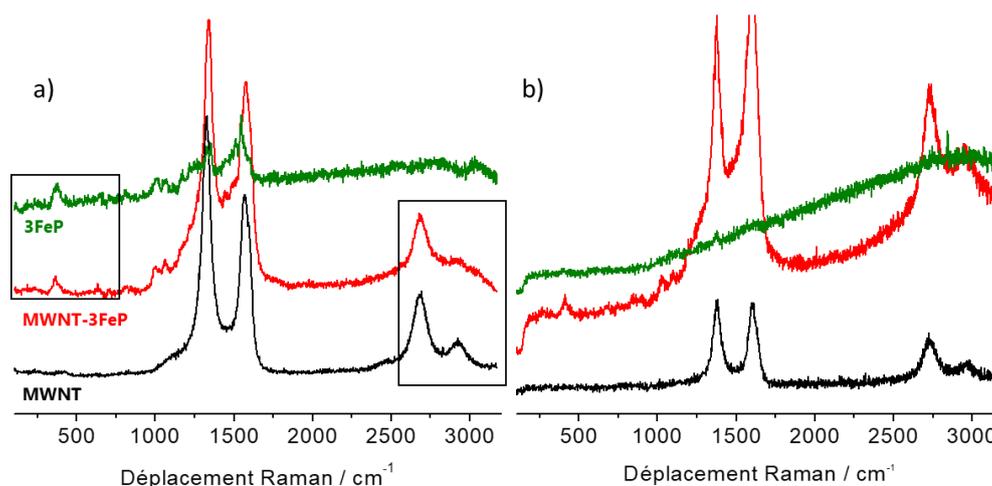


Figure 2-29 : (a) et (b) spectres Raman mesurés 532 nm et à 476 nm pour MWNT (noir), MWNT-3FeP (rouge) et 3FeP (vert)

2.4.3.4. Microscopie des assemblages

Les nanotubes fonctionnalisés ont été caractérisés par deux types de microscopies électroniques : à balayage (MEB) et en transmission (MET). La comparaison des images, entre les porphyrines **3FeP** polymérisées autour des nanotubes d'une part, et celles immobilisées à la surface des nanotubes d'autre part, est reportée dans la Figure 2-30a. Dans le premier cas, une surface homogène et sans agrégats visibles est observée : les porphyrines sont localisées uniformément et exclusivement autour des nanotubes. Dans le deuxième cas, les porphyrines ont tendance à s'agréger et former des « bulles » de matière organique à l'extrémité des nanotubes de carbone. Ces observations permettent d'établir une hypothèse portant sur les interactions entre les porphyrines et les nanotubes : ces dernières sont faibles, permettant aux deux composés de se séparer lors de la préparation des échantillons. Les images obtenues par MET (Figure 2-30b) confirment la présence d'une couche homogène autour des nanotubes de carbone, qui n'est pas visible autour des **MWNT** seuls.

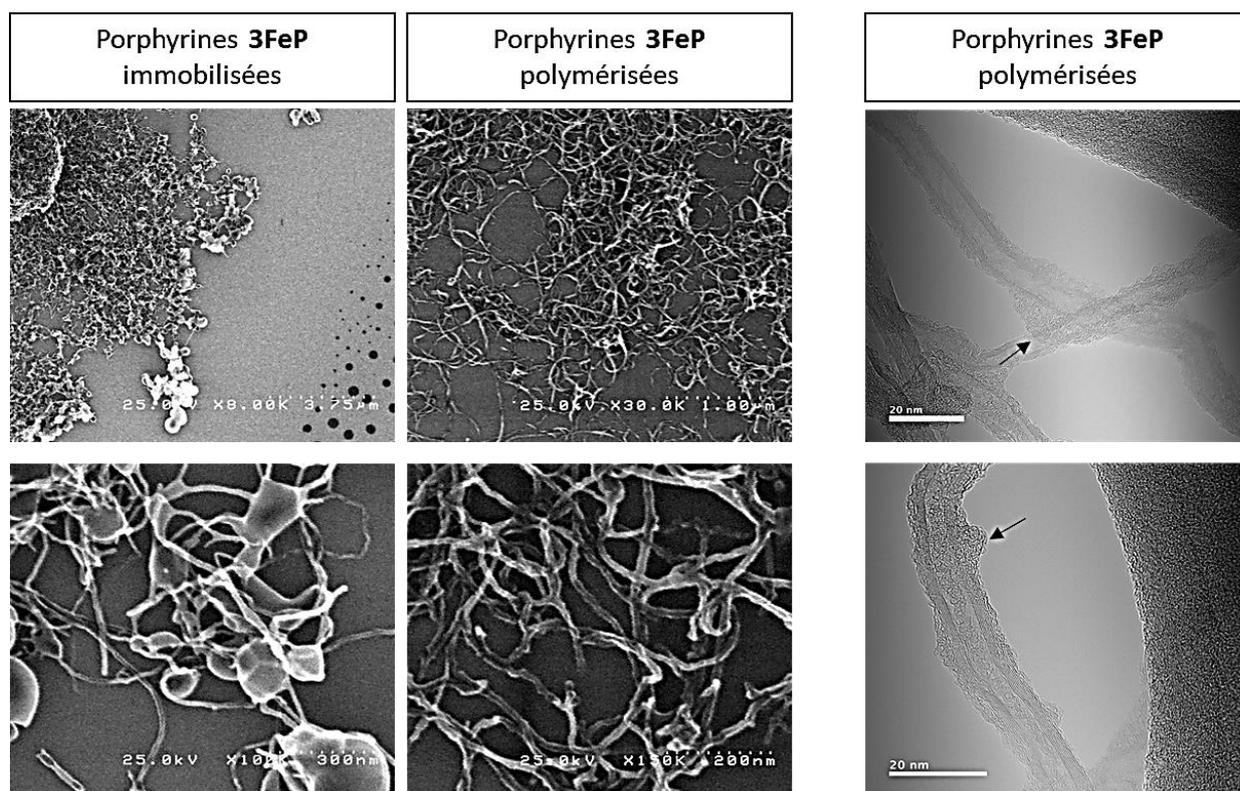


Figure 2-30 : (a) images MEB obtenues pour MWNT-3FeP (porphyrine polymérisée) et a-MWNT-3FeP (porphyrine immobilisée); (b) images MET obtenues pour MWNT-3FeP

2.4.3.5. Bilan des caractérisations

Les nanotubes fonctionnalisés ont été caractérisés par différentes méthodes, et les spectroscopies UV-Vis et XPS ont permis de valider la présence des porphyrines au sein des assemblages. Ces dernières sont cependant en faible quantité, ainsi que reflété par les bas pourcentages atomiques en fer obtenus par XPS.

Bien que les triples liaisons ne soient pas visibles sur les spectres Raman, les porphyrines semblent polymérisées autour des nanotubes de carbone. En effet, les images obtenues au MEB et au MET indiquent la présence d'une couche homogène, qui ne serait pas visible dans l'hypothèse où les porphyrines se trouvent simplement à la surface des nanotubes.

Après leur caractérisation, les nanotubes fonctionnalisés sont analysés par RRDE pour leurs propriétés électrocatalytiques pour la réduction du dioxygène. Les résultats obtenus pour les différents assemblages, sont présentés dans la partie suivante.

2.4.4. Propriétés électrocatalytiques

Les propriétés électrocatalytiques des échantillons ont été caractérisées par RRDE. Suivant la même méthode que dans les deux parties précédentes, les encres sont préparées en dispersant les composés **MWNT-3FeP**, **MWNT-4FeP**, **MWNT**, **3FeP** et **4FeP** dans un mélange d'éthanol et de Nafion, jusqu'à obtention d'une solution homogène sans agrégats. Une encre composée de porphyrines directement immobilisées sur les nanotubes de carbone (**a-MWNT-3FeP**) a également été préparée afin d'établir l'influence de la polymérisation des porphyrines.

A l'instar des échantillons précédents, l'influence de l'ajout des nanotubes de carbone est d'abord étudiée. Par souci de clarté, la Figure 2-31 représente les courbes obtenues à 800 rpm pour les composés **MWNT**, **MWNT-3FeP**, **a-MWNT-3FeP** et **3FeP**. En milieu basique, la porphyrine **3FeP** débute la réduction à un potentiel très faible et à pH 6, elle semble très peu active. Les nanotubes de carbone seuls **MWNT** sont quant à eux plus actifs dans les deux milieux. Leurs caractéristiques sont similaires à celles des résultats obtenus précédemment. Enfin, leur ajout dans les assemblages **MWNT-3FeP** et **a-MWNT-3FeP** améliore considérablement les propriétés du matériau. Ces résultats sont similaires et restent cohérents avec ceux obtenus dans les parties précédentes et viennent ainsi réitérer le rôle crucial des nanotubes de carbone dans le transfert d'électrons.

Chapitre 2 : Synthèse d'assemblage à base de nanotubes de carbone et de porphyrines de fer

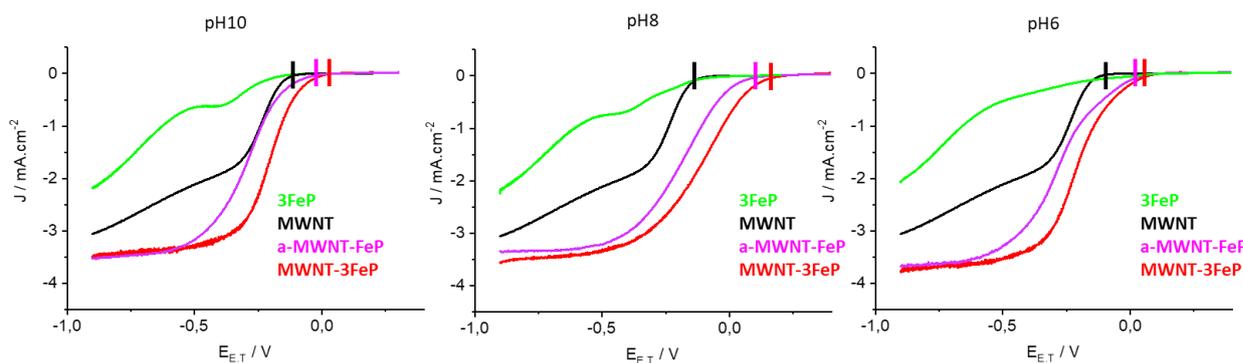


Figure 2-31 : comparaison des courbes RRDE obtenues à pH 10, 8 et 6 (tampons phosphates), pour une vitesse de rotation à 800 rpm et pour les échantillons FeP (vert), MWNT (noir), a-MWNT-3FeP (rose) et MWNT-3FeP (rouge)

L'influence de la polymérisation des porphyrines a également été étudiée. Les courbes RRDE des assemblages a-MWNT-3FeP et MWNT-3FeP à pH 10, 8 et 6 sont regroupées dans la Figure 2-32. Le potentiel de réduction de MWNT-3FeP se veut légèrement supérieur à celui de a-MWNT-3FeP : la polymérisation des porphyrines améliore donc sensiblement les propriétés de l'assemblage. Les images obtenues par microscopie peuvent expliquer ce phénomène : en effet, lorsque les porphyrines sont seulement mélangées aux nanotubes de carbone, elles ont tendance à se séparer et former des « bulles » d'agrégats autour et sur les nanotubes. Au contraire, lorsqu'elles sont polymérisées, elles se dispersent uniformément autour des nanotubes sans s'agréger. Les porphyrines, en contact direct avec la surface de nanotubes, forment un assemblage robuste et en améliorent ainsi les propriétés catalytiques.

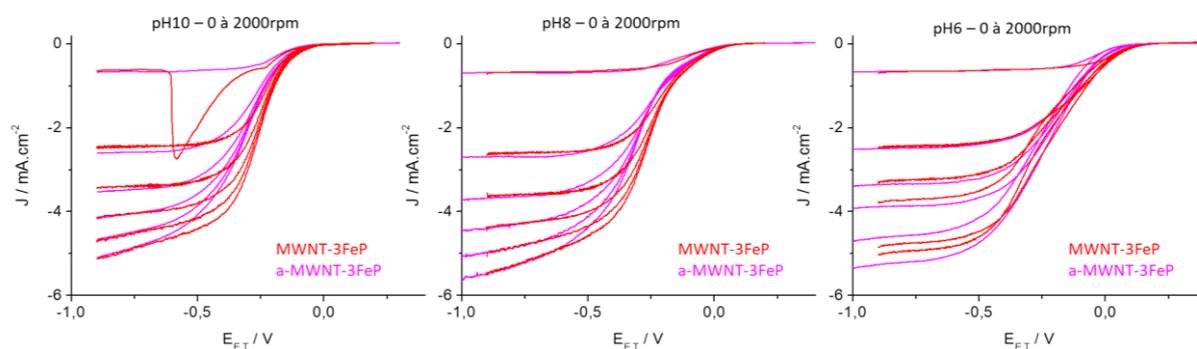


Figure 2-32 : comparaison des courbes RRDE obtenues à pH 10, 8 et 6 (tampons phosphate) à des vitesses de rotation de 0 à 2000 rpm pour les échantillons MWNT-3FeP (rouge) et a-MWNT-3FeP (violet)

Il convient, à ce stade, de réitérer l'étude portant sur l'influence d'une fonction ayant le rôle de relai de protons. S'agissant des assemblages polymérisés, la comparaison est effectuée entre MWNT-3FeP et MWNT-4FeP : à pH 6, les courbes sont très similaires et une différence, négligeable, de 20-30 mV de potentiel de réduction est observée (Figure 2-33). Cette

comparaison ne permet pas de conclure sur l'influence de la présence de relai de proton. En effet, sa proximité au centre métallique n'a pas d'effet significatif sur les propriétés électrocatalytiques du matériau concerné et n'est donc pas un prérequis. La présence de Nafion assure déjà la disponibilité de protons, rendant ainsi obsolète celle d'un acide carboxylique. Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus dans la partie II, mais également avec les études de Rigsby et al.^[26] : outre la structure de la porphyrine elle-même, d'autres facteurs influent sur l'activité et la sélectivité du catalyseur.

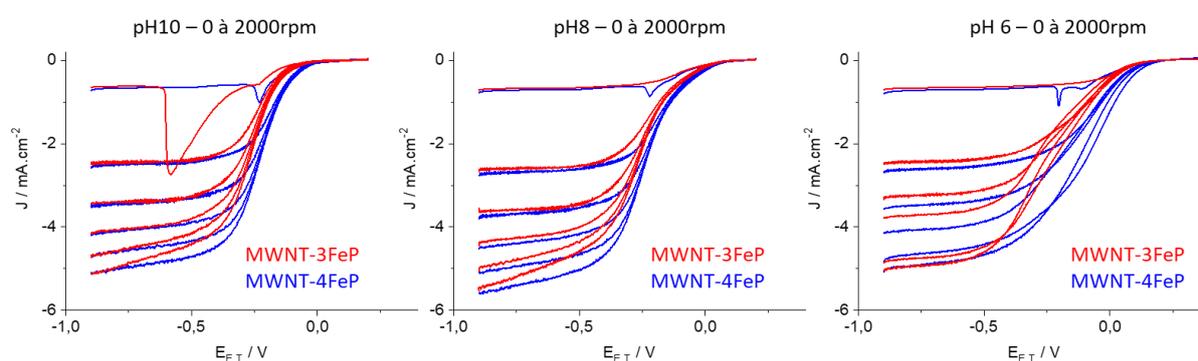


Figure 2-33 : comparaison des courbes RDDE obtenues à pH 10, 8 et 6 (tampons phosphates), pour des vitesses de rotation de 0 à 2000 rpm et pour les échantillons MWNT-3FeP (rouge) et MWNT-4FeP (bleu)

Le nombre d'électrons impliqués dans la réduction avec **MWNT-3FeP** est calculé grâce à l'équation $n = \frac{4I_D}{I_D + I_A/N_c}$, ainsi qu'aux courbes de courant mesuré au disque et à l'anneau à -0,7 V vs Ag/AgCl (Figure 2-34). Il est estimé à 3,97 à pH 10 et 8 et 3,94 à pH 6. En milieux acide et basique, aucune production de peroxyde d'hydrogène n'est à relever sur les courbes de courant à 400 rpm de l'assemblage **MWNT-3FeP**. Au contraire, lorsque le pallier de diffusion est atteint, le courant à l'anneau de **MWNT** et **3FeP** est élevé. La « bosse » est de nouveau visible sur le spectre des nanotubes de carbone seuls, mais ne l'est pas pour l'assemblage. La réduction par **MWNT-3FeP** se fait par le biais d'un mécanisme direct à 4 électrons.

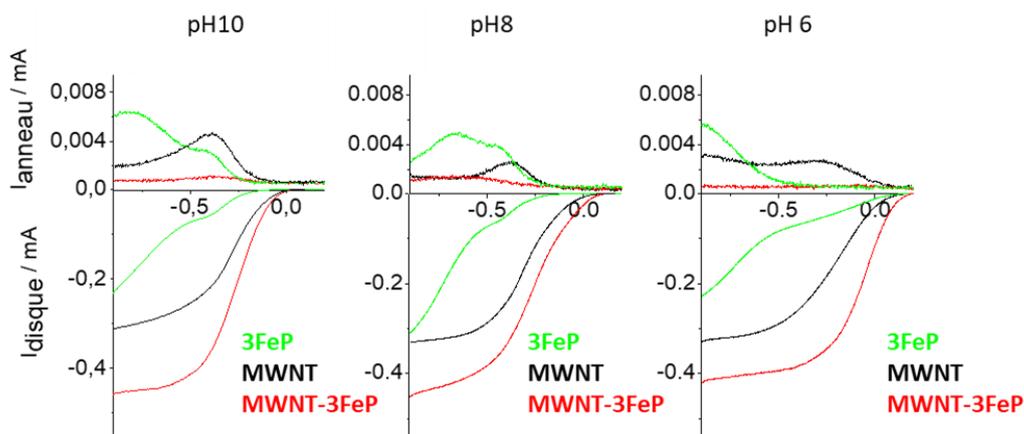


Figure 2-34 : courbes de courant obtenus à l'anneau et au disque en fonction du potentiel pour les assemblages MWNT-3FeP (rouge), 3FeP (vert) et MWNT (noir) à 400 rpm

2.4.5. Conclusion

Dans cette partie, la synthèse de catalyseurs à base de nanotubes de carbone et de porphyrines était à l'étude. La polymérisation autour des nanotubes de carbone par couplage de Hay a été rendue possible grâce aux groupements alcynes portés par les porphyrines. Les propriétés catalytiques des assemblages, ainsi que celles des porphyrines et des nanotubes seuls, ont été caractérisées. Une fois encore, les résultats font état de meilleures performances pour les assemblages par rapport aux composés seuls, confirmant ainsi le rôle des nanotubes de carbone dans le transfert d'électrons. Le nombre d'électrons échangés, proche de 4, et l'absence de peroxyde d'hydrogène formé prouvent la réduction sélective du dioxygène en eau par l'assemblage. La polymérisation des porphyrines favorise leurs interactions avec les nanotubes de carbone en améliorant les propriétés électrocatalytiques. S'agissant du rôle des fonctions acides carboxyliques en tant que relai de protons, aucune amélioration n'est à noter.

Ces travaux ont été publiés dans le *New Journal of Chemistry*^[27].

2.5. Conclusion et perspectives

Les deux principaux objectifs de ce chapitre étaient, d'une part, la synthèse de catalyseurs composés de nanotubes de carbone et de porphyrine de fer mimant les propriétés biologiques du site actif de l'enzyme cytochrome *c* oxydase et, d'autre part, la caractérisation des propriétés électrocatalytiques pour l'ORR des assemblages formés.

Les différentes méthodes d'analyses ont permis de confirmer la structure des assemblages et la présence de porphyrines à la surface ou autour des nanotubes de carbone.

Les résultats des propriétés électrochimiques se résument en plusieurs points. Les porphyrines de fer étudiées sont faiblement actives lorsqu'elles sont directement déposées à la surface de l'électrode. Les nanotubes de carbone sont, quant à eux, plus actifs par rapport aux porphyrines, mais réduisent le dioxygène avec une forte production de peroxyde d'hydrogène. Lorsque les porphyrines sont immobilisées ou polymérisées à la surface des nanotubes de carbone, les propriétés électrocatalytiques sont considérablement améliorées, confirmant ainsi le rôle de support conducteur des nanotubes. La présence de cuivre, de fonction relai de protons et d'une anse ne semble pas avoir d'influence sur l'efficacité catalytique du matériau. Enfin, les résultats issus de la comparaison entre les assemblages composés de porphyrines immobilisées ou polymérisées autour des nanotubes suggère que la polymérisation apporte une stabilité des interactions, améliorant ainsi les propriétés électrocatalytiques. Toutefois, les porphyrines de fer ne sont pas stables en milieu acide et leur utilisation au sein d'une pile à combustible à membrane d'échange de protons ne semble dès lors pas envisageable. L'étude de macrocycles à base d'autres métaux doit donc être approfondie.

2.6. Bibliographie

- [1] J. P. Collman, L. Fu, P. C. Herrmann, X. Zhang, *Science* **1997**, *275*, 949.
- [2] J. P. Collman, N. K. Devaraj, R. A. Decréau, Y. Yang, Y.-L. Yan, W. Ebina, T. A. Eberspacher, C. E. D. Chidsey, *Science* **2007**, *315*, 1565.
- [3] J. P. Collman, R. Boulatov, C. J. Sunderland, L. Fu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 561.
- [4] D. Ricard, B. Andrioletti, B. Boitrel, M. L'Her, *Chem. Commun.* **1999**, 1523.
- [5] F. Melin, A. Trivella, M. Lo, C. Ruzié, I. Hijazi, N. Oueslati, J. A. Wytko, B. Boitrel, C. Boudon, P. Hellwig, J. Weiss, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, *108*, 196.
- [6] J. P. Collman, S. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5798.
- [7] J. Rosenthal, D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 543.
- [8] R. M. Jr, D. K. Dogutan, T. S. Teets, J. Suntivich, Y. Shao-Horn, D. G. Nocera, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 411.
- [9] C. T. Carver, B. D. Matson, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5444.
- [10] A. Morozan, S. Campidelli, A. Filoramo, B. Jusselme, S. Palacin, *Carbon* **2011**, *49*, 4839.
- [11] F. Melin, C. Boudon, M. Lo, K. J. Schenk, M. Bonin, P. Ochsenbein, M. Gross, J. Weiss, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2007**, *11*, 212.
- [12] P. Vorburger, M. Lo, S. Choua, M. Bernard, F. Melin, N. Oueslati, C. Boudon, M. Elhabiri, J. A. Wytko, P. Hellwig, J. Weiss, *Inorganica Chim. Acta* **2017**, *468*, 232.
- [13] J. A. Wytko, E. Graf, J. Weiss, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1015.
- [14] S. Noblat, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5829.
- [15] P. Clezy, G. Smythe, *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 239.
- [16] I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, *Carbon* **2009**, *47*, 651.
- [17] A. Morozan, P. Jégou, M. Pinault, S. Campidelli, B. Jusselme, S. Palacin, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 647.
- [18] S. Baranton, C. Coutanceau, C. Roux, F. Hahn, J.-M. Léger, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *577*, 223.
- [19] J. A. R. van Veen, H. A. Colijn, *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **1981**, *85*, 700.
- [20] D. Banham, S. Ye, K. Pei, J. Ozaki, T. Kishimoto, Y. Imashiro, *J. Power Sources* **2015**, *285*, 334.
- [21] C. H. Choi, C. Baldizzone, G. Polymeros, E. Pizzutilo, O. Kasian, A. K. Schuppert, N. Ranjbar Sahraie, M.-T. Sougrati, K. J. J. Mayrhofer, F. Jaouen, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3136.
- [22] S. Balieu, Z. Halime, M. Lachkar, B. Boitrel, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2008**, *12*, 1223.
- [23] B. Boitrel, M. Bouget, P. K. Das, S. Le Gac, T. Roisnel, M. Hanana, H. Arcostanzo, R. Cornut, B. Jusselme, S. Campidelli, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2019**, *23*, 1-10.
- [24] I. Hijazi, T. Bourgeteau, R. Cornut, A. Morozan, A. Filoramo, J. Leroy, V. Derycke, B. Jusselme, S. Campidelli, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6348.
- [25] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320.
- [26] M. L. Rigsby, D. J. Wasylenko, M. L. Pegis, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4296.
- [27] M. Hanana, H. Arcostanzo, P. K. Das, M. Bouget, S. Le Gac, H. Okuno, R. Cornut, B. Jusselme, V. Dorcet, B. Boitrel, S. Campidelli, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 19749.

Chapitre 3 : Synthèse d'assemblages à base de porphyrines, phtalocyanines et de corroles de cobalt

3.1. Introduction et objectif du chapitre

Depuis la première utilisation de phtalocyanines de cobalt en tant que catalyseur dans une pile à combustible par Jasinski en 1964^[1], diverses variétés de macrocycles à base de cobalt ont vu le jour. Parmi ceux-ci, il a été démontré par certains groupes que les bis-porphyrines co-faciales, également appelées « *Pacman* », sont capable de réduire le dioxygène en eau^[2,3]. La synthèse de ce type de composés est cependant complexe et leur étude ne peut être menée qu'à l'état fondamental.

Par la suite il a été établi par d'autres groupes qu'une conception de structure co-faciale bien définie n'était pas nécessaire, et qu'une superposition de porphyrines de cobalt suffisait à réduire le dioxygène en eau^[4]. De ce fait, la communauté scientifique s'est consacrée au développement de système à base de porphyrine ou de phtalocyanine de cobalt, ainsi qu'à la caractérisation de leur activité électrocatalytique pour la réduction du dioxygène.

A ce titre, plusieurs études méritent d'être citées. La première, réalisée par le LICSEN en 2011, se base sur l'emploi de porphyrines et phtalocyanines de cobalt et de fer, immobilisées à la surface de nanotubes de carbone^[5]. Les résultats de cette étude permettent d'établir que l'ajout de nanotubes de carbone améliore considérablement les performances des assemblages. Ce constat trouve également écho dans les études du chapitre 2 de cette thèse. Il ressort également de cette étude que les phtalocyanines de fer présentent les meilleurs potentiels de réduction en milieu basique, et que les macrocycles à base de cobalt sont plus stables en milieu acide.

En vue d'utiliser les assemblages en milieu acide et d'en améliorer la stabilité, une nouvelle méthode de fonctionnalisation a été développée au sein du LICSEN en 2014 et fait l'objet de la deuxième étude. Cette dernière est fondée sur la polymérisation de porphyrines de cobalt autour des nanotubes de carbone par l'intermédiaire d'un couplage de Hay^[6]. Les résultats issus de l'étude permettent d'affirmer que la polymérisation influe sur les performances des assemblages en ce qu'ils présentent de meilleurs résultats comparés à ceux d'assemblages adsorbés.

Un nouvel objectif, fondé sur ces travaux et constats préalables, a été proposé pour ces travaux de thèse : l'étude des propriétés électrocatalytiques de phtalocyanines et de corroles de cobalt polymérisées autour des nanotubes de carbone.

Ce chapitre, dédié aux macrocycles pyrroliques contenant du cobalt, se compose de deux parties : la première est consacrée à la synthèse et la caractérisation de (tétraéthynyl)phtalocyanine de cobalt, ainsi que son assemblage formé avec les nanotubes de carbone. La deuxième partie, quant à elle, s'intéresse à la formation et la caractérisation de corrole de cobalt synthétisées dans le groupe du Dr. Gabriel Canard de l'Université d'Aix-Marseille, ainsi que l'assemblage des corroles avec les nanotubes de carbone.

3.2. Synthèse d'assemblages à base de porphyrines ou de phtalocyanines de cobalt et de nanotubes de carbone

3.2.1. Objectif

Afin de confirmer la reproductibilité des résultats issus de la méthode de fonctionnalisation par couplage de Hay autour des nanotubes de carbone, le premier objectif est de resynthétiser la tétraéthynylporphyrine de cobalt **CoP** (Figure 3-1a) étudiée en 2014 par le LICSEN. Le deuxième objectif est de former la tétraéthynylephtalocyanine de cobalt **CoPc** (Figure 3-1b) puis son assemblage avec les nanotubes de carbone par l'intermédiaire de la même méthode de fonctionnalisation. Enfin, l'objectif final est de comparer les propriétés catalytiques pour la réduction du dioxygène de chaque assemblage obtenu (Figure 3-1c).

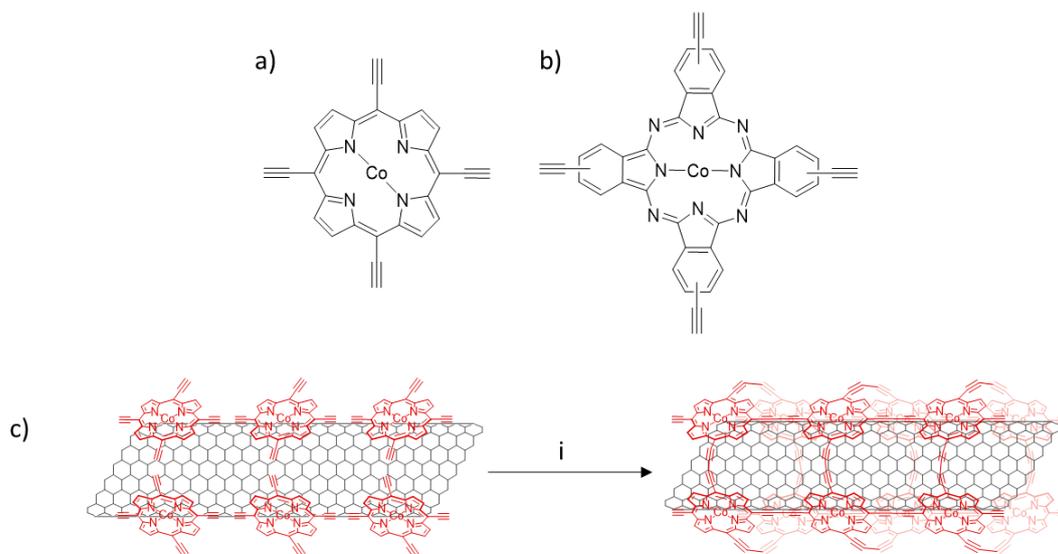


Figure 3-1 : a) tétraéthynylporphyrine de cobalt ; b) tétraéthynylphtalocyanine de cobalt ; c) assemblage des nanotubes de carbone et des tétraéthynylporphyrines par polymérisation, (i): couplage de Hay : NMP, CuCl/TMED, O₂, 24h

3.2.2. Synthèse et caractérisations de la porphyrine de cobalt CoP

3.2.2.1. Synthèse de la porphyrine de cobalt

La porphyrine de cobalt (**CoP**) utilisée dans cette étude est préparée selon le protocole décrit dans la littérature^[6-8]. Le schéma réactionnel est reporté dans la Figure 3-2.

La synthèse se réalise en deux étapes : tout d'abord, la métallation de la porphyrine commerciale tétrakis(triméthylsilyl)(éthynyl)porphyrine, puis la déprotection des fonctions triméthylsilyles de cette dernière.

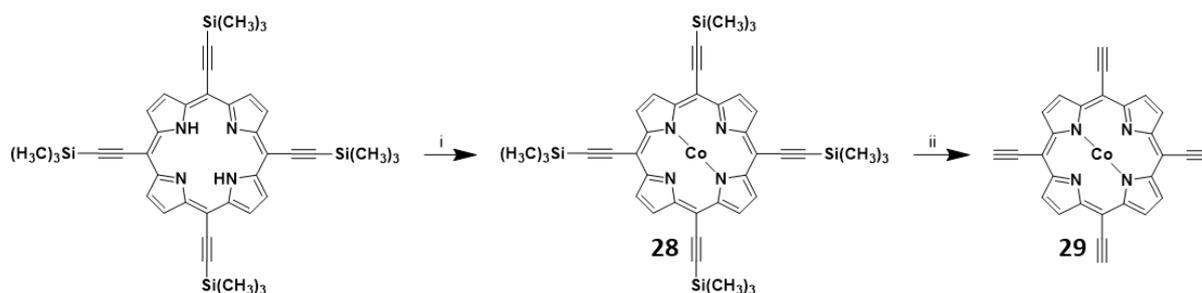


Figure 3-2 : schéma réactionnel de la synthèse de la porphyrine de cobalt CoP : i) insertion du cobalt : Co(OAc)₂ · 4H₂O, DMF, 100°C, 1h ; ii) déprotection : TBAF, THF 0°C, 2h

Tout d'abord, la tétrakis(triméthylsilyl)(éthynyl)porphyrine est ajoutée dans un ballon contenant une dizaine de ml de DMF. En parallèle, une solution, composée d'acétate de cobalt (II) tétrahydraté dispersé dans quelques ml d'éthanol, est préparée. Cette dernière est ensuite incorporée dans le mélange de porphyrines qui est mis sous agitation et chauffé à 100°C. La

réaction de métallation est suivie par spectroscopie UV-Vis et est complète au bout de 2 heures, lorsque le spectre de la porphyrine **28** ne présente plus que 2 bandes Q entre 550 et 650 nm. Après traitement et purification par colonne chromatographique sur gel de silice, la porphyrine de cobalt **28** est obtenue sous forme de poudre verte.

La porphyrine **28** est ensuite dispersée dans une centaine de ml de THF, puis une solution de fluorure de tétra n-butylammonium (TBAF) est ajoutée. Après agitation pendant 1h à 0°C, puis 1h à température ambiante, de l'eau distillée est incorporée dans le mélange, entraînant la précipitation de la porphyrine de cobalt déprotégée **29** : **CoP**. La suspension est filtrée, lavée, et la poudre obtenue est caractérisée par spectroscopie UV-Vis et spectrométrie de masse. Il est à noter que la porphyrine de cobalt étant paramagnétique, l'analyse par RMN ne peut être envisagée.

3.2.2.2. Caractérisations des porphyrines de cobalt 28 et 29

3.2.2.2.1. Spectroscopie UV-Vis

Les spectres d'absorption de la porphyrine commerciale et la porphyrine **28** sont représentés dans la Figure 3-3. Pour la porphyrine base libre, la bande de Soret et les bandes Q sont visibles à 451, 566, 606, 664 et 711 nm. Après introduction du cobalt, le spectre présente toujours la bande de Soret à 449 nm, mais seulement 2 bandes Q sont visibles à 575 et 617 nm. La disparition des deux bandes Q permet d'affirmer que la métallation est ainsi complète.

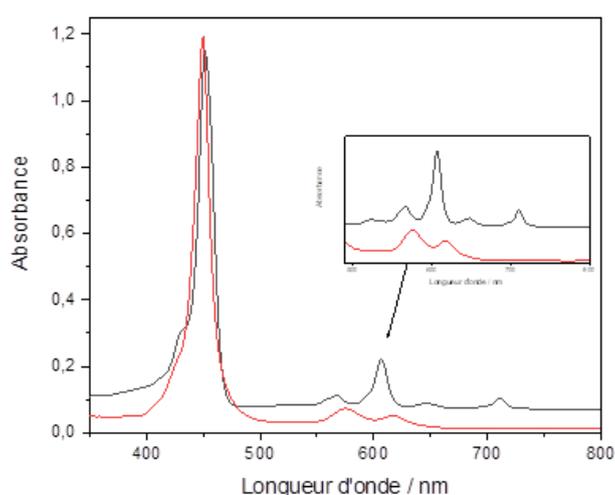


Figure 3-3 : spectre d'absorption des porphyrines 28 (noire) et 29 (rouge)

3.2.2.2.2. *Spectrométrie de masse*

Le spectre de masse est représenté dans la Figure 3-4. Une masse exacte de 751,20 est calculée à partir de la formule brute de **28** et une masse de 751,20 se retrouve expérimentalement pour M^+ : les résultats confirment ainsi l'insertion de cobalt au sein de la porphyrine.

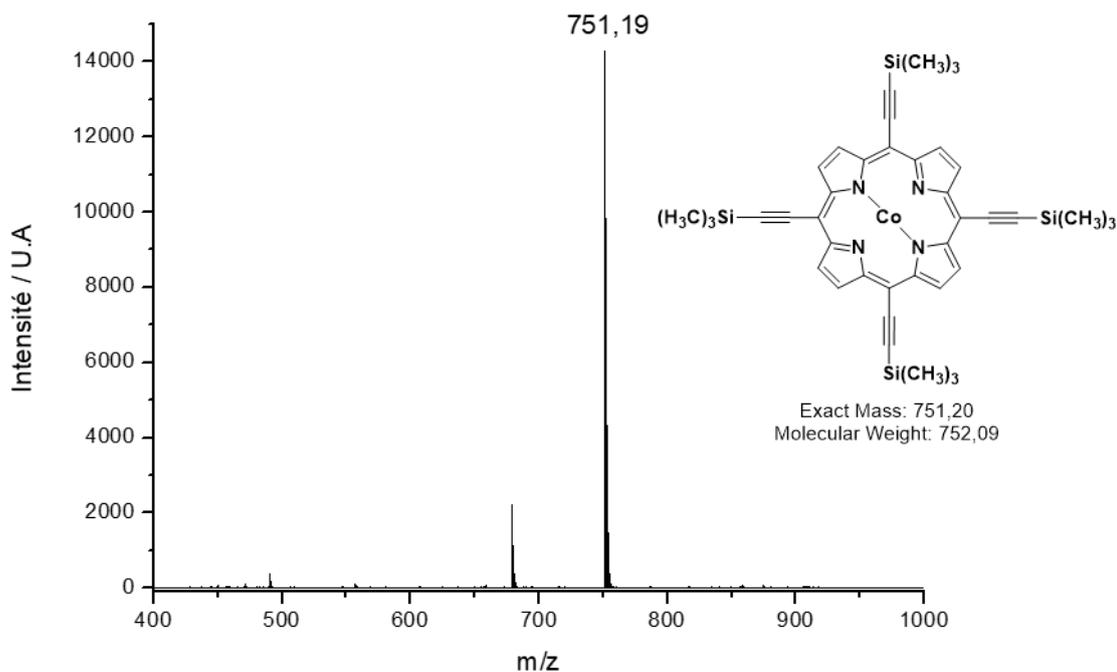


Figure 3-4 : spectre de masse de la porphyrine de cobalt 2

3.2.3. Synthèse et caractérisations de la phtalocyanine de cobalt CoPc

3.2.3.1. *Synthèse de la phtalocyanine de cobalt*

L'objectif de cette partie est de synthétiser une phtalocyanine de cobalt portant des fonctions alcynes. Dans cette optique, une première approche s'est inspirée de la méthode de synthèse employée par le groupe de Rowan^[9].

La synthèse est séquencée en trois étapes : tout d'abord, la formation du précurseur phtalonitrile par couplage de Sonogashira entre du bromophtalonitrile et du triméthylsilyléthyne. Puis, la cyclisation du phtalonitrile préalablement obtenu, en présence de cobalt pour obtenir un mélange de régioisomères de tétra triméthylsilyléthyne phtalocyanine

Chapitre 3 : Synthèse d'assemblages à base de nanotubes de carbone et de porphyrine, de phtalocyanine ou de corrole de cobalt

de cobalt. Enfin, la déprotection des groupements triméthylsilane pour former la phtalocyanine de cobalt souhaitée (Figure 3-5).

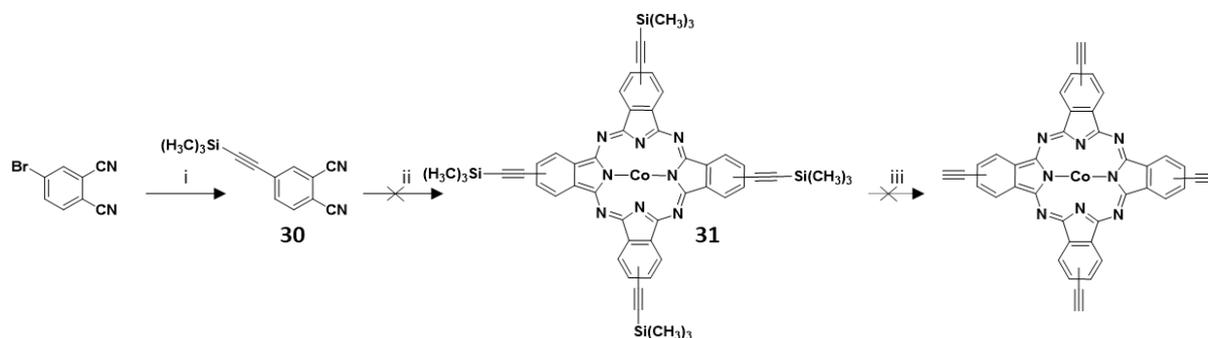


Figure 3-5 : schéma réactionnel de synthèse de la phtalocyanine de cobalt ; (i) couplage de Sonogashira : triméthylsilyléthynyle, CuI, Pd(PPh₃)₂Cl₂ dans Et₃N, reflux pendant 24h, (ii) CoCl₂ dans DMAE à reflux pendant 24h, (iii) non réalisée

Le couplage de Sonogashira est une réaction catalysée par du palladium (0). Afin d'éviter son inhibition par de l'oxygène, tous les solvants utilisés dans cette réaction doivent être distillés puis dégazés avec la technique *freeze, pump and thaw*. Cette dernière consiste à geler les solvants par de l'azote liquide, puis à les chauffer lentement sous vide jusqu'à température ambiante, afin d'éliminer tous les gaz contenus dans la solution.

Le couplage entre le bromophtalonitrile et le triméthylsilyléthynyle se fait en présence du CuI et du Pd(PPh₃)₂Cl₂ dans de la triéthylamine, à reflux pendant 24h. L'ajout d'une base permet la réduction du Pd(II) en Pd(0). A la fin de la réaction et après purification du produit par colonne chromatographique sur gel de silice, le phtalonitrile **30** est obtenu avec un rendement de 91%.

La cyclisation de **30** se réalise en présence de CoCl₂ dans de la DMAE distillée au préalable. Le mélange est porté à reflux pendant 24h, au terme desquelles un produit de couleur verte est formé (**31**). Ce dernier est insoluble dans plusieurs solvants organiques (CH₂Cl₂, CHCl₃, CH₃OH et THF). Bien que la phtalocyanine semble se former, sa présence sous forme d'agrégats la rend insoluble et, par conséquent, impossible à utiliser pour les réactions suivantes.

Pour pallier ce problème, nous nous sommes tournés vers une méthode de synthèse alternative, également inspirée de la littérature^[10]. A l'inverse de la méthode précédente, celle-ci se base tout d'abord sur la cyclisation de iodophtalonitrile en phtalocyanine de cobalt, pour ensuite réaliser le couplage de Sonogashira avec du triméthylsilyléthynyle et se conclut enfin par

la déprotection des fonctions triméthylsilane. Le schéma réactionnel est présenté dans la Figure 3-6.

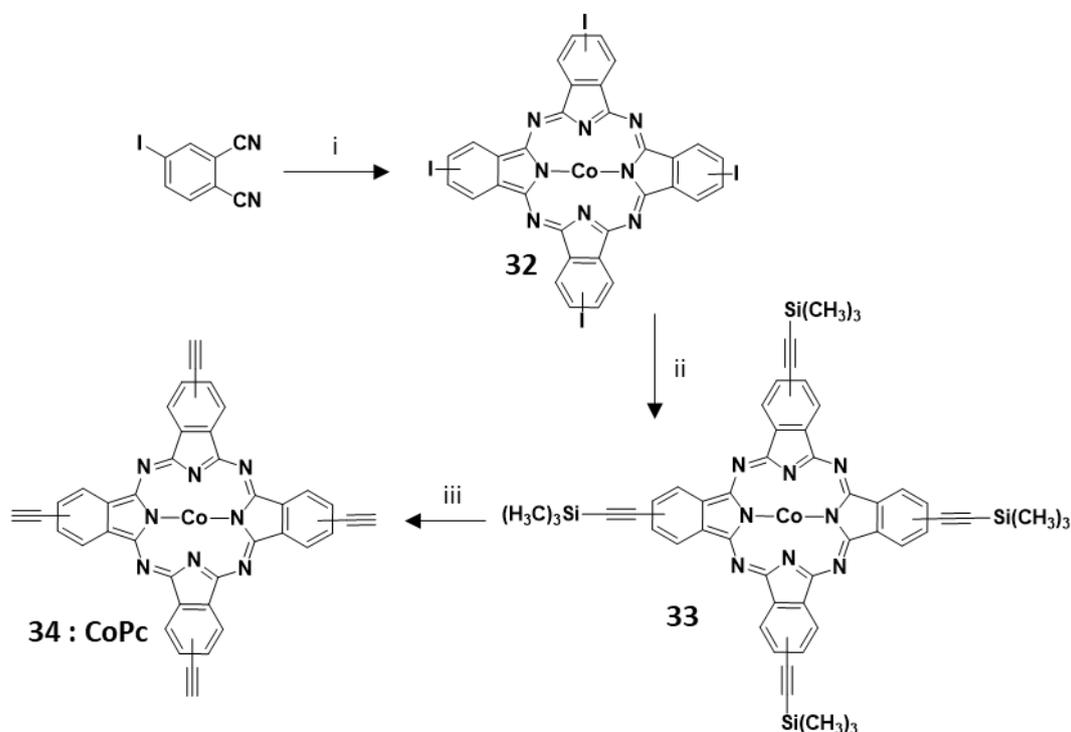


Figure 3-6 : schéma réactionnel de synthèse de la phtalocyanine de cobalt CoPc : (i) CoCl_2 dans DMAE à reflux pendant 24h, (ii) couplage de Sonogashira : triméthylsilyléthynyle, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ et de CuI dans THF et Et_3N (1/1), (iii) déprotection : TBAF/THF, 0°C pendant 2h

La cyclisation du iodophtalonitrile est réalisée en présence de CoCl_2 dans la DMAE. A l'instar de la méthode précédente, le solvant doit être distillé avant son utilisation, et le CoCl_2 ajouté sous atmosphère inerte. Le mélange est porté à reflux pendant 24h au terme desquelles du méthanol est ajouté à la solution, afin de provoquer la précipitation du mélange de régioisomères contenant la phtalocyanine **32**. Cette dernière est ensuite filtrée puis récupérée sous forme de poudre de couleur vert foncé.

Le couplage de Sonogashira entre la phtalocyanine **32** et le triméthylsilyléthynyle est ensuite réalisé. Les mêmes conditions que celles appliquées précédemment sont mises en œuvre : le couplage se fait en présence de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ et de CuI dans un mélange de ratio 1 : 1 de THF et de Et_3N . La solution est mise sous agitation à température ambiante. Après traitement et évaporation des solvants organiques, le produit est purifié sur colonne chromatographique sur gel de silice afin d'obtenir la phtalocyanine métallée **33** sous forme de poudre bleue.

Enfin, la troisième étape consiste à déprotéger les groupements triméthylsilanes. Le même protocole que celui utilisé pour la déprotection de la porphyrine **28** est utilisé. La phtalocyanine **33** est dispersée dans du THF, puis une solution de TBAF est ajoutée. Après 2h de réaction à 0°C puis à température ambiante, de l'eau est ajoutée afin de précipiter la phtalocyanine **34** : **CoPc** qui est récupérée sous forme de poudre bleue par filtration sous vide.

Afin de valider la structure de la phtalocyanine, cette dernière est caractérisée par différentes méthodes d'analyses, dont la spectroscopie UV-Vis et la spectrométrie de masse. Comme pour la porphyrine de cobalt **CoP**, l'analyse par RMN ne peut être réalisée pour **CoPc** en raison de son paramagnétisme.

3.2.3.2. Caractérisation de la phtalocyanine de cobalt *CoPc*

3.2.3.2.1. Spectroscopie UV-Vis

La formation de la phtalocyanine de cobalt **33** a été suivie par spectroscopie UV-Vis. En effet, cette dernière possède un spectre caractéristique, composé de bande de Soret et bandes Q. Ces bandes sont visibles à 352, 610 et 680 nm (Figure 3-7) et prouvent ainsi la complète formation de la phtalocyanine.

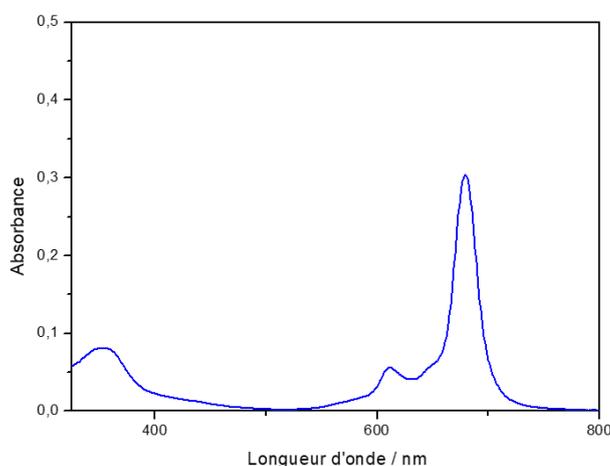


Figure 3-7 : spectre d'absorption de la phtalocyanine **33** : *CoPc*

3.2.3.2.2. Spectrométrie de masse

Les phtalocyanines **32**, **33** et **34** ont été analysées par spectrométrie de masse et les spectres correspondants sont regroupés dans la Figure 3-8. Les masses exactes (1074,67 ; 955,24 et 667,08) calculées à partir des formules brutes de **32**, **33** et **34** correspondent aux masses

Chapitre 3 : Synthèse d'assemblages à base de nanotubes de carbone et de porphyrine, de phtalocyanine ou de corrole de cobalt

obtenues expérimentalement pour M+. (1074,67 ; 955,25 et 667,09). Ces résultats confirment la formation de la phtalocyanine à partir de phtalonitrile et l'insertion concomitante du cobalt, la substitution de l'iode par couplage de Sonogashira et, enfin, la déprotection des fonctions triméthylsilane en alcyne terminal.

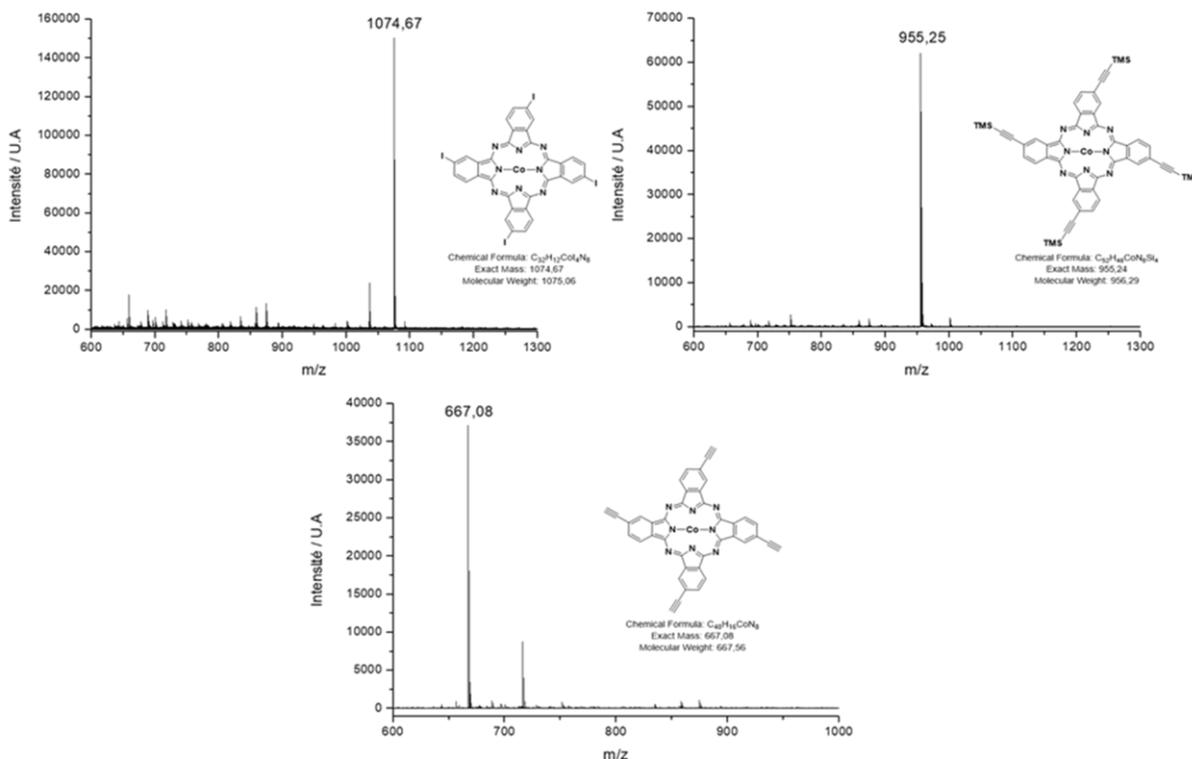


Figure 3-8 : spectres de masse des phtalocyanines 32, 33 et 34

3.2.4. Synthèse et caractérisations des assemblages MWNT-CoP et MWNT-CoPc

3.2.4.1. Formation des assemblages MWNT-CoP et MWNT-CoPc

La formation des assemblages **MWNT-CoP** et **MWNT-CoPc** suit la méthode de polymérisation utilisée dans le chapitre 2.IV.2). Tout d'abord, 10 mg de nanotubes de carbone (purifiés au préalable par la méthode issue de la partie 2.2.2.3) sont dispersés dans une centaine de ml de NMP à l'aide d'un bain à ultrasons. **CoP** ou **CoPc** sont ensuite ajoutées dans le mélange qui est de nouveau dispersé par ultrasons. Enfin, une solution de CuCl et de TMEDA est préparée dans de la NMP anhydre, puis incorporée à la dispersion de nanotubes de carbone. Cette dernière est ensuite mise sous agitation pendant 24h, sous atmosphère d'oxygène et à température ambiante. Enfin, les nanotubes fonctionnalisés **MWNT-CoP** ou **MWNT-CoPc**

Chapitre 3 : Synthèse d'assemblages à base de nanotubes de carbone et de porphyrine, de phtalocyanine ou de corrole de cobalt

sont récupérés après filtration et lavage. La Figure 3-9 représente le schéma de polymérisation avec les porphyrines et les phtalocyanines de cobalt.

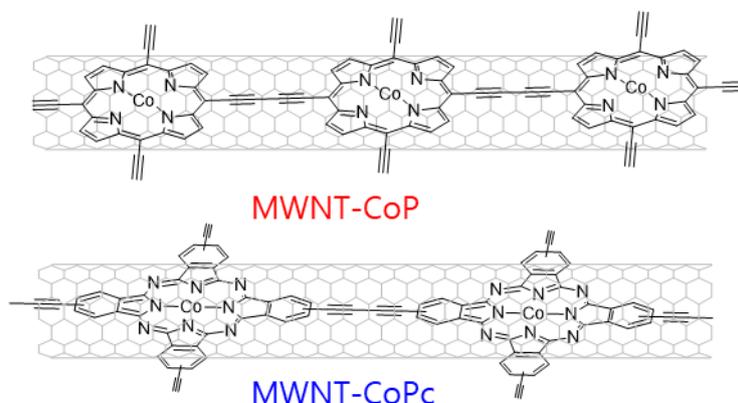


Figure 3-9 : schéma illustrant la polymérisation des porphyrines de cobalt par l'intermédiaire du couplage de Hay autour des nanotubes de carbone

3.2.4.2. Caractérisations des assemblages MWNT-CoP et MWNT-CoPc

3.2.4.2.1. Spectroscopie UV-Vis

Les deux assemblages sont caractérisés par spectroscopie UV-Vis. Les spectres obtenus sont regroupés dans la Figure 3-10. Comme constaté dans le chapitre précédent, le spectre des nanotubes de carbone seuls présente une forte absorbance dans la région UV, ainsi qu'une diminution du signal dans les régions du visible et proche Infrarouge. Les spectres des porphyrines et phtalocyanines sont caractéristiques du fait de la présence de bandes de Soret et bandes Q. Dans le spectre de l'assemblage **MWNT-CoP**, ces bandes sont respectivement visibles à 708 et 752 nm. S'agissant de l'assemblage **MWNT-CoPc**, elles sont également visibles à 357 et 702 nm. Ces observations viennent confirmer la présence de porphyrines et de phtalocyanines au sein des assemblages, mais également leur interaction avec les nanotubes de carbone puisque les bandes sont déplacées vers les hautes valeurs de longueur d'onde.

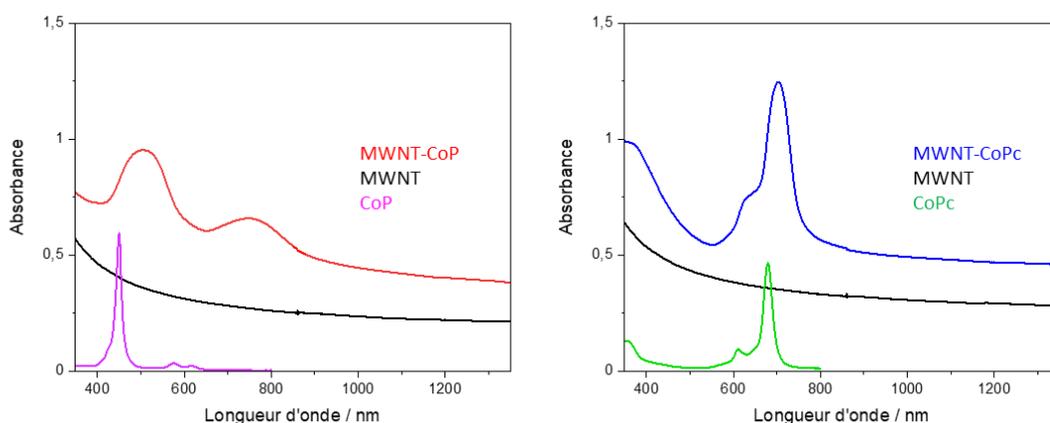


Figure 3-10 : spectres d'absorbances correspondant à gauche à l'assemblage MWNT-CoP (en rouge), au nanotubes MWNT (en noir) et à la porphyrine de cobalt CoP (en rose) ; à droite à l'assemblage MWNT-CoPc (en bleu), des nanotubes de carbone (MWNT) et de la phtalocyanine de cobalt (en vert)

3.2.4.2.2. Spectroscopie de photoélectron X

Les assemblages ont été analysés par XPS afin d'obtenir des informations qualitatives sur les éléments dont ils sont composés. Le spectre d'ensemble des échantillons **MWNT**, **MWNT-CoP** et **MWNT-CoPc** est représenté dans la Figure 3-11a. Les **MWNT** présentent deux principaux pics à 282 et 531 eV, correspondant au carbone et à l'oxygène (provenant du traitement oxydant de purification). S'agissant de **MWNT-CoP** et **MWNT-CoPc**, les deux spectres sont similaires et contiennent deux pics supplémentaires à 397 et 794 eV, correspondant respectivement à l'azote et au cobalt provenant des macrocycles.

La déconvolution du signal du C_{1s} de **MWNT**, **MWNT-CoP** et **MWNT-CoPc** est représentée dans la Figure 3-11b. Pour les nanotubes seuls, la contribution en carbone sp^2 est majoritaire, contrairement aux assemblages qui possèdent un motif avec des contributions à plus hautes énergies. Ces dernières correspondent aux carbone sp^2 , C=O et COOH provenant des nanotubes de carbone.

Les analyses par XPS permettent d'estimer approximativement le pourcentage atomique de cobalt contenu dans les assemblages. Les valeurs obtenues sont de 0,64 % et 0,62 % pour **MWNT-CoP** et **MWNT-CoPc**, respectivement. Une hypothèse peut ainsi être formulée à ce stade : en comparaison avec les assemblages composés de porphyrines de fer étudiés dans le chapitre 2, la quantité en cobalt ici présente est supérieure à la quantité de fer alors obtenue ; de meilleures performances catalytiques sont ainsi escomptées.

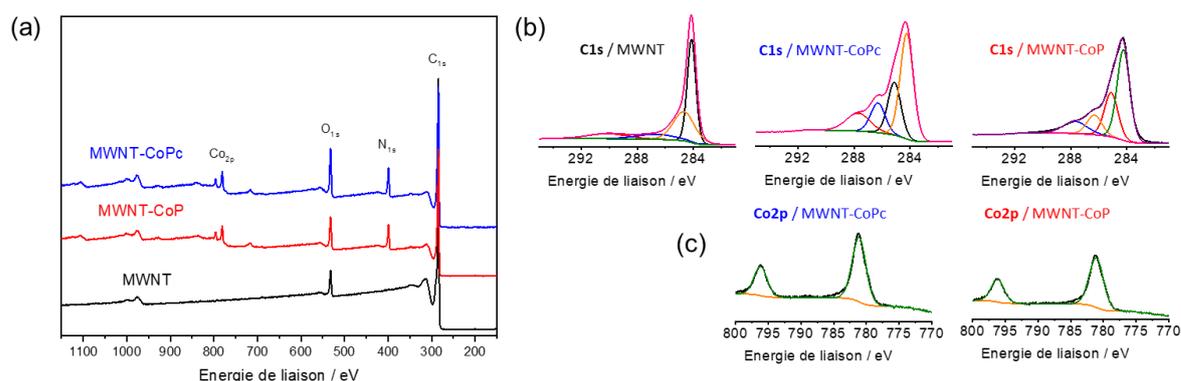


Figure 3-11 : (a) spectre XPS de MWNT (noir), de MWNT-CoP (rouge) et de MWNT-CoPc (en bleu) ; (b) déconvolution du signal de C_{1s} issu de MWNT, MWNT-CoPc et MWNT-CoP ; (c) déconvolution du signal Co_{2p} de MWNT-CoPc et MWNT-CoP

3.2.4.2.3. Spectroscopie Raman

Les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées pour les deux assemblages **MWNT-CoP** et **MWNT-CoPc** à une longueur d'onde d'excitation de 532 nm, ainsi que pour les nanotubes seuls **MWNT**, et les porphyrines et phtalocyanines seules **CoP** et **CoPc**. La Figure 3-12 regroupe les spectres obtenus. Le spectre de **MWNT** se compose de bandes D et G situées respectivement à 1350 et 1586 cm⁻¹, ainsi que d'une bande de second ordre 2D à 2700 cm⁻¹. Les bandes des porphyrines et des phtalocyanines seules sont situées entre 500 et 1750 cm⁻¹. En plus des bandes correspondant aux nanotubes et aux macrocycles, les spectres des assemblages présentent une bande située vers 2140 cm⁻¹ attribuée au groupement acétylène protégé. Après déprotection et polymérisation autour des nanotubes, la bande disparaît et laisse place à une autre bande, située vers 2190 cm⁻¹ et qui correspond aux fonctions buta-1,3-dynes, visible dans le spectre des deux assemblages **MWNT-CoP** et **MWNT-CoPc**. Ces observations confirment la présence et la polymérisation des porphyrines et des phtalocyanines autour des nanotubes de carbone.

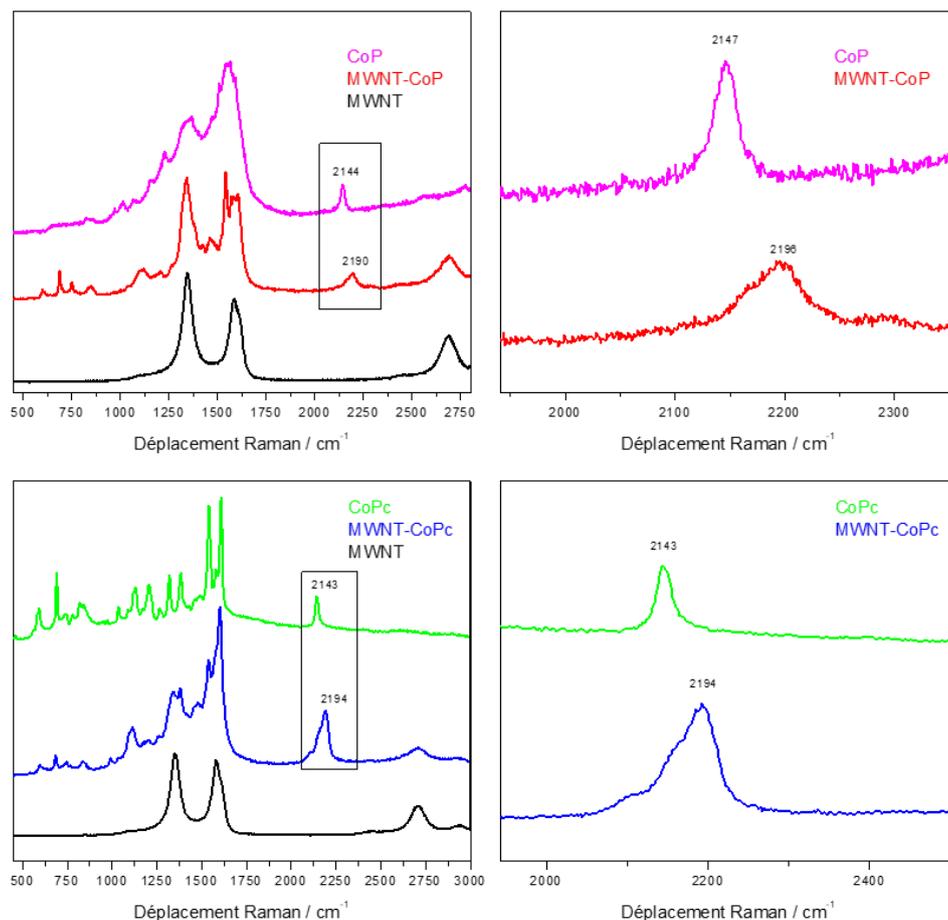


Figure 3-12 : spectres Raman mesurés à 532 nm correspondant en haut à l'assemblage MWNT-CoP (en rouge), au nanotubes MWNT (en noir) et à la porphyrine de cobalt CoP (en rose) ; en bas à l'assemblage MWNT-CoPc (en bleu), des nanotubes de carbone (MWNT) et de la phtalocyanine de cobalt CoPc (en vert)

3.2.4.2.4. Microscopie électronique à balayage

Les assemblages **MWNT-CoP** et **MWNT-CoPc**, ainsi que les assemblages composés de porphyrines ou de phtalocyanines adsorbées à la surface des nanotubes de carbone **a-MWNT-CoP** et **a-MWNT-CoPc** sont analysés par MEB. Les images obtenues sont représentées dans la Figure 3-13. La surface des nanotubes de carbone qui composent les assemblages **MWNT-CoP** et **MWNT-CoPc** semble plus lisse que celle des nanotubes des assemblages **a-MWNT-CoP** et **a-MWNT-CoPc** réalisés par adsorption. De plus, les assemblages adsorbés contiennent des agrégats au contraire de ceux polymérisés. Des images par microscopie électronique en transmission (TEM) doivent être réalisées en vue de confirmer la présence d'une couche de composés organiques autour des nanotubes de carbone.

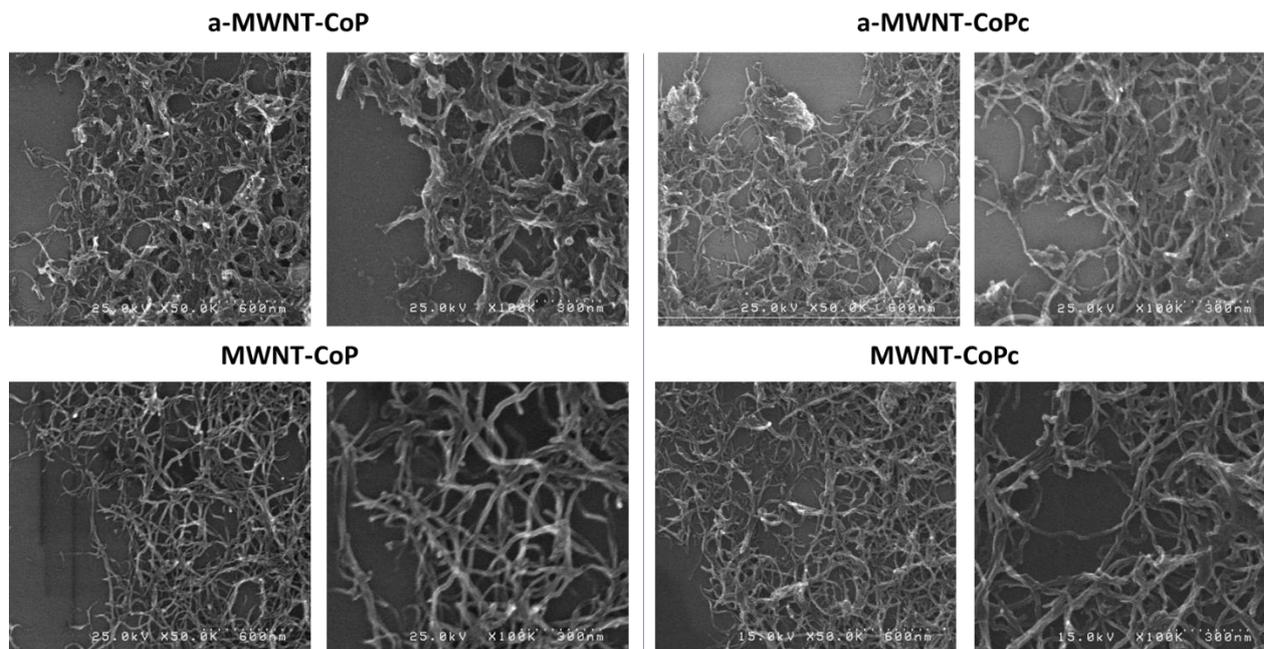


Figure 3-13 : images MEB obtenues pour les assemblages a-MWNT-CoP, a-MWNT-CoPc, MWNT-CoP et MWNT-CoPc

3.2.4.3. Bilan des caractérisations

Les porphyrines et les phtalocyanines de cobalt portant des fonctions alcynes ont été synthétisées. Les différentes méthodes de caractérisation employées ont permis de confirmer tant la structure des macrocycles formés, que la présence de cobalt au sein de ceux-ci. Suite à ces synthèses, des assemblages composés de nanotubes de carbones et, alternativement, de porphyrines ou de phtalocyanines, ont également été formés. Les analyses par XPS ont permis de déterminer la présence d'éléments tels que l'azote et le cobalt, ainsi que de déterminer le pourcentage atomique de cobalt au sein de chaque assemblage. Bien que les valeurs obtenues restent faibles (0,64 et 0,62 % respectivement), elles sont plus élevées que celles observées à l'occasion du chapitre 2, lorsque les porphyrines de fer étaient à l'étude. Les analyses par Raman ont également permis, d'une part, de déterminer la présence des deux composés au sein des assemblages, et d'autre part de confirmer la polymérisation desdits composés.

Après formation et caractérisation des assemblages, ces derniers sont analysés par RRDE pour leurs propriétés électrocatalytiques pour la réaction de réduction du dioxygène. Ces résultats sont présentés dans la partie suivante.

3.2.5. Propriétés électrocatalytiques

Les propriétés électrocatalytiques des échantillons ont été analysées par RRDE. Les encres sont préparées en suivant la même méthode que dans le chapitre précédent : les composés **MWNT**, **CoPc**, **CoP**, **MWNT-CoPc** et **MWNT-CoP** sont dispersés dans un mélange de Nafion et d'éthanol, jusqu'à obtention d'une solution homogène et sans agrégats. En parallèle, afin de démontrer l'influence de la polymérisation des macrocycles, deux encres composées chacune de porphyrines ou de phtalocyanine, directement immobilisés sur les nanotubes **a-MWNT-CoPc** ou **a-MWNT-CoP** sont préparées.

Tenant compte de la bonne stabilité des macrocycles de cobalt en milieu acide, les mesures ont d'abord été réalisées dans une solution aqueuse de H₂SO₄. Les courbes RRDE obtenues pour **MWNT**, **CoPc**, **CoP**, **MWNT-CoPc** et **MWNT-CoP** sont regroupées dans la Figure 3-14

Les courbes RDE des assemblages **MWNT-CoP** en milieu acide ont été comparées à celles obtenues dans les études d'Ismail Hijazi en 2014^[6]. Pour **MWNT-CoP**, le potentiel de début de réduction est de 0,6 V *vs* Ag/AgCl (Figure 3-14a), et avoisine les valeurs obtenues dans l'étude de 2014 (0,55 V *vs* Ag/AgCl, Figure 3-14b). Cette faible différence permet d'affirmer la reproductibilité des résultats, en débit du nouveau batch de **MWNT-CoP** et du changement d'opérateur.

Par ailleurs, il convient d'étudier l'influence des nanotubes de carbone en tant que support conducteur lorsque ces derniers sont ajoutés à l'assemblage : le potentiel de réduction des porphyrines seules **CoP** s'élève à 0,3 V *vs* Ag/AgCl et est très faible par rapport à l'assemblage **MWNT-CoP** qui s'élève à 0,6 V *vs* Ag/AgCl. L'écart entre ces valeurs permet de réaffirmer que l'ajout de nanotubes de carbone améliore les performances du catalyseur, grâce à ses propriétés de transfert d'électrons.

Les courbes obtenues pour les assemblages à base de phtalocyanine sont, quant à elles, regroupées dans la Figure 3-14c. En milieu acide, les phtalocyanines seules **CoPc** semblent avoir très peu d'activité catalytique. Lorsque les nanotubes sont ajoutés, le potentiel est déplacé mais demeure faible par rapport à celui de l'assemblage **MWNT-CoP**. Par ailleurs, les courbes ne présentent pas de plateau de diffusion à potentiel élevé.

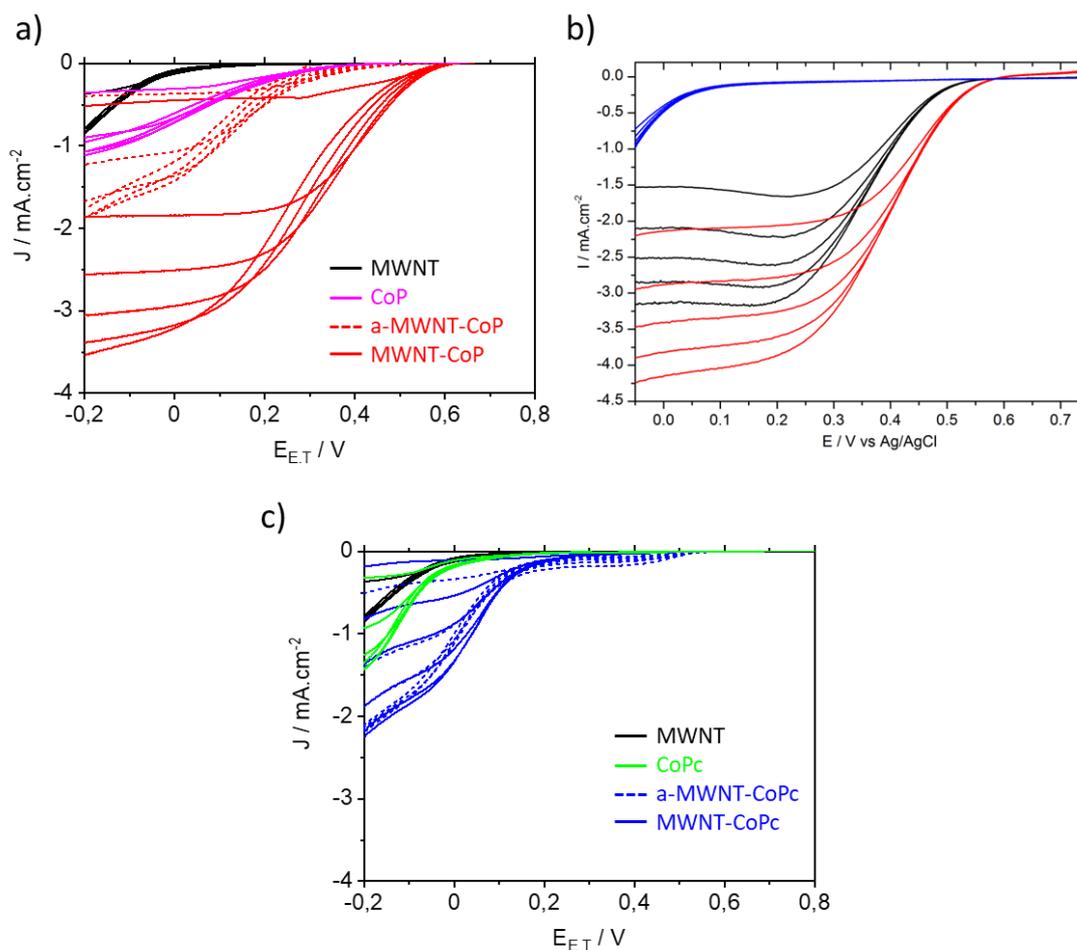


Figure 3-14 : comparaison des courbes RRDE obtenues à pH 0 (solution H_2SO_4), pour des vitesses de rotation de 0 à 2000rpm avec un balayage à 5 mV/s^2 ; (a) courbes obtenues pour MWNT (noir), la CoP (en rose) et les assemblages a-MWNT-CoP (rouge pointillés) et MWNT-CoP (rouge); (b) courbes tirées des études de Hijazi et al en 2014^[6], (c) courbes obtenues pour MWNT (noir), la CoPc (en vert) et les assemblages a-MWNT-CoP (bleu pointillés) et MWNT-CoP (bleu)

En constatant la faible activité des phtalocyanines en milieu acide, de nouvelles mesures RRDE ont été réalisées en milieu basique, à pH 13. Les courbes obtenues pour les assemblages adsorbés ou polymérisés, les nanotubes de carbones, ainsi que les porphyrines ou phtalocyanines seules, sont toutes regroupées dans la Figure 3-15.

En milieu basique, les phtalocyanines **CoPc** et les porphyrines **CoP** présentent de meilleurs potentiels de réduction par rapport au milieu acide mais présentent des faibles densités de courant à potentiel élevé. La même observation est constatée pour les assemblages adsorbés et polymérisés, dont les potentiels de réduction sont d'environ $-0,1\text{V vs Ag/AgCl}$. Les densités de courant sont cependant plus élevées, suggérant que les assemblages réduisent par l'intermédiaire d'un mécanisme avec un échange d'électrons proche de 4.

Il est à noter que la phtalocyanine présente une meilleure activité catalytique en milieu basique. Ce constat est souvent observé dans la littérature, où certaines études démontrent l'activité catalytique des phtalocyanines greffées à des nanotubes de carbone en milieu basique^[11,12]. S'agissant de leurs propriétés en milieu acide, très peu d'études abordent ce sujet : les phtalocyanines de cobalt présentent des performances moyennes, l'origine de cette faible activité étant toujours inexplicquée.

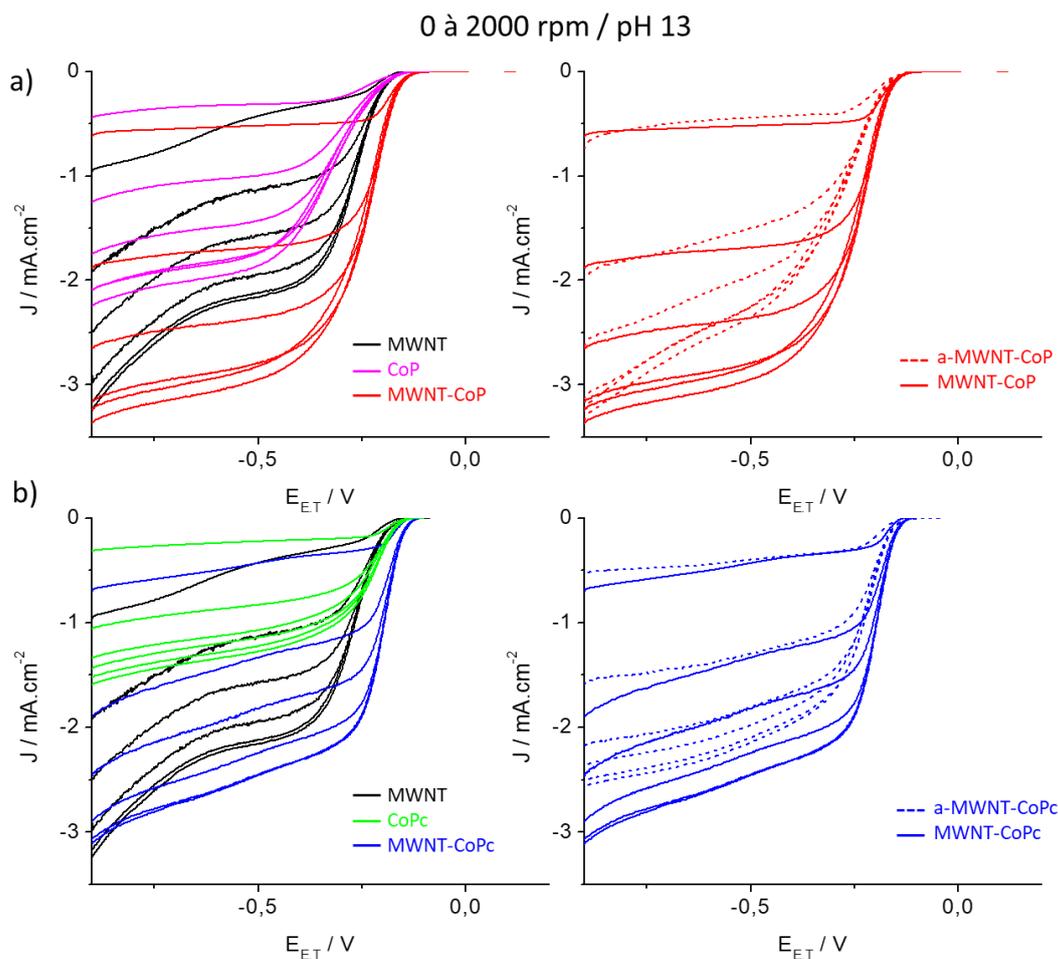


Figure 3-15 : comparaison des courbes RRDE obtenues à pH 13 (solution NaOH), pour des vitesses de rotation de 0 à 2000 rpm avec un balayage à 5 mV/s^2 ; (a) courbes pour MWNT (noir), la CoP (en rose) et les assemblages a-MWNT-CoP (rouge pointillés) et MWNT-CoP (rouge); (b) courbes obtenues pour MWNT (noir), la CoPc (en vert) et les assemblages a-MWNT-CoPc (bleu pointillés) et MWNT-CoPc (bleu)

L'influence de la polymérisation est également étudiée. En milieu acide et s'agissant des assemblages de porphyrines, la polymérisation améliore considérablement les performances catalytiques : le potentiel de réduction est de 0,6 V pour **MWNT-CoP** (courbe rouge dans la Figure 3-14a) par rapport à 0,3 V pour **a-MWNT-CoP** (courbe en pointillée rouge). En milieu basique, la différence observée entre les deux assemblages est négligeable.

Les meilleurs résultats obtenus pour les assemblages polymérisés peuvent être attribués à la présence de multicouches de porphyrines autour des nanotubes de carbone. En effet, la configuration de ces dernières peut être assimilée à celle des bis-porphyrines « *Pacman* » décrites par Nocera et al.^[2].

S'agissant des phtalocyanines, en milieu acide, aucune différence n'est visible entre les deux assemblages puisque la phtalocyanine est très peu active. En milieu basique, les phtalocyanines présentent de meilleures performances et les deux assemblages (adsorbés ou polymérisés) réduisent au même potentiel. Dans ce cas, la polymérisation n'a pas d'influence sur les performances catalytiques de l'assemblage.

3.2.5.1. Conclusion et perspectives

Dans cette partie, deux assemblages composés respectivement de porphyrines de cobalt ou de phtalocyanine de cobalt ont été synthétisés et caractérisés. Les différentes méthodes analytiques ont permis de confirmer la présence de chaque macrocycle au sein de ces derniers.

Au niveau des propriétés électrocatalytiques, les résultats obtenus pour l'assemblage avec la porphyrine sont cohérents avec ceux obtenus dans les études du LICSEN en 2014. Ces résultats prouvent ainsi la reproductibilité de la méthode de couplage de Hay, et permettent de réaffirmer les performances de la porphyrine de cobalt pour la réduction du dioxygène, ainsi que préalablement établi dans la littérature^[5,6,13]. S'agissant des phtalocyanines, les performances catalytiques sont très faibles en milieu acide. Elles ont été très peu étudiées dans la littérature et aucune explication n'est avancée pour l'heure. Il est néanmoins pertinent de poursuivre ces études car les phtalocyanines présentent un fort potentiel lié à leur stabilité.

D'autres types de macrocycles de cobalt peuvent également être envisagés en tant que catalyseurs pour la réduction du dioxygène. C'est notamment le cas des corroles de cobalt, dont la description et l'utilisation au sein d'assemblages avec les nanotubes de carbone seront décrites dans la partie suivante.

3.3. Synthèse d'assemblages à base de corroles de cobalt et de nanotubes de carbone

3.3.1. Introduction aux corroles

Les corroles sont des versions « contractées » des porphyrines, décrits pour la première fois en 1965 par Johnson et Kay^[14]. Leur préparation nécessitant des synthèses multi-étapes à faible rendement, les recherches sur ce sujet ont peu progressé. En 1999, le groupe de Gross démontre une nouvelle méthode de synthèse directe à partir de pyrrole^[15]. Cette découverte est à l'origine du regain d'intérêt de la communauté scientifique pour ces composés. A l'instar des porphyrines, les corroles sont des systèmes aromatiques à 18 électrons, composés de 4 unités pyrroliques et d'une liaison directe pyrrole-pyrrole (Figure 3-16). Cette contraction confère aux corroles des propriétés remarquables : en effet, leur cavité est plus petite que celle des porphyrines, permettant ainsi la coordination de métaux à des degrés d'oxydation plus élevés.

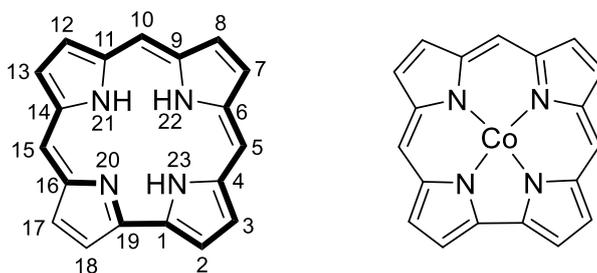


Figure 3-16 : schémas illustrant les structures des corroles à base libre (à gauche) et métallée (à droite)

De récents travaux ont permis d'établir les propriétés catalytiques des métallo-corroles pour l'ORR. En effet, elles réduisent le dioxygène avec une faible surtension par rapport aux métallo-porphyrines et leur performance est comparable à celles d'autres types de catalyseurs, déjà établis dans la littérature^[16-19].

Par ailleurs, Kadish et *a/* ont démontré dans leurs études que les corrole de cobalt substitués en position méso, par des groupements électroattracteurs, sont plus performants et réalisent la réduction du dioxygène par l'intermédiaire d'un mécanisme à 4 électrons^[20,21].

L'étude des propriétés de corroles de cobalt pour la réduction du dioxygène est donc prometteuse. C'est dans cette optique que le docteur Gabriel Canard a transmis au LICSEN deux types de corroles de cobalt (Figure 3-17). L'objectif proposé dans cette partie est de

Chapitre 3 : Synthèse d'assemblages à base de nanotubes de carbone et de porphyrine, de phtalocyanine ou de corrole de cobalt

réaliser les assemblages avec les nanotubes de carbone par couplage de Hay, d'une part, et étudier les propriétés catalytiques, d'autre part.

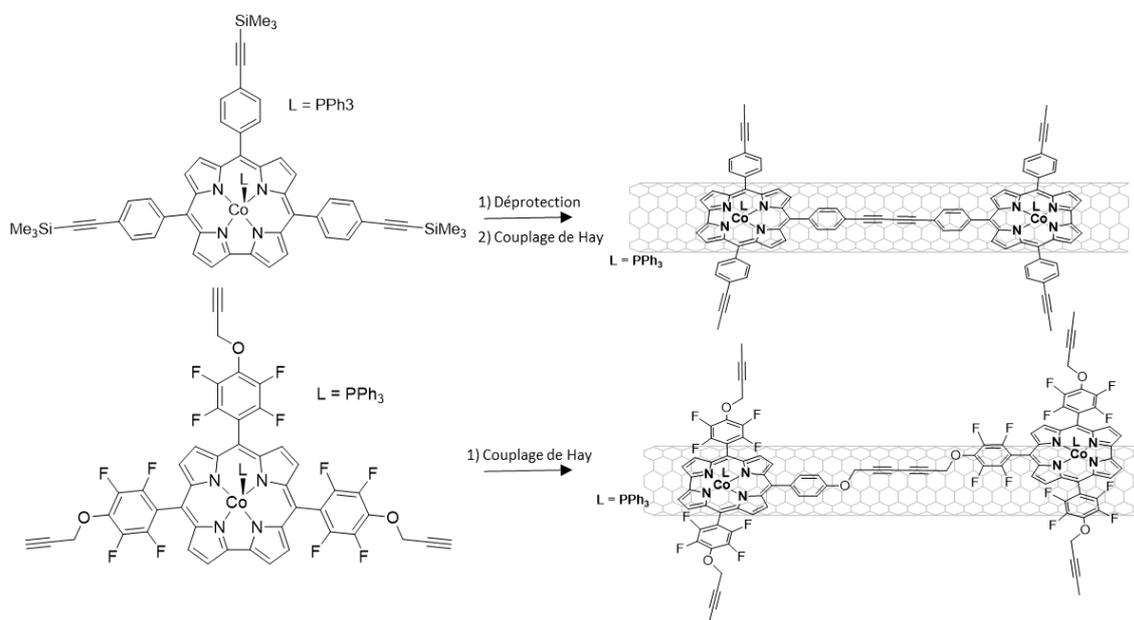


Figure 3-17 : représentation des deux différents corroles de cobalt et la formation des assemblages avec les nanotubes de carbone par couplage de Hay

3.3.2. Synthèse des corroles de cobalt 1CoCor et 2CoCor

Les deux types de corroles étudiés dans cette partie ont été synthétisés par Paul-Gabriel Julliard, doctorant de l'équipe du Dr. Gabriel Canard au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM). Le schéma réactionnel est représenté dans la Figure 3-18.

Le corrole de cobalt **36** est préparé en suivant le protocole issu de la littérature ^[22,23] : la première étape est la formation du corrole à base libre, par réaction entre le pyrrole et le 4-[(triméthylsilyl)éthynyl]benzaldéhyde. L'ajout d'acide trifluoroacétique, dilué dans du dichlorométhane, ainsi que l'ajout d'une solution de DDQ amène à la formation du corrole **35**.

La deuxième étape consiste à insérer du cobalt et le ligand triphénylphosphine : le corrole **35** est dispersé dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol en présence de triphénylphosphine (PPh₃) et d'acétate de cobalt (Co(OAc)₂·4H₂O). Après traitement et purification par chromatographie flash, le corrole **36** est obtenu sous forme de poudre marron.

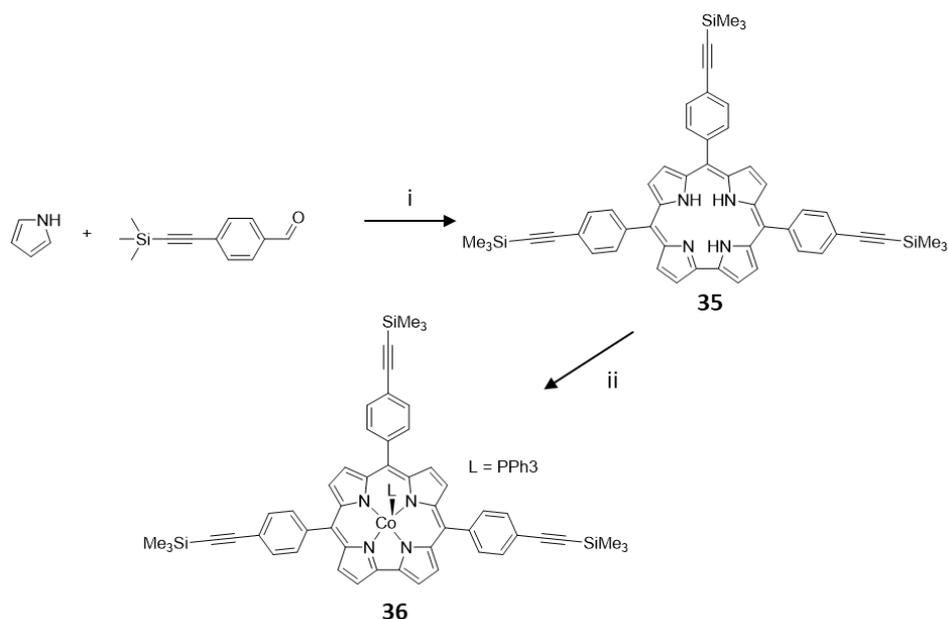


Figure 3-18 : schéma réactionnel de synthèse du corrole 4 : (i) CF_3COOH dans CH_2Cl_2 pendant 10 min puis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DDQ}$ pendant 10 min à TA ; (ii) $\text{PPh}_3/\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans MeOH et CH_2Cl_2 pendant 10min à TA

La déprotection du corrole **36** a été directement réalisée, au sein du LICSEN, le protocole étant celui de la partie II.2 précédente (Figure 3-19). Le corrole protégé **36** est dispersé dans du THF anhydre, puis une solution de TBAF est introduite à 0°C . La réaction est laissée sous agitation pendant 2h, puis de l'eau est ajoutée afin de provoquer la précipitation du corrole déprotégé **37** : **1CoCor**, qui est ensuite récupéré sous forme de poudre marron, après filtration sous vide et séchage.

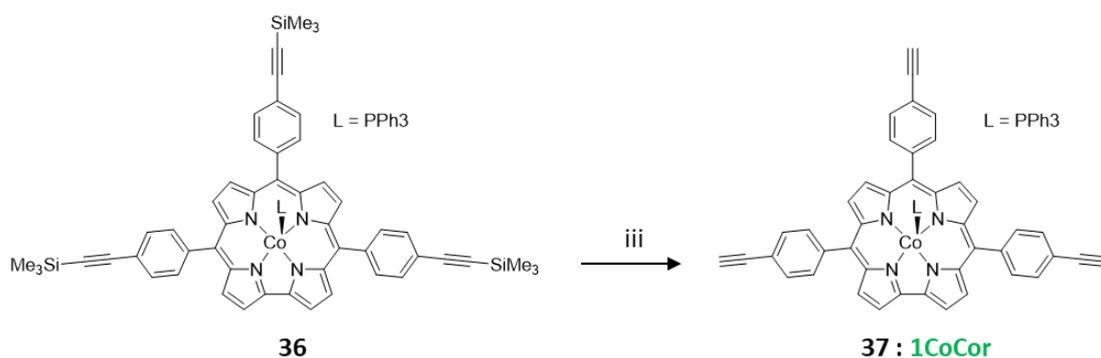


Figure 3-19 : schéma réactionnel illustrant la déprotection du corrole 36 : (iii) TBAF/THF, 0°C pendant 2h

S'agissant du deuxième corrole, le protocole de synthèse utilisé s'inspire de la littérature^[23]. Le schéma réactionnel est présenté par la Figure 3-20.

Chapitre 3 : Synthèse d'assemblages à base de nanotubes de carbone et de porphyrine, de phtalocyanine ou de corrole de cobalt

Le pyrrole et le pentafluorobenzaldéhyde sont ajoutés dans un ballon. Après quelques minutes d'agitation, une solution d'acide trifluoroacétique, diluée dans du dichlorométhane, est ajoutée au mélange et l'agitation est maintenue pendant 10 min. Enfin, une solution de DDQ y est incorporée goutte par goutte. Après 10 min, le mélange est filtré puis évaporé. La purification par chromatographie flash permet d'obtenir le corrole base libre **38**.

Afin d'obtenir le composé **39**, la méthode décrite ci-après suit le protocole issu de la littérature^[24]. Tout d'abord, le corrole **38** est dispersé dans du THF en présence d'alcool propargylique et d'hydroxyde de potassium. Le mélange est ensuite mis sous agitation à température ambiante pendant 18h. A l'issue de cette réaction, le mélange est filtré et le solvant évaporé. Après purification par chromatographie flash, le corrole **39** est obtenu.

La dernière étape de ce protocole consiste en l'insertion du cobalt et du ligand triphénylphosphine ainsi que précédemment réalisé. Le corrole **39** est dispersé dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol en présence de PPh₃ et Co(OAc)₂.4H₂O. Après traitement et purification par chromatographie flash, le corrole **40** : **2CoCor** est obtenu.

Les différentes caractérisations réalisées au CINAAM ont permis la validation des structures des corroles obtenus.

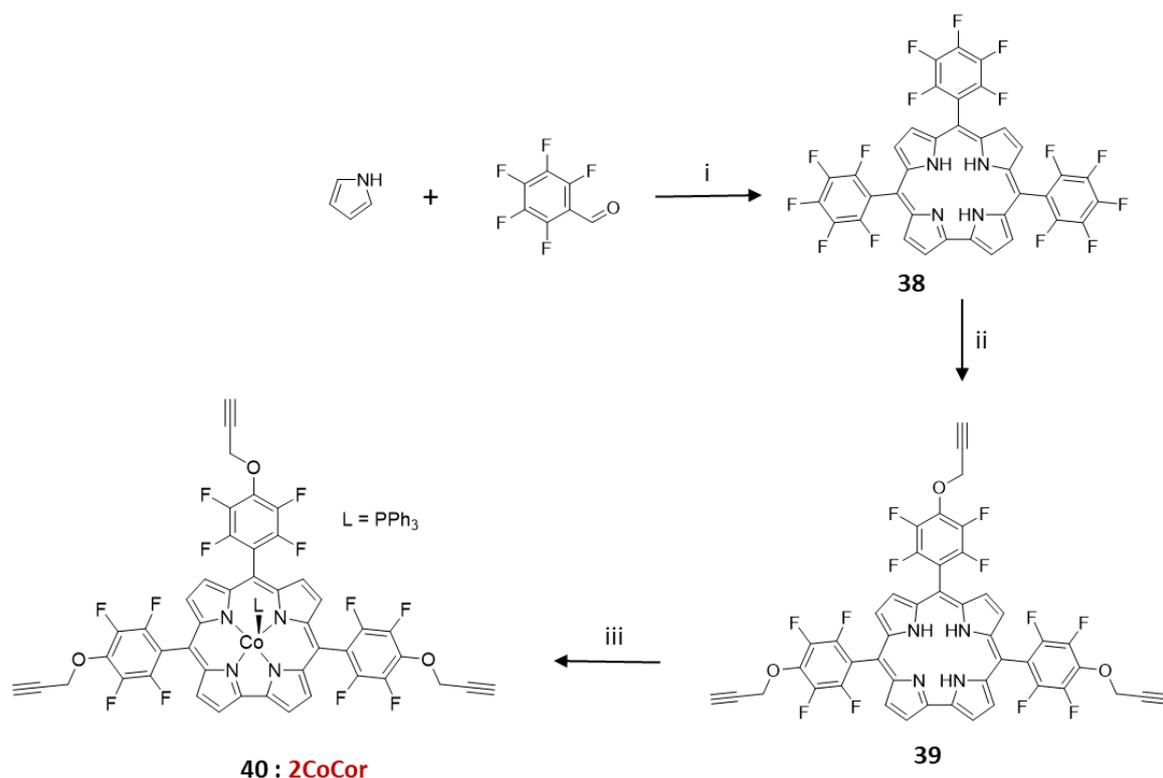


Figure 3-20 : schéma réactionnel de la synthèse 5b : (i) CF₃COOH dans CH₂Cl₂ pendant 10 min puis CH₂Cl₂/DDQ pendant 10 min à TA ; (ii) THF/ alcool propargylique et KOH, pendant 18h à TA. (iii) PPh₃/Co(OAc)₂·4H₂O dans MeOH et CH₂Cl₂, pendant 10min à TA

3.3.3. Synthèse des assemblages par adsorption et polymérisation

A l'instar des porphyrines et des phtalocyanines de cobalts, deux types d'assemblages ont été formés : par adsorption et par polymérisation des corroles.

3.3.3.1. Formation des assemblages par adsorption

Afin de former les assemblages à base de corrole adsorbés à la surface des nanotubes de carbone **a-MWNT-1CoCor** et **a-MWNT-2CoCor** (Figure 3-21), les corroles sont d'abord ajoutés dans une solution de nanotubes de carbone préalablement dispersés dans du THF. Le mélange est ensuite passé au bain à ultrasons pendant 30 min. Une fois le solvant évaporé sous flux d'argon, le mélange est séché sous vide.

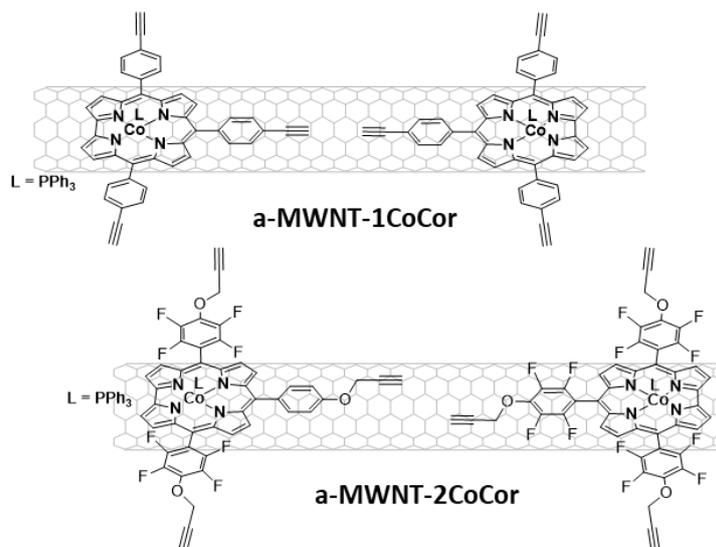


Figure 3-21 : formation des assemblages a-MWNT-1CoCor et a-MWNT-2CoCor par adsorption des corroles de cobalt 1CoCor et 2CoCor sur les nanotubes de carbone

3.3.3.2. Formation des assemblages par couplage de Hay

S'agissant des assemblages formés par polymérisation, le couplage de Hay est effectué en suivant les conditions décrites et utilisées dans la partie 3.2.4. Des nanotubes purifiés, dont la quantité avoisine 10 mg, sont d'abord dispersés dans une centaine de ml de NMP, puis les corroles **1CoCor** ou **2CoCor** sont ajoutés. Le mélange est de nouveau dispersé au bain à ultrason. Une solution de CuCl/TMEDA dans de la NMP, est concomitamment préparée et ajoutée au mélange. Après agitation sous atmosphère d'oxygène pendant 24h, les assemblages **b-MWNT-1CoCor** et **b-MWNT-2CoCor** sont récupérés par filtration et analysés par spectroscopie UV-Vis. Les spectres obtenus ne contiennent aucune bande correspondant aux signaux des corroles. Cette observation permet de suggérer que la réaction de polymérisation n'a pas fonctionné et que les corroles sont éliminés après filtration des assemblages ou, alternativement, ne sont pas stables dans les conditions opératoires. Afin d'en déterminer la raison, le filtrat issu de la purification des assemblages a été analysé par spectroscopie UV-Vis : le spectre obtenu ne comporte pas les bandes caractéristiques des corroles de départ. De ce constat, l'hypothèse suivante est émise : les corroles ne sont pas stables dans le solvant utilisé et se dégradent potentiellement lors de leur ajout dans la dispersion des nanotubes de carbone. L'étude de leur stabilité dans différents solvants est ainsi rendue opportune.

Chapitre 3 : Synthèse d'assemblages à base de nanotubes de carbone et de porphyrine, de phtalocyanine ou de corrole de cobalt

Les corroles **1CoCor** et **2CoCor** sont alors dispersés dans trois types de solvants : THF, NMP et DMF et les échantillons sont analysés par spectroscopie UV-Vis (Figure 3-22)

Les spectres correspondant aux dispersions dans du THF et du DMF comportent tout deux les bandes caractéristiques des corroles contrairement à la dispersion dans la NMP. En effet, les bandes disparaissent : les corroles semblent se dégrader dans la NMP, ce solvant ne peut donc pas être utilisé pour la réalisation du couplage de Hay.

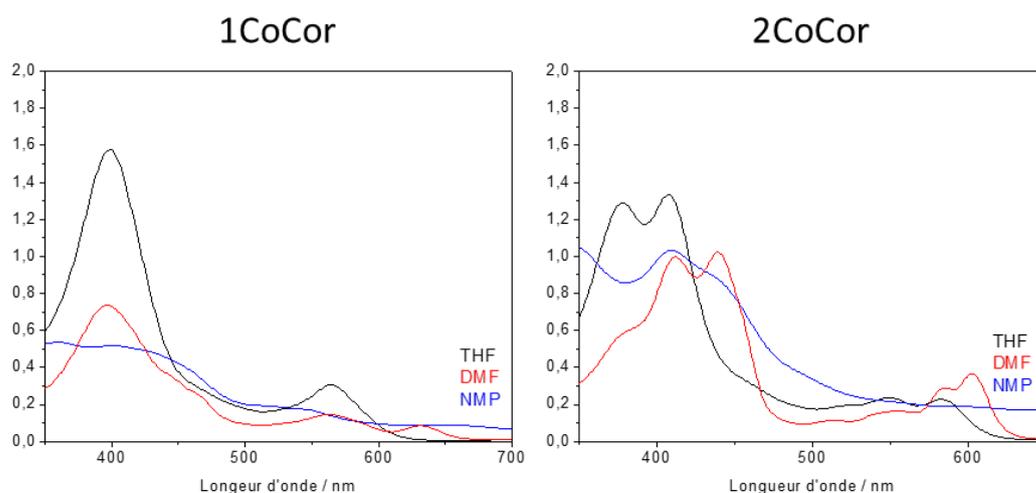


Figure 3-22 : spectres d'absorbance des deux corroles 1CoCor et 2CoCor dans du THF, du DMF et de la NMP

Les nanotubes étant insolubles dans le THF, ils sont dispersés dans du DMF et la procédure de polymérisation par couplage de Hay est de nouveau réalisée. Après 24h, les assemblages sont caractérisés par spectroscopie UV-Vis. Les spectres obtenus pour les assemblages formés dans le DMF ne montrent toujours pas de signal du corrole, permettant d'affirmer que la polymérisation autour des nanotubes de carbone n'a toujours pas eu lieu, en dépit du changement de solvant.

Les assemblages ont tout de même été analysés par XPS afin de confirmer l'absence d'atome de cobalt appartenant au corrole. Les courbes ne montrent effectivement aucun signal de cobalt et le signal du carbone ne semble pas être affecté par des composés organiques. Ces analyses permettent de confirmer l'absence des corroles au sein de l'assemblage.

En général, le spectre d'absorption UV-Vis des corroles est semblable à celui des porphyrines : il est composé d'une bande de Soret entre 400 et 450 nm et de bandes Q entre 500 et 650 nm. Lorsque le corrole est hexacoordiné, les signaux sont déplacés vers de plus grandes longueurs

d'onde et une bande intense, entre 600 et 650 nm, apparaît. Dans le cas d'un complexe tétracoordiné, les bandes Q disparaissent et seule la bande de Soret est visible.

Les spectres des corroles **1CoCor** et **2CoCor** dans du DMF contiennent une bande supplémentaire, de faible intensité, vers 632 et 603 nm et les autres signaux sont déplacés. Les corrole semblent ainsi être sous leur forme hexacoordinée : les interactions avec les nanotubes de carbone sont alors affaiblies et préviennent la formation des assemblages.

Nous avons alors voulu tester une approche alternative : puisque les corroles portent des fonctions alcynes, la *click chemistry* peut être employée afin de former un réseau covalent autour des nanotubes de carbone.

3.3.4. Introduction à la *click chemistry*

La *click chemistry* est un ensemble de réactions répondant à un maximum des critères énoncés par Sharpless en 2001^[25]. Les réactions doivent être réalisables dans des conditions simples, à savoir : sans solvants et réactifs toxiques et idéalement à température ambiante, elles doivent également avoir une cinétique rapide, être chimio-sélectives et former des composés dont la purification est simple, avec des rendements élevés et peu, voire pas de sous-produits.

La cycloaddition 1,3-dipolaire entre un azoture et un alcyne terminal est une réaction établie par Huisgen ayant connu un essor considérable^[26]. Par la suite, cette réaction est optimisée par Sharpless et Meldal, qui ajoutent un catalyseur de cuivre (I) conduisant à une réaction régio-sélective en triazole 1,4 di-substitués^[27].

Ce procédé permet aux triéthynylcorroles de réagir avec un diazoture préalablement synthétisé pour former un réseau covalent de corroles autour des nanotubes de carbone (Figure 3-23).

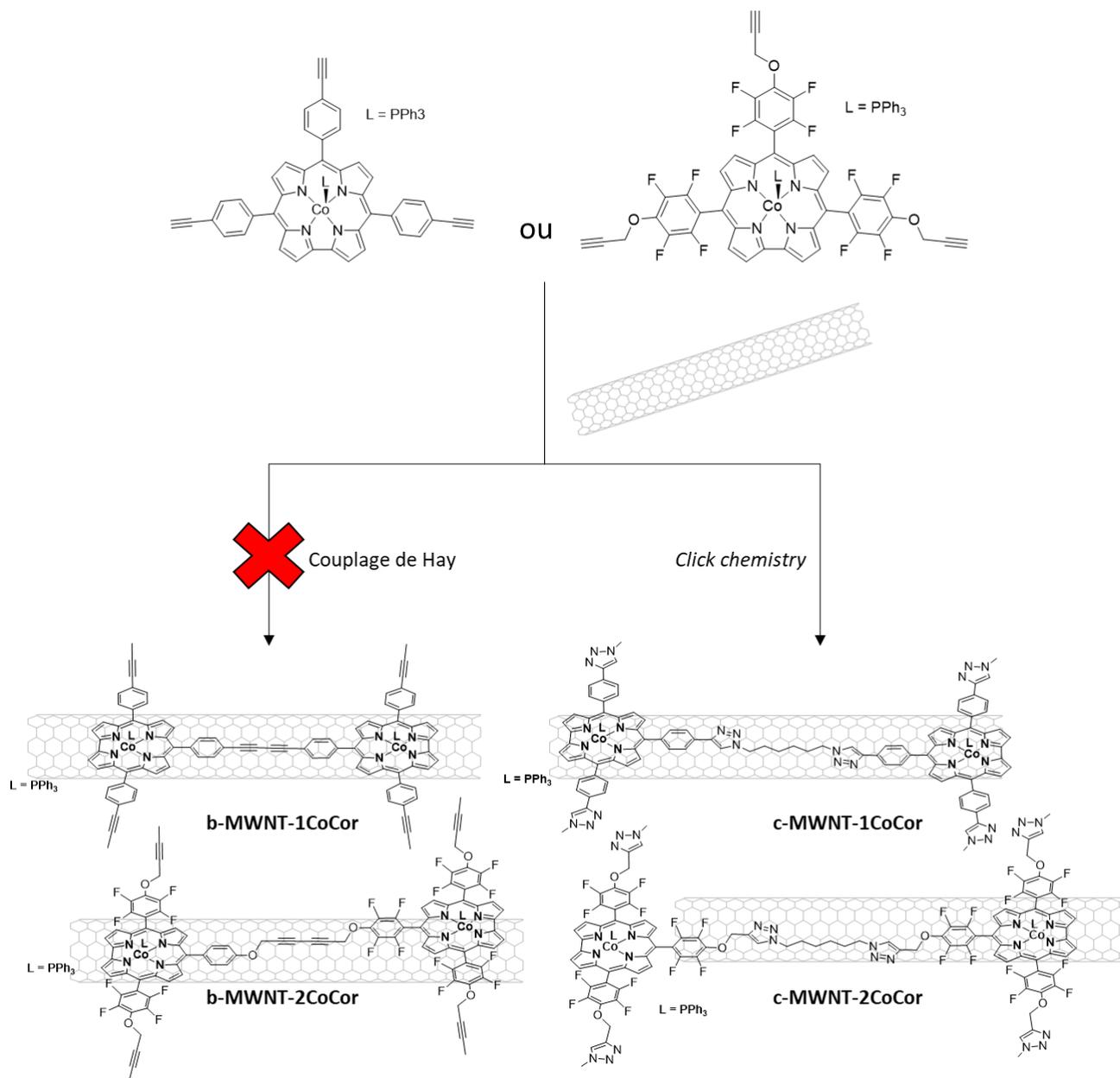


Figure 3-23 : schéma illustrant les deux voies de polymérisation de corrole autour des nanotubes de carbone : par couplage de Hay ou par chimie click

3.3.4.1. Synthèse de l'assemblage par chimie click

Tout d'abord, le diazidohexane **41** est formé à partir de dibromohexane en présence de NaN_3 dans un mélange de DMF et de H_2O suivant le protocole issu de la littérature^[28]. Après traitement, le produit est récupéré sous forme de liquide huileux de couleur jaune.

Ensuite, des nanotubes de carbone (environ 5 mg) préalablement purifiés sont dispersés dans du DMF, puis le corrole (**1CoCor** ou **2CoCor**) est ajouté dans la solution, qui est de nouveau dispersée au bain à ultrasons. Le diazidohexane **41**, l'hexafluorophosphate de

Chapitre 3 : Synthèse d'assemblages à base de nanotubes de carbone et de porphyrine, de phtalocyanine ou de corrole de cobalt

tétrakis(acétonitrile) cuivre (I) $(\text{ACN})_4\text{CuPF}_6$ et de la tris(3-hydroxypropyltriazolyméthyl)amine (THPTA)^[29] sont incorporés au mélange, qui est laissé sous agitation pendant 24h sous atmosphère d'argon. Après filtration et lavage des nanotubes de carbone, les assemblages **c-MWNT-1CoCor** et **c-MWNT-2CoCor** sont obtenus puis caractérisés par différentes méthodes d'analyse (Figure 3-24).

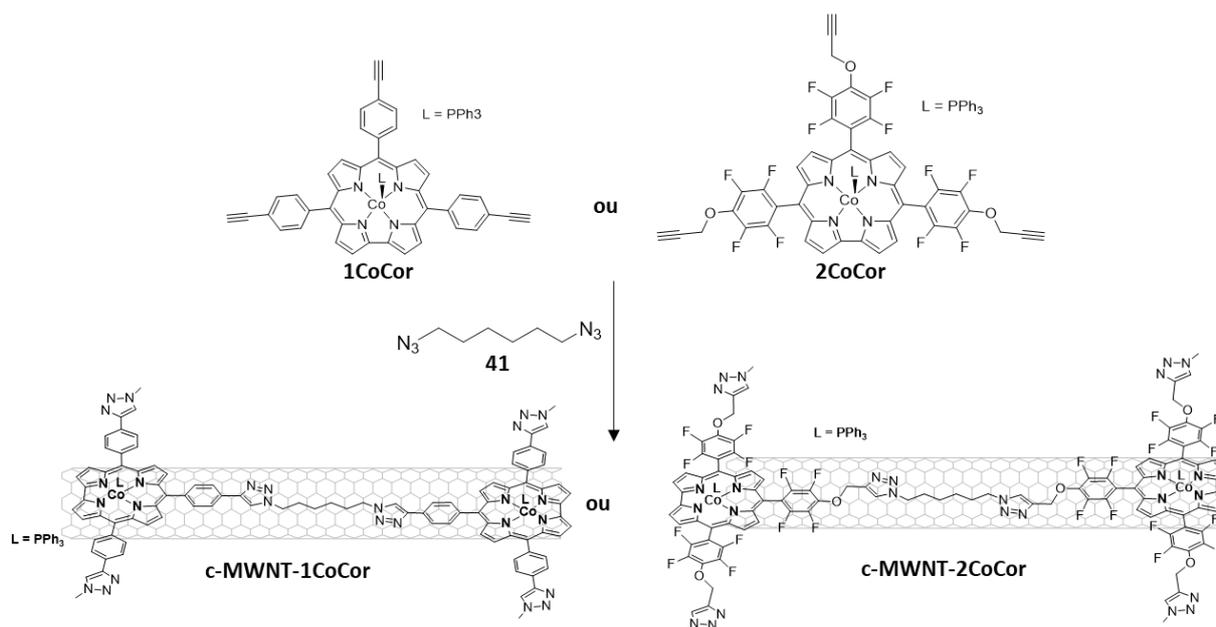


Figure 3-24 : schéma illustrant la formation de l'assemblage *c*-MWNT-1CoCor et *c*-MWNT-2CoCor obtenus par chimie click : MWNT et 1CoCor (ou 2CoCor) dans DMF puis ajout de 41, $(\text{ACN})_4\text{CuPF}_6$ et THPTA pendant 24h sous argon à TA.

3.3.4.2. Caractérisation des assemblages

3.3.4.2.1. Spectroscopie UV-Vis

Les assemblages obtenus sont analysés par UV-Vis. Le signal caractéristique des nanotubes de carbone est de nouveau visible dans le spectre de **MWNT**. S'agissant de **c-MWNT-2CoCor**, la bande de Soret ainsi que la bande Q sont visibles en plus du signal de **MWNT**, au contraire de l'assemblage **c-MWNT-1CoCor**. Cette observation suggère que le corrole **1CoCor** se dégrade également lors de la réaction de *click* autour des nanotubes de carbone et que l'assemblage **c-MWNT-1CoCor** ne se forme pas. L'origine de cette instabilité est toujours en discussion.

La Figure 3-25 représente le spectre obtenu pour les nanotubes seuls **MWNT**, le corroles **2CoCor** ainsi que l'assemblage **c-MWNT-2CoCor**. Le spectre de l'assemblage **c-MWNT-**

1CoCor n'est pas représenté puisqu'il ne montre aucun signal de corrole et correspond uniquement à celui des nanotubes seuls.

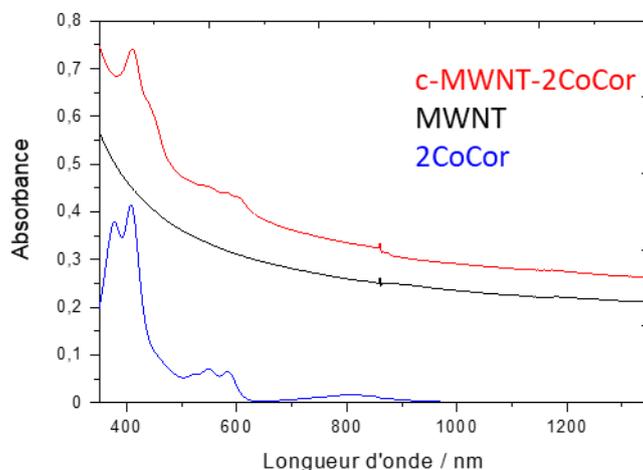


Figure 3-25 : spectre d'absorption obtenus pour l'assemblage *b*-MWNT-2CoC (en rouge), les nanotubes de carbone (en noir) et le corrole de cobalt 2CoC (en bleu)

3.3.4.2.2. Spectroscopie de photoélectrons X

Les nanotubes de carbone seuls **MWNT** et l'assemblage **c-MWNT-2CoCor** sont analysés par XPS. Sur le spectre d'ensemble des **MWNT** (Figure 3-26a), seuls les signaux de l'oxygène et du carbone sont visibles (533 et 282 eV). S'agissant de l'assemblage **c-MWNT-2CoCor**, les signaux des atomes d'azote, de fluor et de cobalt, appartenant aux corroles, apparaissent respectivement à 399, 687 et 780 eV. L'échantillon de l'assemblage n'ayant pas été analysé sur un filtre PTFE, le signal de l'atome de fluor provient bien du corrole.

Par ailleurs, la déconvolution des signaux pour C_{1s} des nanotubes et de l'assemblage ainsi que pour Co_{2p} est représentée dans la Figure 3-26b et la Figure 3-26c. Contrairement au spectre C_{1s} issu des nanotubes seuls, le spectre C_{1s} de **c-MWNT-2CoCor** présente des contributions à plus hautes énergies correspondant au composés organiques autour des nanotubes de carbone. Les analyses par XPS permettent d'avoir une estimation du pourcentage atomique de cobalt au sein de l'assemblage qui est de 0,07%. Ainsi, malgré l'imprécision du résultat, expliquée en partie par l'incertitude de la méthode d'analyse, il est néanmoins possible d'établir la présence de cobalt, en faible quantité, dans le matériau obtenu.

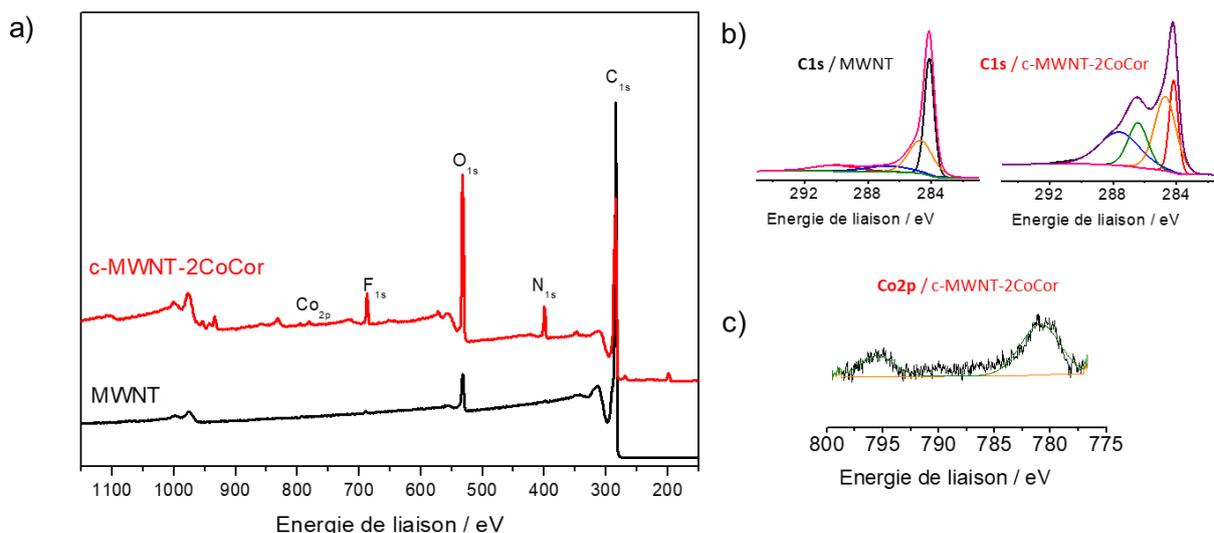


Figure 3-26 : (a) spectre XPS de MWNT (noir) et de b-MWNT-2CoC (rouge); (b) déconvolution du signal de C_{1s} issu de MWNT b-MWNT-2CoC; (c) déconvolution du signal Co_{2p} de b-MWNT-2CoC

3.3.4.2.3. Spectroscopie Raman

L'assemblage **c-MWNT-2CoCor**, les nanotubes **MWNT** et le corrole **2CoCor** ont été caractérisés par spectroscopie Raman à 532 nm (Figure 3-27). De nouveau, le spectre des nanotubes seuls se compose de bandes D et G situés respectivement à 1357 et 1597 cm^{-1} , ainsi que de bande de second ordre 2D et D+G entre 2700 et 3000 cm^{-1} . S'agissant des corroles seuls, ils présentent des bandes situées entre 830 et 1750 cm^{-1} . Il est à noter que ces bandes sont très peu visibles dans le spectre de l'assemblage, suggérant la faible quantité des corroles au sein de ce dernier.

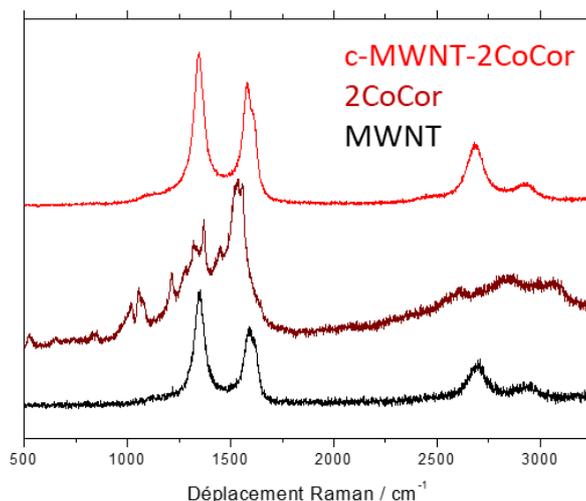


Figure 3-27 : spectres Raman mesurés à 532 nm correspondant à l'assemblage *b*-MWNT-2CoC (en rouge), aux nanotubes de carbone MWNT (en noir) et au corrole de cobalt 2CoC (en vert)

3.3.4.2.4. Microscopie électronique à balayage

Les assemblages obtenus par adsorption **a-MWNT-1CoCor** et **a-MWNT-2CoCor** ainsi que l'assemblage obtenu par *click chemistry* **c-MWNT-2CoCor** sont analysés par MEB (Figure 3-28). Les images obtenues pour **a-MWNT-2CoCor** indiquent la présence d'agrégats, désignés par les flèches rouges sur la figure 3-28, sous forme de « bulles » organiques liées aux corroles. Cependant, ces derniers ne sont pas visibles dans l'assemblage **a-MWNT-1CoCor** indiquant la faible quantité des corroles au sein de l'assemblage. S'agissant de l'assemblage **c-MWNT-2CoCor**, le même constat est formulé : il n'y a pas d'agrégats visible, suggérant que les corroles sont en trop faible quantité pour être visibles, ou que ces derniers forment une couche autour des nanotubes. Des images par microscopie électronique en transmission (TEM) doivent être réalisées en vue de confirmer la présence d'une couche de composés organiques autour des nanotubes de carbone.

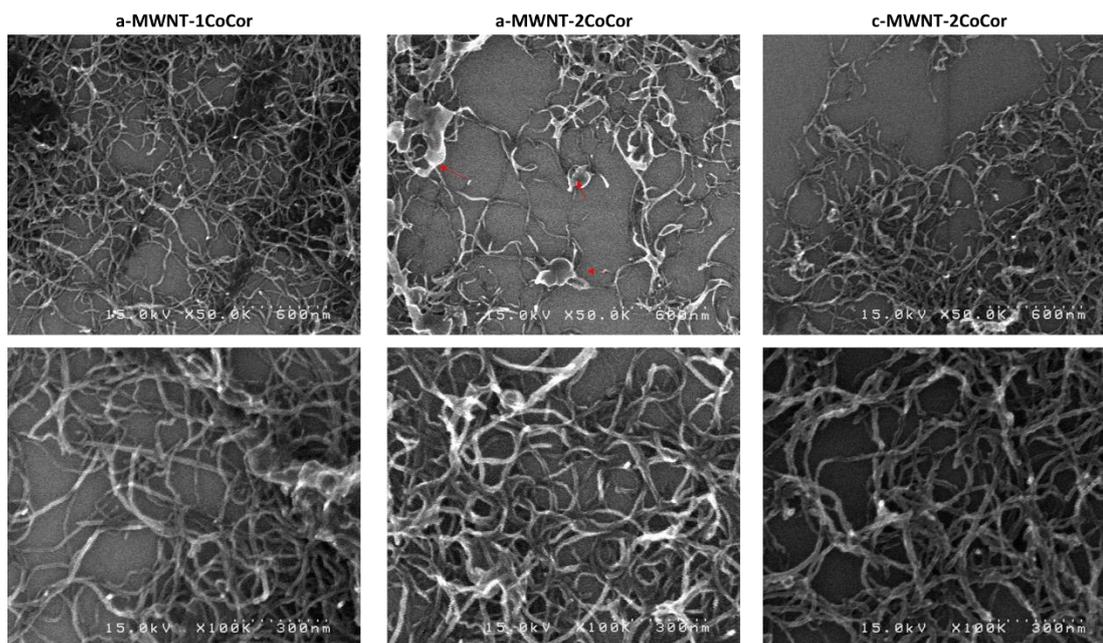


Figure 3-28 : images MEB obtenues pour les assemblages adsorbés a-MWNT-1CoCor et a-MWNT-2CoCor et l'assemblage par click b-MWNT-2CoCor

3.3.5. Propriétés électrocatalytiques

Les propriétés catalytiques des corroles **1CoCor** et **2CoCor**, des nanotubes de carbone seuls **MWNT** ainsi que des assemblages adsorbés **a-MWNT-1CoCor**, **a-MWNT-2CoCor**, ont tout d'abord été caractérisés par RRDE. Les mesures ont été réalisées uniquement en milieu acide (pH 0), puisque les corroles de cobalt ne subissent pas de démetalation. Les courbes RDE à différentes vitesses de rotation sont représentées dans la Figure 3-29.

Les corroles de cobalt seuls ont un potentiel de réduction très faible et ne présentent pas de pallier de diffusion, contrairement aux assemblages **a-MWNT-1CoCor** et **a-MWNT-2CoCor**. En effet, le potentiel de réduction est nettement amélioré lorsque les nanotubes de carbone sont ajoutés au corroles. Les assemblages adsorbés présentent ainsi de bonne propriétés catalytiques.

En résumé, en milieu acide, les corroles seuls semblent inactifs, l'ajout de nanotubes de carbone améliore les propriétés. Les assemblages présentent un potentiel de réduction plus élevé, mais leur faible densité de courant indique que le mécanisme tend vers un échange à 2 électrons contrairement aux assemblages composés de porphyrine ou de phtalocyanine de cobalt.

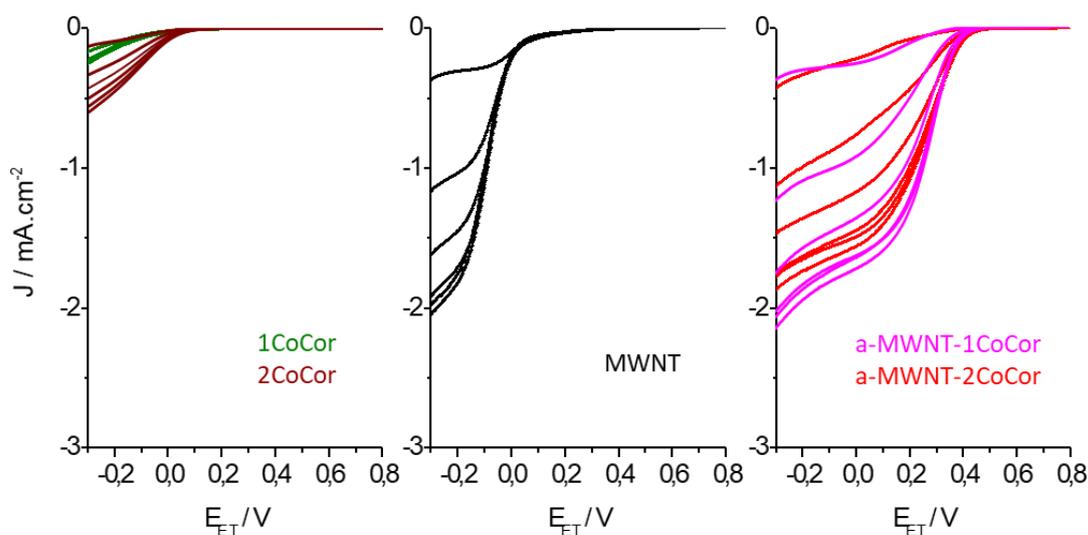


Figure 3-29 : comparaison des courbes RRDE obtenues à pH 0 (solution H_2SO_4), à des vitesses comprises entre 0 et 2000 rpm et avec une vitesse de balayage de 5 mV/s^2 ; les courbes (de gauche à droite) correspondent aux corroles 1CoC et 2CoC (vert foncé et vert clair), aux nanotubes de carbone MWNT et aux assemblages a-MWNT-1CoC et a-MWNT-2CoC (rose et rouge)

Les propriétés de l'assemblage formé par *click chemistry* **c-MWNT-2CoCor** ont été comparées à l'assemblage obtenu par adsorption **a-MWNT-2CoCor**. La formation de l'assemblage par *click chemistry* améliore les performances catalytiques : le potentiel de réduction est en effet de $0,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$ par rapport à $0,38 \text{ V vs Ag/AgCl}$ pour **a-MWNT-2CoCor** (Figure 3-30). Les images par microscopie peuvent expliquer ce phénomène : lorsque les corroles sont seulement mélangés aux nanotubes de carbone, ils forment des agrégats autour et à la surface des nanotubes. Au contraire, lorsqu'ils sont sous forme de polymère, les corroles se dispersent de façon uniforme sans s'agréger. Il est à noter que l'absence d'agrégat peut également signifier une très faible quantité de corroles au sein de l'assemblage.

De plus, l'assemblage **c-MWNT-2CoCor** atteint le pallier de diffusion à des valeurs élevées, contrairement à **a-MWNT-2CoCor**, présentant donc des électrons échangés en quantité importante.

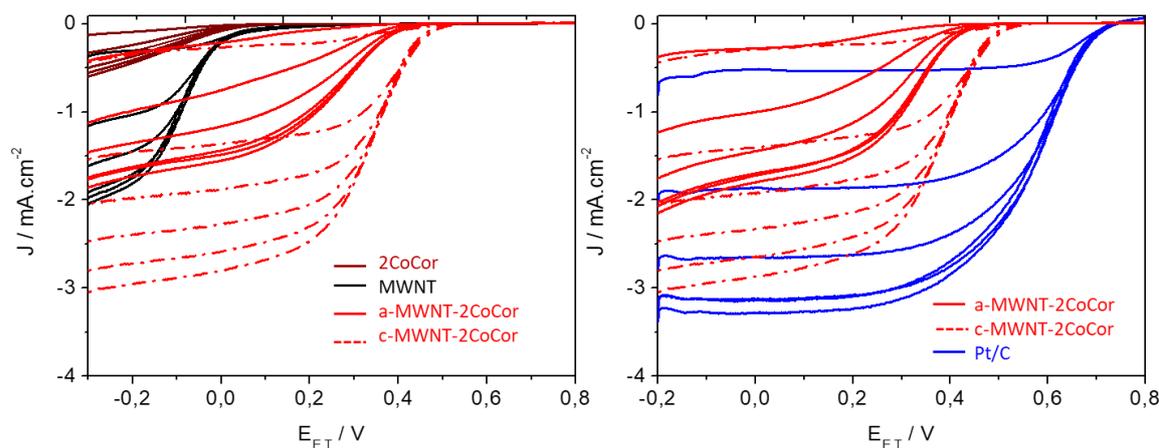


Figure 3-30 : comparaison des courbes RRDE obtenues pour le corrole 2CoCor (marron), les assemblages a-MWNT-2CoCor et c-MWNT-2CoCor (rouge et rouge pointillés), les nanotubes (noir) et le platine (en bleu)

Enfin, les deux assemblages sont comparés aux courbes obtenues avec une encre composée de Pt/C. Bien que le potentiel de réduction du catalyseur au platine (0,7 V vs Ag/AgCl) soit meilleur, l'assemblage **c-MWNT-2CoCor** affiche des valeurs de densités de courant similaires. Ces observations s'inscrivent dans le prolongement des études précédemment réalisées^[11,16]. L'assemblage corrole/nanotubes de carbone permet d'améliorer les performances catalytiques, la réalisation d'un réseau covalent permet, quant à lui, de stabiliser les corroles à la surface des nanotubes. A ce jour, aucun réseau covalent de corrole, formé par *click chemistry* n'a été étudié pour l'ORR. Ces résultats sont prometteurs et méritent un approfondissement, notamment afin de déterminer l'origine de l'instabilité des corroles dans certains solvants.

3.3.6. Conclusion

Dans cette partie, plusieurs assemblages composés de corroles et de nanotubes de carbone ont été réalisés. Tout d'abord, les corroles synthétisés au CINaM ont été adsorbés à la surface des nanotubes de carbone par la méthode de fonctionnalisation non covalente. Les assemblages obtenus ont été analysés et leur structure validée.

Ensuite, afin de répliquer la méthode utilisée à l'occasion de la première partie, la polymérisation des corroles a été réalisée par couplage de Hay. Les résultats des caractérisations n'ont pas été concluants : les corroles semblent se dégrader lors du processus de polymérisation.

Une autre méthode a alors été proposée : l'utilisation de la *click chemistry*, afin de former un réseau de corrole autour des nanotubes. A l'aune des caractérisations, les deux types de corroles n'ont pas réagi de la même façon : celui portant des groupements fluor est plus stable par rapport à l'autre corrole, qui semble s'être dégradé lors la réaction avec les nanotubes. L'assemblage obtenu est alors analysé et sa structure est validée.

Les propriétés catalytiques des assemblages obtenu par adsorption et par *click chemistry*, ainsi que celles des corroles et des nanotubes seuls, ont été caractérisés. De nouveau, les résultats permettent de constater de meilleures performances des assemblages, confirmant ainsi le rôle des nanotubes de carbone dans le transfert d'électrons, déjà prouvé dans la précédente partie et le chapitre 2.

Les propriétés électrocatalytiques entre les deux types d'assemblages ont également été comparées. La formation du réseau de corroles par *click chemistry* favorise les interactions avec les nanotubes de carbone, puisque l'assemblage présente de meilleures performances par rapport aux assemblages adsorbés. Les corroles présentent un réel intérêt pour la catalyse de la réduction du dioxygène et des études plus approfondies doivent être envisagées par la suite.

3.4. Conclusion et perspectives

Les deux principaux objectifs de ce chapitre étaient, d'une part, la formation de catalyseurs à base de nanotube de carbone et de macrocycles de cobalt et, d'autre part, la caractérisation des propriétés pour l'ORR des assemblages formés.

Les différentes méthodes d'analyse ont permis de confirmer la présence des macrocycles au sein des assemblages. Les résultats des études électrochimiques se résument en plusieurs points.

Tout d'abord, les porphyrines, les phtalocyanines ainsi que les corroles de cobalt seuls sont faiblement actifs lorsqu'ils sont directement déposés à la surface de l'électrode. Au contraire, les nanotubes de carbone sont plus actifs en milieu basique mais réduisent le dioxygène avec une forte production de peroxyde d'hydrogène^[30]. Lorsque les différents macrocycles sont ajoutés aux nanotubes de carbone, les propriétés catalytiques sont améliorées, confirmant ainsi le rôle de support conducteur des nanotubes.

Les résultats obtenus par les assemblages composés de porphyrines de cobalt sont cohérents avec ceux obtenus dans la littérature en milieux acide et basique. La densité de courant n'est néanmoins pas aussi élevée par rapport aux porphyrines de fer, corroborant la piste d'une production de peroxyde d'hydrogène. Des mesures de courant à l'anneau doivent être réalisées afin de déterminer le nombre d'électrons échangés.

Les assemblages composés de phtalocyanine de cobalt montrent très peu d'activité pour l'ORR en milieu acide, avec des potentiels de réduction et des densités de courant faibles. Cependant, l'assemblage est plus performant en milieu basique, à l'instar de l'assemblage à base de porphyrine, les densités de courant sont faibles et permettent également d'établir la production de peroxyde d'hydrogène. L'origine de l'inactivité de la phtalocyanine de cobalt est, à ce jour, inexpliquée.

Enfin, les assemblages à base de corrole de cobalt présentent des potentiels de réduction élevés et, bien que le processus de polymérisation par couplage de Hay n'a pas pu être réalisé, une nouvelle méthode, par *click chemistry* a été proposée et s'accompagne de résultats encourageants. Les assemblages présentent cependant de faibles densités de courant, pouvant

être assimilées à une production de peroxyde d'hydrogène, des mesures de courant à l'anneau doivent également être réalisées.

Sur la base des observations et constats ci-dessus, il convient de formuler les perspectives suivantes : les phtalocyanines étant peu actives en milieu acide, la méthode par *click chemistry* pourrait être employée afin de comparer les deux méthodes de polymérisation. Le recours au même procédé serait également opportun s'agissant des porphyrines de cobalt puisque ces dernières présentent de meilleures propriétés catalytiques comparées aux trois autres composés.

Depuis quelques années, la réduction du CO₂ est un domaine de recherche suscitant un fort engouement au sein de la communauté scientifique. Les macrocycles de cobalt sont utilisés en tant que catalyseur à cette fin. De nombreux articles font état de bons résultats, notamment lorsque les macrocycles sont supportés par des nanotubes de carbone^[31-34]. Une des perspectives serait alors d'utiliser les assemblages réalisés dans ce chapitre au support de la réduction du CO₂. Les analyses électrochimiques sont encore prématurées et méritent d'être approfondies avec le matériel adéquat.

3.5. Bibliographie

- [1] R. Jasinski, *Nature* **1964**, *201*, 1212.
- [2] J. Rosenthal, D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 543.
- [3] P. Peljo, L. Murtomäki, T. Kallio, H.-J. Xu, M. Meyer, C. P. Gros, J.-M. Barbe, H. H. Girault, K. Laasonen, K. Kontturi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5974.
- [4] A. J. Olaya, D. Schaming, P.-F. Brevet, H. Nagatani, T. Zimmermann, J. Vanicek, H.-J. Xu, C. P. Gros, J.-M. Barbe, H. H. Girault, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 498.
- [5] A. Morozan, S. Campidelli, A. Filoramo, B. Joussetme, S. Palacin, *Carbon* **2011**, *49*, 4839.
- [6] I. Hijazi, T. Bourgeteau, R. Cornut, A. Morozan, A. Filoramo, J. Leroy, V. Derycke, B. Joussetme, S. Campidelli, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6348.
- [7] D. P. Arnold, L. J. Nitschinsk, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 693.
- [8] F. Armand, P.-A. Albouy, F. Da Cruz, M. Normand, V. Huc, E. Goron, *Langmuir* **2001**, *17*, 3431.
- [9] M. Juriček, P. H. J. Kouwer, J. Reháč, J. Sly, A. E. Rowan, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 21.
- [10] E. M. Maya, P. Haisch, P. Vázquez, T. Torres, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4397.
- [11] Y. Zhao, G. Yu, F. Wang, P. Wei, J. Liu, *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25*, 3726.
- [12] J. Riquelme, K. Neira, J. F. Marco, P. Hermosilla-Ibáñez, W. Orellana, J. H. Zagal, F. Tasca, *Electrochimica Acta* **2018**, *265*, 547.
- [13] R. Venegas, F. J. Recio, C. Zuñiga, M. Viera, M.-P. Oyarzún, N. Silva, K. Neira, J. F. Marco, J. H. Zagal, F. Tasca, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 20441.
- [14] A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1620.
- [15] Z. Gross, N. Galili, I. Saltsman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1427.
- [16] Z. Wang, H. Lei, R. Cao, M. Zhang, *Electrochimica Acta* **2015**, *171*, 81.
- [17] H. Lei, C. Liu, Z. Wang, Z. Zhang, M. Zhang, X. Chang, W. Zhang, R. Cao, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6429.
- [18] M. Raggio, B. Mecheri, S. Nardis, A. D'Epifanio, S. Licocchia, R. Paolesse, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 4760.
- [19] H. Lei, X. Li, J. Meng, H. Zheng, W. Zhang, R. Cao, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 4320.
- [20] B. Li, Z. Ou, D. Meng, J. Tang, Y. Fang, R. Liu, K. M. Kadish, *J. Inorg. Biochem.* **2014**, *136*, 130.
- [21] Z. Ou, A. Lü, D. Meng, S. Huang, Y. Fang, G. Lu, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8890.
- [22] G. Canard, Matériaux hybrides organiques-inorganiques incorporant des métallocorroles de cobalt(III) : application à l'adsorption sélective du monoxyde de carbone. Thèse de doctorat, Dijon, 2004.
- [23] D. T. Gryko, B. Koszarna, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 350.
- [24] H. R. A. Golf, A. M. Oltmanns, D. H. Trieu, H.-U. Reissig, A. Wiehe, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 4224.
- [25] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- [26] R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies, J. M. Vernon, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3992.
- [27] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057.

Chapitre 3 : Synthèse d'assemblages à base de nanotubes de carbone et de porphyrine, de phtalocyanine ou de corrole de cobalt

- [28] B. Pandey, N. G. Patil, G. S. Bhosle, A. V. Ambade, S. S. Gupta, *Bioconjug. Chem.* **2019**, *30*, 633.
- [29] I. Hijazi, K. Khedhiri, S. Campidelli, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 6767.
- [30] I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, *Carbon* **2009**, *47*, 651.
- [31] N. Han, Y. Wang, L. Ma, J. Wen, J. Li, H. Zheng, K. Nie, X. Wang, F. Zhao, Y. Li, J. Fan, J. Zhong, T. Wu, D. J. Miller, J. Lu, S.-T. Lee, Y. Li, *Chem* **2017**, *3*, 652.
- [32] S. Gonglach, S. Paul, M. Haas, F. Pillwein, S. S. Sreejith, S. Barman, R. De, S. Müllegger, P. Gerschel, U.-P. Apfel, H. Coskun, A. Aljabour, P. Stadler, W. Schöfberger, S. Roy, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3864.
- [33] M. Wang, K. Torbensen, D. Salvatore, S. Ren, D. Joulie, F. Dumoulin, D. Mendoza, B. Lassalle-Kaiser, U. Işci, C. P. Berlinguette, M. Robert, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3602.
- [34] X. Zhang, Z. Wu, X. Zhang, L. Li, Y. Li, H. Xu, X. Li, X. Yu, Z. Zhang, Y. Liang, H. Wang, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14675.

Chapitre 4 : Synthèse d'assemblages à base de polymères amphiphiles et de nanotubes de carbone

4.1. Introduction et objectif du chapitre

Les nanotubes de carbone mono-paroi présentent un réel intérêt en optique et optoélectronique à cause de leurs propriétés optiques, et électroniques exceptionnelles et notamment leur émission dans l'infrarouge. Leur faible solubilité ainsi que leur extrême sensibilité au milieu les environnant, entravent cependant leur utilisation dans de nombreux domaines. Pour pallier ces problèmes, deux méthodes de fonctionnalisation ont été développées. La première est la fonctionnalisation covalente, qui consiste à greffer des molécules d'intérêt à la surface des nanotubes de carbone. Ce greffage implique un changement d'hybridation du carbone altérant les propriétés optiques et électroniques des nanotubes. La deuxième est la fonctionnalisation non covalente qui est basée sur l'adsorption de molécules d'intérêt à la surface des nanotubes. Cette méthode, préférée en dépit de la fragilité de ses assemblages, présente l'avantage de préserver les propriétés des nanotubes. Cependant, chaque méthode possède ses inconvénients et ses avantages, il est donc intéressant de développer de nouvelles formes de fonctionnalisation combinant les atouts des deux méthodes.

Les premières études, montrant l'intérêt de la dispersion des nanotubes de carbone par des surfactants, ont été reportées par O'connell et *al* en 2002^[1] (chapitre 1, II.1b). En effet, en présence de tensioactifs, la dispersion est plus stable et il est ainsi possible d'observer l'émission de lumière des nanotubes de carbone lors du processus de photoluminescence.

Comme présenté dans le chapitre 1, II.2, d'autres surfactants ainsi que des biomolécules (brin d'ADN^[2]), des molécules aromatiques (dérivés de pyrène, porphyrines, phtalocyanines etc.)^[3-5] ou bien des polymères (PmPV ou PFO^[6,7]) ont été utilisés pour la dispersion des nanotubes de carbone.

En 2008, Wang et *al* étudient l'effet de l'ajout d'un solvant organique au sein d'une dispersion de nanotubes de carbone : le solvant, non miscible à la dispersion, permet de gonfler les micelles et peut agir en tant que vecteur de molécule d'intérêt. Cette étude introduit alors le principe de *micelle swelling*^[8]. Roquelet et *al* y ont par ailleurs recours afin de fonctionnaliser les nanotubes de carbone par des tétraphényle porphyrines^[9]. Les molécules, dispersées au préalable dans du dichlorométhane, sont incorporées à la solution de nanotubes de carbone

Chapitre 4 : Synthèse d'assemblages à base de nanotubes de carbone et de polymères amphiphiles

(étape 2 de la Figure 4-1). Après évaporation du solvant, les porphyrines restent à la surface des nanotubes de carbone (étape 3 de la Figure 4-1), l'assemblage obtenu est stable, rigide et sa manipulation s'en trouve facilitée.

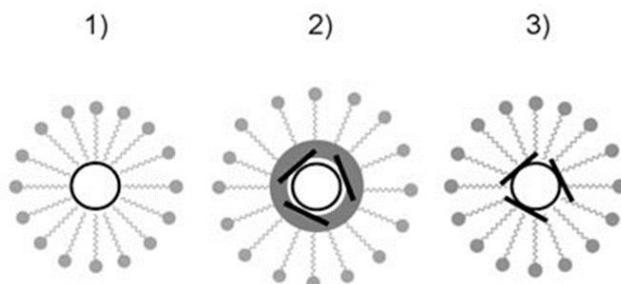


Figure 4-1 : représentation schématique de la méthode de micelle swelling : (1) enveloppement des nanotubes de carbone par le surfactant en formant des micelles dans l'eau, (2) les porphyrines (bâtonnets noirs) dans une solution de dichlorométhane (en gris) sont ajoutés, (3) le dichlorométhane est évaporé laissant les porphyrines à la surface des nanotubes de carbone.

Des études ultérieures ont été menées en vue d'améliorer la stabilité des dispersions. Parmi celles-ci, le développement de nouveaux assemblages basé sur la polymérisation au sein des micelles.

A titre d'exemple, Clavé et *al* emploient des porphyrines portant des groupements thiols pouvant se lier par des ponts disulfure au sein des micelles : les molécules d'intérêt forment ainsi une coquille protectrice autour des nanotubes de carbone (Figure 4-2a)^[10]. Tsutsumi et *al*, quant à eux, utilise le monomère *N*-isopropylacrylamide en tant que molécule d'intérêt afin de former une couche rigide par polymérisation radicalaire au sein de la micelle (Figure 4-2b)^[11]. Récemment, le LICSEN a démontré que la formation d'une double couche constituée de polystyrène réticulé améliorerait la solubilité des assemblages et facilitait ainsi leur dispersion dans différents solvants organiques^[12] (Figure 4-2c).

Chapitre 4 : Synthèse d'assemblages à base de nanotubes de carbone et de polymères amphiphiles

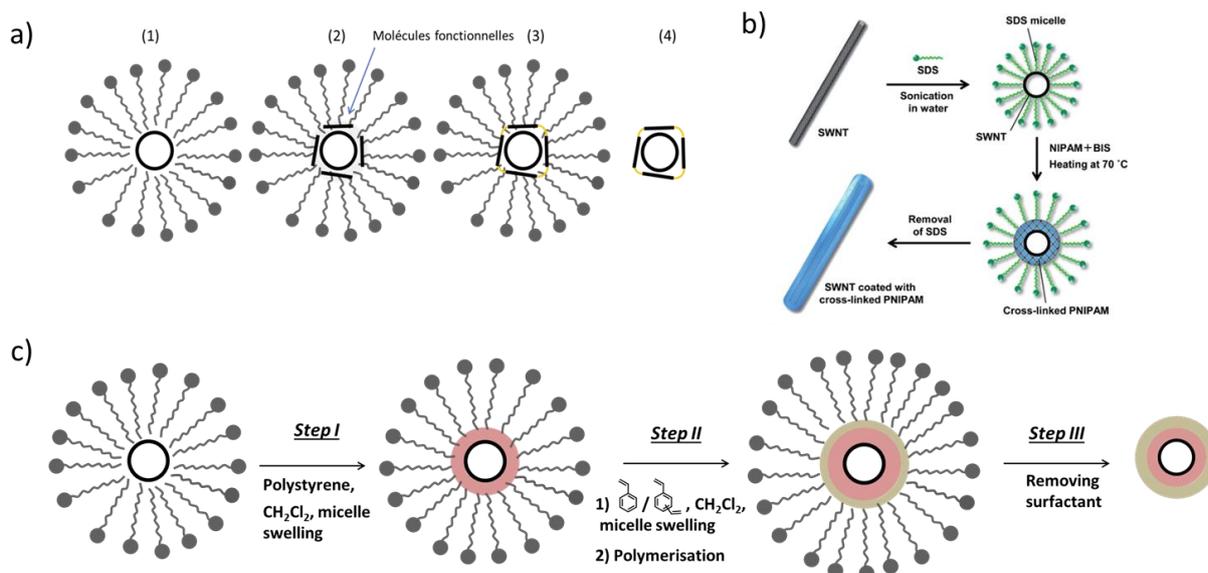


Figure 4-2 : schémas réactionnels de fonctionnalisation par micelle swelling : a) (1) dispersion des nanotubes en surfactant, (2) ajout des porphyrines dans un solvant, (3) après évaporation du solvant, les porphyrines sont liées entre elles et forment une coquille autour des nanotubes, (4) les nanotubes formés sont purifiés par filtration et récupérés^[10] ; b) illustration schématique de la formation de couche composée de polymères réticulés autour des nanotubes de carbone^[11] et (c) formation de la double coquille : step I : ajout de polystyrène par micelle swelling, step II : ajout de styrène/DVB par micelle swelling puis polymérisation radicalaire et step III : filtration et lavage^[12]

Forts de ces études, il est établi que la fonctionnalisation non covalente permet à la fois d'obtenir des nanotubes isolés, ainsi que des assemblages robustes et facilement manipulables dans des solvants organiques.

Les propriétés d'émission des nanotubes de carbone dans l'Infrarouge sont particulièrement intéressantes dans le domaine biologique. En effet, la transparence des tissus humains et des fluides biologiques permet la détection de nanotubes dans ces derniers et, en conséquence, une application en tant que marqueurs pour l'imagerie médicale^[13-16]. Compte-tenu des domaines dans lesquels ces applications sont visées, les études doivent être réalisées en milieu biocompatible. Assurer la dispersion des nanotubes de carbone en milieu aqueux est alors un enjeu primordial.

Dans cette optique, un nouvel objectif a été proposé dans le cadre de ce projet de thèse : la dispersion de nanotubes de carbone mono-paroi par une approche non covalente et en milieu aqueux. Le polyéthylène glycol (PEG) est un polymère connu pour sa biocompatibilité et son affinité avec l'eau. Son ajout au sein de la micelle pourrait ainsi faciliter la dispersion des nanotubes de carbone en milieu aqueux.

L'objectif de ce chapitre est la formation de polymères amphiphiles, conduisant à leur incorporation au sein de nanotubes de carbone en micelle, afin d'obtenir des assemblages supramoléculaires rigides et solubles dans l'eau.

4.2. Synthèse d'assemblages par *micelle swelling*

4.2.1. Introduction et objectif

Cette partie s'inscrit dans la continuité des études sur la formation d'une double coquille de polymères réticulés, telles que reportées par le LICSEN en 2018^[12]. Les assemblages se forment à travers deux étapes : tout d'abord, l'ajout de polystyrène, qui s'enroule autour des nanotubes de carbone en micelle, créant ainsi une première coquille. Une étape de polymérisation radicalaire, entre le styrène et le divinylbenzène (DVB), permet ensuite la formation de la deuxième coquille, protégeant ainsi la première du fait de la réticulation. Contrairement aux nanotubes non fonctionnalisés, l'assemblage obtenu se disperse facilement dans un solvant tel que le THF.

L'objectif de cette partie est d'aboutir à la dispersion des nanotubes fonctionnalisés dans l'eau. Le polystyrène étant apolaire, l'ajout de polymère tel que le PEG est nécessaire pour rendre possible cette dispersion. La partie ci-après décrit la synthèse de la double coquille, avec un intérêt particulier pour la couche supérieure, composée d'un dérivé de styrène pouvant réagir avec du PEG.

4.2.2. Synthèses des assemblages

La synthèse des assemblages est réalisée à l'aune du protocole issu de la littérature^[12]. Le schéma de synthèse est représenté dans la Figure 4-3 et il est composé de 4 étapes :

- la préparation des nanotubes de carbone par dispersion dans un surfactant ;
- la formation de la première couche de polystyrène par *micelle swelling* ;
- la formation de la deuxième couche de polystyrène chloré réticulé par *micelle swelling* ;
et
- l'ajout de polymère polyéthylène glycol.

Chapitre 4 : Synthèse d'assemblages à base de nanotubes de carbone et de polymères amphiphiles

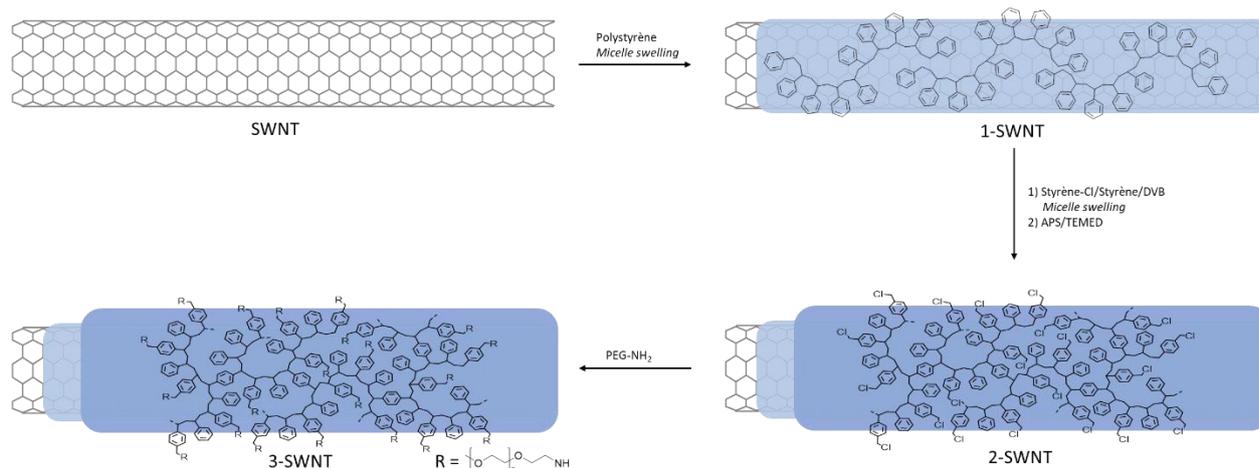


Figure 4-3 : schéma de synthèse des coquilles amphiphiles 1-SWNT, 2-SWNT et 3-SWNT

4.2.2.1. Préparation des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone de type HiP_{CO} sont utilisés dans ce chapitre. La première étape est la préparation des nanotubes de carbone : environ 200 mg de SWNT sont ajoutés dans 100 ml de solution aqueuse avec 2% en masse de cholate de sodium (SC). Le mélange, refroidi par un bain de glace, est dispersé à l'aide d'une sonde à ultrasons pendant 1h30. Il s'ensuit une étape d'ultracentrifugation pendant 1h à 120 000 g. A l'issue de cette étape, le surnageant contenant les nanotubes isolés est récupéré. Cette solution, appelée **SWNT**, servira de base pour la fonctionnalisation des nanotubes de carbone.

4.2.2.2. Formation des coquilles de polymères par micelle swelling

Purification des composés :

Avant leur utilisation, les monomères styrène, chloro-4-styrène (styrène-Cl) et DVB sont purifiés : chaque composé est filtré sur une colonne chromatographique d'alumine en éluant avec du pentane. Après évaporation du solvant, une solution de styrène : styrène-Cl : DVB (appelée **solution 1**) en proportion 4,5 : 4,5 : 1 à 10% en masse dans du dichlorométhane est préparée, ainsi qu'une solution de polystyrène dans du dichlorométhane à 1 mg/ml.

L'insertion en *micelle swelling* se compose de deux étapes :

Tout d'abord, la formation de la première couche est réalisée. Cette étape nécessite l'ajout de 100 µl de la solution de polystyrène dans 4 ml de la dispersion de nanotubes de carbone. Le mélange est ensuite passé au bain à ultrasons jusqu'à obtention d'une solution limpide. Le polystyrène étant constitué de cycles aromatiques, il va s'enrouler autour des nanotubes par

des interactions π . Le passage au bain à ultrasons permet quant à lui d'évaporer le solvant qui a servi de vecteur au sein de la micelle. L'assemblage **1-SWNT** ainsi obtenu est représenté schématiquement par la Figure 4-3.

En vue de former la deuxième coquille, la deuxième étape requiert d'ajouter 100 μl de la **solution 1** dans l'assemblage **1-SWNT**. Le mélange est de nouveau passé au bain à ultrasons, jusqu'à obtention d'une solution limpide. Ensuite, 30 μl d'une solution de persulfate d'ammonium (APS) à 20% dans l'eau, préparée au préalable, ainsi que quelques gouttes de tétraméthyléthylènediamine (TEMED) sont ajoutés dans le mélange. Ces deux composés sont des initiateurs de radicaux : ils déclenchent la polymérisation des monomères. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24h. A l'issue de cette durée, l'assemblage **2-SWNT** est formé.

Une partie de cet assemblage est filtrée, lavée, récupérée et caractérisée. L'autre partie est directement utilisée pour l'insertion de l'amine de méthoxypolyéthylène glycol (PEG-NH₂), dont la masse moléculaire moyenne est de 2000. Pour cela, 200 μl d'une solution saturée de PEG-NH₂ dans l'eau sont ajoutés et le mélange est laissé sous agitation pendant 24h et à température ambiante. A l'issue de la réaction, les nanotubes fonctionnalisés sont filtrés sous vide puis lavés successivement avec de l'eau (pour éliminer le surfactant et le PEG n'ayant pas réagi), de l'éthanol (pour éliminer l'eau et les sous-produits), de l'acétone et enfin un peu de THF (pour éliminer le polystyrène non enroulé autour des nanotubes de carbone). L'assemblage **3-SWNT** obtenu est représenté schématiquement dans la Figure 4-2. Ce dernier est dispersé dans quelques ml d'eau à l'aide du bain à ultrasons. Après plusieurs minutes, les nanotubes restent en suspension et ne se dispersent pas. L'assemblage est alors caractérisé afin de vérifier la présence de couches de polymères au sein de celui-ci.

4.2.3. Caractérisations des assemblages

4.2.3.1. Spectroscopie UV-Vis

Les nanotubes fonctionnalisés **1-SWNT**, **2-SWNT** et **3-SWNT** sont dispersés dans une solution micellaire de cholate de sodium, puis caractérisés par spectroscopie UV-Vis : les spectres sont représentés dans la Figure 4-4. Ces derniers présentent les signaux caractéristiques des nanotubes de carbone de type HipCo. Cette observation met en exergue que le procédé de fonctionnalisation par *micelle swelling* ne perturbe pas les propriétés des nanotubes de

carbone^[1]. En effet, les transitions S_{11} , correspondant aux différentes chiralités des nanotubes semi-conducteurs, sont observées dans la région 1000-1300 nm. Dans la zone 500 à 900 nm, les transitions S_{22} et M_{11} , correspondant aux nanotubes métalliques, sont visibles^[17].

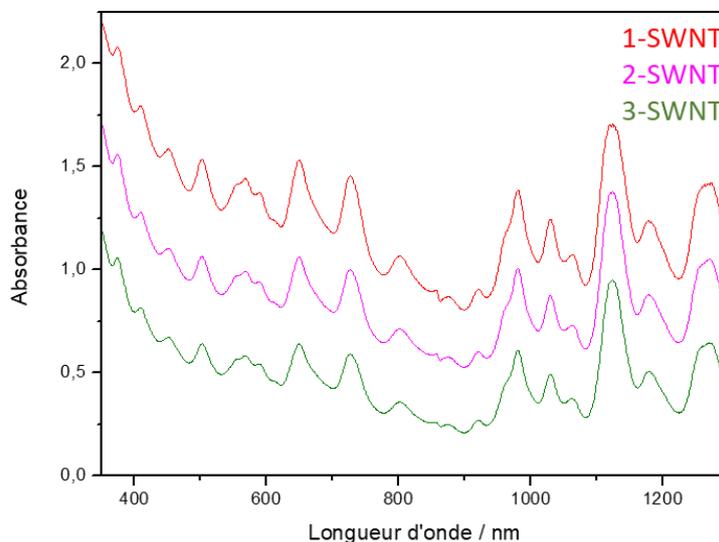


Figure 4-4 : Spectre d'absorption en solution micellaire de 1-SWNT (rouge), 2-SWNT (rose) et 3-SWNT (vert)

4.2.3.2. Spectroscopie Infrarouge

Les nanotubes fonctionnalisés **1-SWNT**, **2-SWNT**, **3-SWNT** ainsi que les produits commerciaux polystyrène (PS) et PEG-NH₂, utilisés comme référence, sont analysés par spectroscopie Infrarouge. Les spectres obtenus pour les 3 assemblages sont identiques (Figure 4-5). Par ailleurs, l'interprétation des spectres des nanotubes seuls est difficile puisque ces derniers présentent une forte absorbance et aucun pic n'est visible. Il convient cependant de noter la présence d'une bande entre 2800 et 3100 cm⁻¹, provenant du styrène. S'agissant du PEG-NH₂, aucun pic correspondant au polymère n'est visible sur le spectre de **3-SWNT** : l'assemblage ne semble pas en contenir.

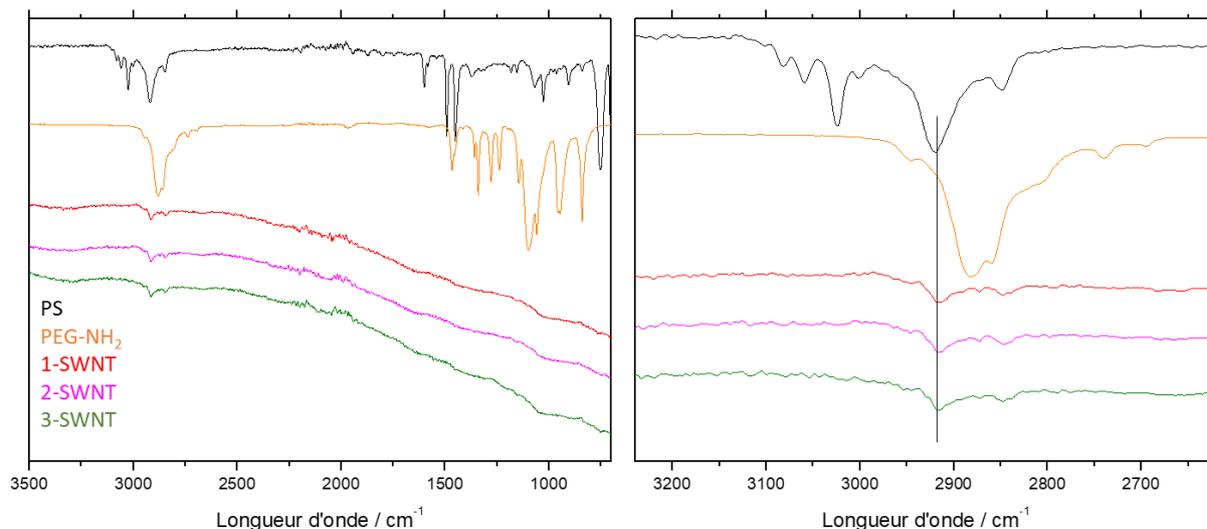


Figure 4-5 : spectres infrarouge du polystyrène (noire), du PEG-NH₂ (orange), de 1-SWNT (rouge), de 2-SWNT (rose) et de 3-SWNT (vert)

4.2.3.3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique consistant à mesurer la masse d'un échantillon soumis à une variation de température, sous une atmosphère contrôlée.

Les thermogrammes des nanotubes **SWNT**, du polystyrène et des nanotubes fonctionnalisés **1-SWNT**, **2-SWNT** et **3-SWNT** sont représentés par la Figure 4-6.

A 600°C, les nanotubes **SWNT** présentent une perte de masse négligeable par rapport au polystyrène et au PEG qui sont, quant à eux, complètement décomposés à température équivalente.

Les thermogrammes de **1-SWNT** et **2-SWNT** indiquent la présence de polystyrène. A partir de ces courbes, la quantité totale de polystyrène est estimée à environ 17%, 30% et 40% respectivement pour **1-SWNT**, **2-SWNT** et **3-SWNT**. La littérature a établi que les polymères réticulés présentent des températures de dégradation supérieures à celles des polymères non réticulés^[18]. Ce constat a notamment été repris lors d'études précédentes du LICSEN, établissant par ailleurs la présence de deux plateaux de dégradation pour la deuxième coquille. S'agissant de **2-SWNT**, la courbe obtenue ne présente qu'un seul plateau et est très similaire à celle de **1-SWNT**. Il est néanmoins intéressant de noter que **2-SWNT** possède deux fois plus de polystyrène **1-SWNT** : la polymérisation du polystyrène a bien lieu, contrairement à la

réticulation. Quant à l'assemblage **3-SWNT**, le thermogramme obtenu est similaire à celui de **2-SWNT** et ne permet pas de déterminer la présence de PEG.

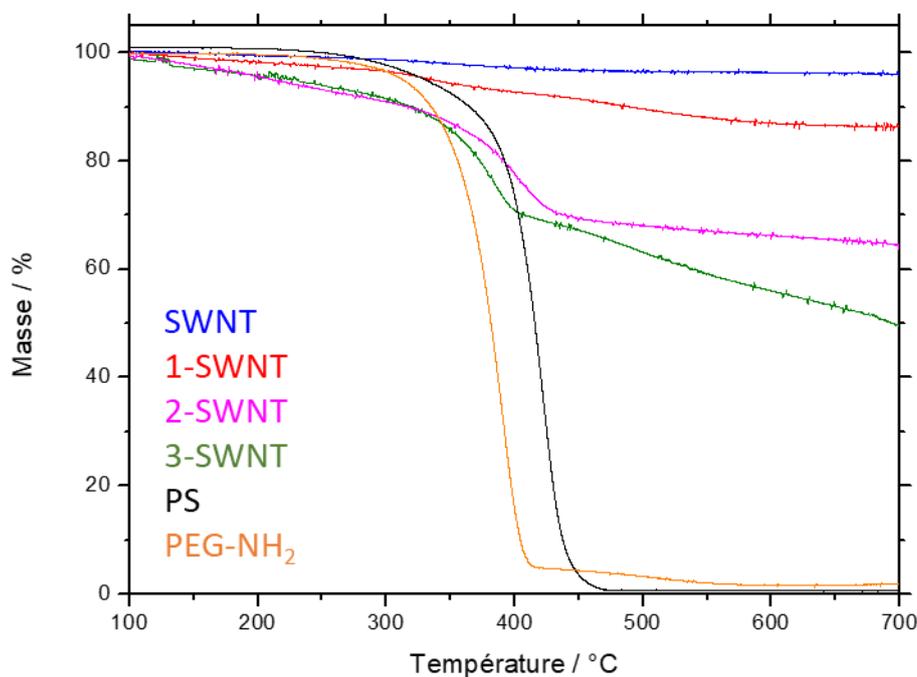


Figure 4-6 : thermogrammes obtenu pour SWNT (bleu), 1-SWNT (rouge), 2-SWNT (rose), 3-SWNT (vert), Polystyrène (noir) et PEG-NH₂ (orange)

4.2.3.4. Conclusion

Dans cette partie, un assemblage composé de nanotubes de carbone et de polymère amphiphile a été formé par le biais de *micelle swelling*. L'ajout des coquilles par cette méthode n'a pas eu de conséquence sur les propriétés optiques des assemblages, puisque ces derniers possèdent des spectres d'absorption UV-Vis similaires à ceux des nanotubes de carbone seuls. La formation de la première et la deuxième couche a été confirmée par analyse thermogravimétrique ainsi que par spectroscopie Infrarouge. La réticulation ainsi que l'ajout de PEG n'ont cependant pas été démontrés. Par ailleurs, l'assemblage final n'est pas soluble dans l'eau, confirmant que la réaction entre le polystyrène chloré et le PEG n'a pas eu lieu. La fonctionnalisation a été renouvelée plusieurs fois en augmentant la quantité de PEG-NH₂, malheureusement, nous n'avons pas réussi à obtenir les assemblages désirés.

Il conviendrait de procéder à des analyses de surface afin de confirmer la présence, ou non, de polymères autour des nanotubes. En parallèle, l'utilisation d'autres types de polymères amphiphiles pourrait également faire l'objet d'études plus approfondies.

Cette méthode s'étant révélée infructueuse, une alternative doit être envisagée.

4.3. Synthèse d'un polymère amphiphile tri-bloc par *click chemistry*

4.3.1. Introduction et objectif

L'utilisation d'un polymère amphiphile pour former une micelle autour des nanotubes de carbone a été reportée par Taton en 2003^[19]. En effet, dans cette étude, le groupe forme des micelles à partir de polymères di-blocs amphiphiles, afin d'encapsuler des nanotubes de carbone. La partie apolaire interagit avec les nanotubes de carbone par π -stacking, et la partie polaire est composée d'un poly(acide acrylique) pouvant se *crosslinker* pour former une coquille (Figure 4-7).

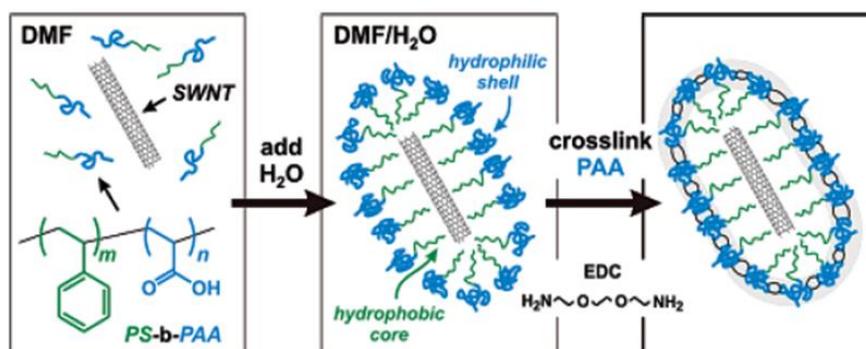


Figure 4-7 : schéma de formation de polymère di-blocs PS-PAA en micelle autour des nanotubes de carbone

L'ajout d'un polymère, tel que du PEG, dans l'optique d'augmenter le caractère hydrophile et la solubilité des nanotubes de carbone dans l'eau, peut ainsi être envisagé. Nous avons donc voulu synthétiser un polymère amphiphile tri-blocs sur la base de ce concept et en vue de permettre la dispersion des nanotubes de carbone dans l'eau.

Le polymère tri-blocs sera composé d'une partie hydrophobe (polystyrène : PS), d'un polymère de type poly(acide acrylique) (PAA), qui servira de base pour *crosslinker* les différents motifs entre eux et former une micelle, et d'une partie hydrophile (PEG). Pour cela, nous avons utilisé un polymère di-blocs polystyrène-poly(acide acrylique) portant une fonction azide (PS-PAA-N₃) et un PEG portant une fonction alcyne, qui sont tous deux disponibles commercialement (Figure 4-8). Les deux polymères seront ensuite couplés par *click chemistry*.

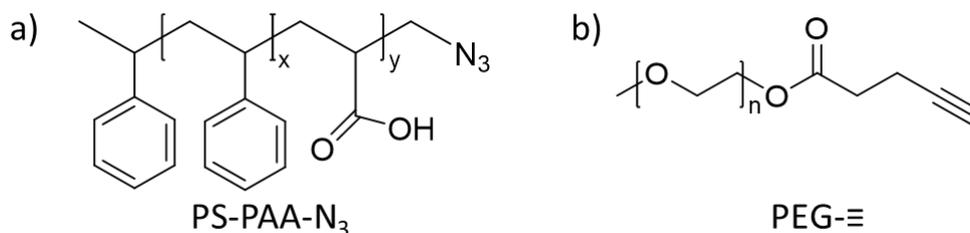


Figure 4-8 : (a) di-blocs PS-PAA-N₃ et (b) PEG-acétylène.

4.3.2. Synthèse et caractérisations du polymère

4.3.2.1. Synthèse par click chemistry

Les conditions opératoires pour réaliser la synthèse du tri-blocs par *click* sont inspirées de la littérature^[20]. Le schéma de synthèse est représenté par la Figure 4-9.

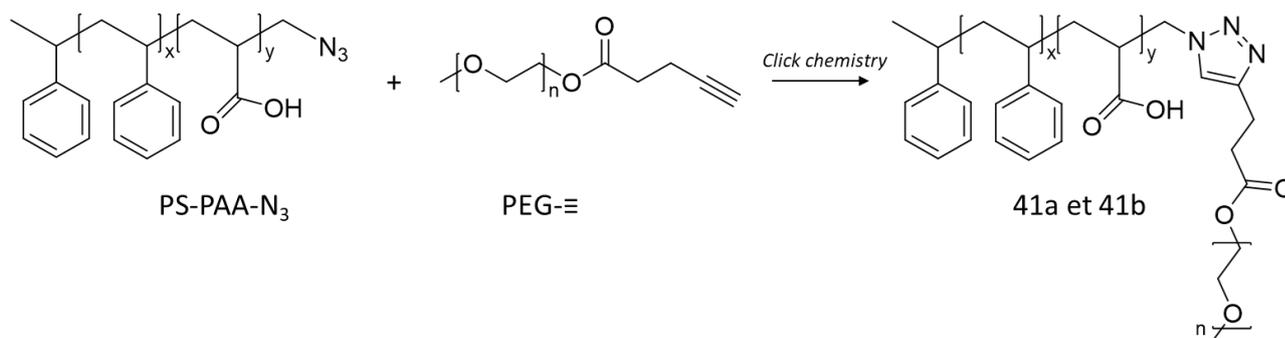


Figure 4-9 : schéma réactionnel de synthèse par chimie click, CuBr/PMDETA dans DMF, 60°C pendant 24h

Les polymères **PS-PAA-N₃** et **PEG-≡** ont des masses molaires moyennes de 8600 (ratio PS : PAA à 2 : 1) et 2000 g/mol.

Les deux polymères, ainsi que du CuBr et le ligand pentaméthyl-diéthylène triamine (PMDETA) sont ajoutés dans un ballon, puis dégazés par plusieurs cycles vide/argon. 5 ml de DMF anhydre y sont ensuite incorporés, puis l'ensemble est dégazé par *freeze, pump and thaw*. A l'issue d'une période de 24h pendant laquelle le mélange est chauffé à 60°C, le produit est précipité dans de l'éther refroidi, puis récupéré par filtration. Afin d'éliminer les résidus de cuivre toujours présents dans le produit, la littérature utilise traditionnellement la purification sur colonne d'alumine. Cette méthode ne peut être employée ici, dans la mesure où les fonctions acides du poly(acide acrylique) sont fortement retenues et rendent, de ce fait, la purification difficile.

Une autre méthode est alors envisagée : extraire le produit par du THF et le laver avec une solution aqueuse saturée de NH₄Cl. A l'issue de cette étape, trois phases sont observables : une

phase organique, une phase intermédiaire et une phase aqueuse. Le polymère étant amphiphile, il peut se trouver à la fois dans la phase organique et dans la phase intermédiaire. Ces deux phases sont alors récupérées, et l'évaporation des solvants permet d'obtenir deux produits : **41a** et **41b**, sous forme de poudre jaune en très faible quantité. De ce fait, les analyses par RMN n'ont pas pu être réalisées et les produits sont seulement caractérisés par spectroscopie Infrarouge.

4.3.2.2. Caractérisations

Les spectres des produits **PS-PAA-N₃**, **PEG-≡**, **41a** et **41b** sont regroupés dans la Figure 4-10. Il est à noter que le polymère commercial **PS-PAA-N₃** ne présente pas de bande caractéristique correspondant au groupement N₃, il est donc difficile de prouver sa disparition après la réaction de *click*. Le spectre de **41a** semble posséder les mêmes motifs que celui du polymère de départ **PS-PAA-N₃** : la phase organique ne contient donc pas le produit désiré. Au contraire, le spectre du produit **41b**, issu de la phase intermédiaire, est constitué des mêmes bandes que les deux polymères de départ : le produit semble être formé. L'analyse par spectrométrie Infrarouge est cependant qualitative, il est difficile de confirmer la bonne structure du composé. De plus, les faibles quantités de produit obtenu après traitement ne permettent pas de poursuivre les réactions ultérieures. Cette méthode de purification n'est donc pas retenue.

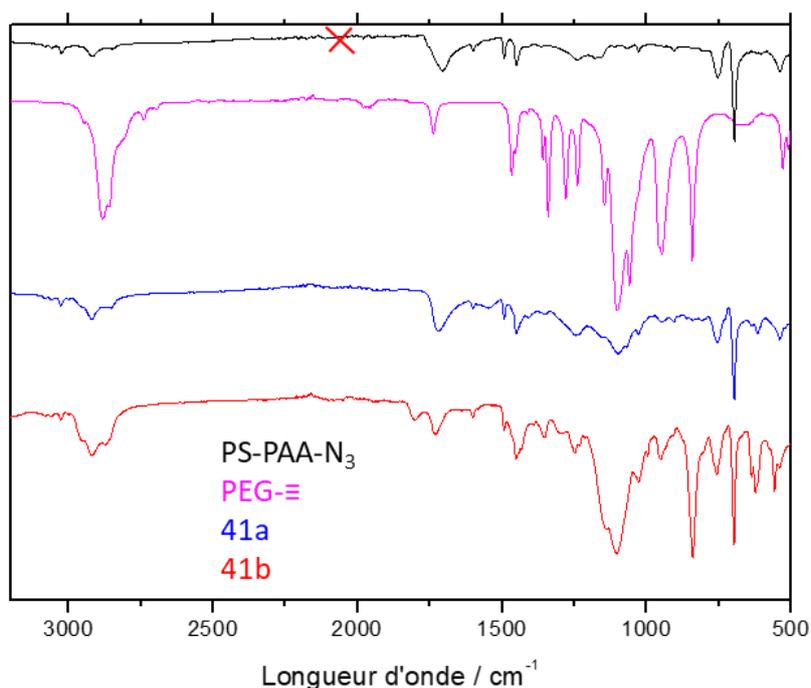


Figure 4-10 : spectres infrarouge de PS-PAA-N₃ (noir), PEG-≡ (rose), 41a (bleu) et 41b (rouge)

La réaction est relancée dans les mêmes conditions, et accompagnée d'une autre méthode de purification : l'utilisation d'une colonne à exclusion stérique en éluant le produit avec du THF. Cette méthode a permis d'obtenir le produit **41c** sous forme de poudre jaune en faible quantité également.

Le composé est alors analysé par spectrométrie de masse et le spectre obtenu est présenté dans la Figure 4-11. Bien que le polymère désiré soit supposé avoir une masse molaire théorique aux alentours de 10 000 g/mol, l'analyse du composé conduit à des résultats inférieurs aux masses attendues, avoisinant les 2000 g/mol. Ces résultats indiquent que le polymère n'est composé que de la partie **PEG- \equiv** .

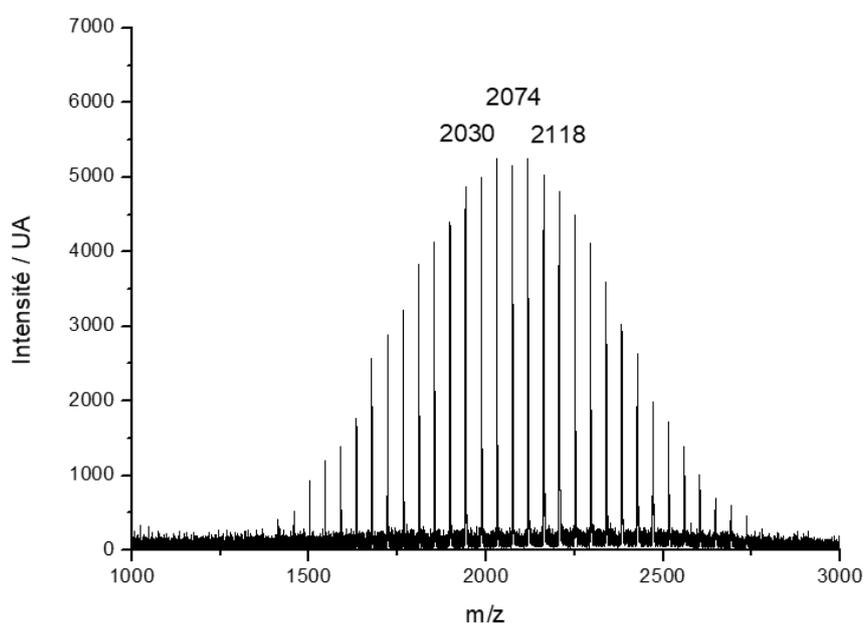


Figure 4-11 : spectre de masse du produit 41c

4.3.3. Conclusion

L'objectif de cette partie visait à synthétiser un polymère amphiphile tri-blocs par *click chemistry* à partir de polymères commerciaux **PS-PAA-N₃** et **PEG- \equiv** .

L'élimination du cuivre par simple passage sur colonne d'alumine ne peut avoir lieu, puisque les fonctions acides sont retenues sur cette dernière. Il a donc fallu trouver des alternatives adéquates.

Dans un premier temps, une extraction liquide-liquide a été employée pour éliminer le cuivre. Durant cette étape, une phase intermédiaire, immiscible aux phases organique et aqueuse, est

apparue. Les résultats des analyses par spectrométrie Infrarouge indiquent que le produit issu de la phase intermédiaire contient le produit désiré. L'extraction liquide-liquide entraîne cependant une grande perte de produit, et n'est donc pas adaptée pour la purification d'un polymère amphiphile.

Une alternative a alors été envisagée : la purification par colonne à exclusion stérique. Les résultats issus des caractérisations n'ont néanmoins pas permis de déterminer la formation du composé désiré. Le caractère amphiphile du polymère **PS-PAA-PEG** ne facilitant pas la bonne purification de ce dernier, il conviendra de recourir à une autre méthode de synthèse. L'emploi de la polymérisation radicalaire sera décrit dans la prochaine partie.

4.4. Synthèse d'un polymère amphiphile tri-blocs par polymérisation radicalaire contrôlée

4.4.1. Introduction et objectif

Les méthodes de polymérisation radicalaire conventionnelles présentent l'avantage d'une mise en œuvre facile pour une grande diversité de monomères. Elles produisent cependant des polymères de chaînes de polydispersités importantes, en raison de réactions de transfert et de terminaison irréversibles, ne permettant pas le contrôle de leur taille, ni de leur structure. Depuis les années 90, des polymérisations plus contrôlées ont été développées par différents groupes^[21,22].

Parmi ces réactions, la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) est le processus le plus souvent utilisé. Son principe repose sur un équilibre dynamique entre des espèces actives (radicaux), présentes en faible quantité, et une majorité d'espèces dormantes, réactivables. Cet équilibre est déplacé vers la formation des espèces dormantes, permettant ainsi la réduction de l'impact des réactions de terminaison et de transfert irréversible sur la structure des chaînes.

Les PCR les plus étudiées sont :

- la polymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitroxides (NMP) ;
- la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT) ; et
- la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP).

L'ATRP est la technique la plus utilisée et c'est cette dernière qui va être employée dans cette partie. Son fonctionnement sera brièvement décrit ci-dessous.

4.4.2. Principe de la polymérisation par transfert d'atome (*Atom Transfer Radical Polymerization : ATRP*)

En 1995, Matyjaszewski et Sawamoto décrivent pour la première fois l'ATRP, qui résulte d'un concept développé en chimie organique appelé « effet Kharash »^[23,24]. Le mécanisme réactionnel est représenté dans la Figure 4-12. Son principe est fondé sur une succession de réactions d'oxydo-réduction réversibles entre une espèce dormante halogénée (R-X) et un catalyseur métallique chélaté par un ligand ($M_t^n Y/L$). L'espèce active formée (R^\bullet) correspond à une chaîne polymère en croissance. L'équilibre de la réaction est fortement déplacé vers la formation de l'espèce dormante, la concentration en espèces radicalaires actives restant faible et assurant ainsi le contrôle de la polymérisation^[25].

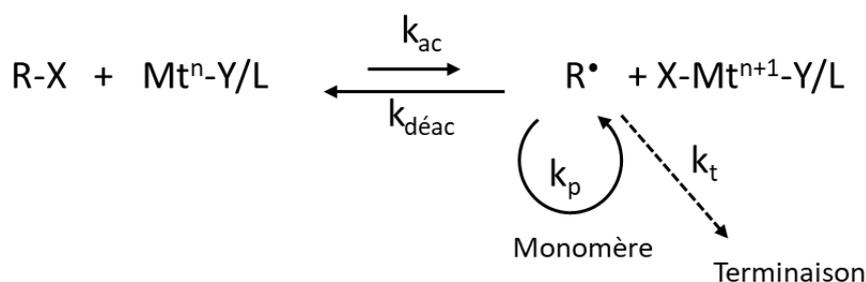


Figure 4-12 : mécanisme réactionnel de l'ATRP^[26]

De nombreux paramètres influent sur le bon contrôle de la polymérisation ont été décrits par Matyjaszewski et al/ comme, à titre d'exemple, la nature du métal, du ligand ou de l'amorceur utilisés, ainsi que leur quantité vis-à-vis du monomère, le type de solvant, ou bien la température de réaction^[27].

Le catalyseur le plus répandu est le cuivre (I), en raison de son faible coût ainsi que de sa compatibilité avec de nombreux solvants et monomères. Divers ligands peuvent complexer le cuivre et être ainsi employés, comme par exemple le pentaméthyl-diéthylène triamine (PMDETA).

L'objectif de cette partie est d'utiliser l'ATRP pour former un polymère de structure tri-blocs. Poursuivant le même objectif que celui figurant en partie II ci-avant, le polymère sera composé

d'une partie hydrophobe de type polystyrène, d'une partie intermédiaire de type poly(acide acrylique) servant de base pour un *crosslinking* et d'une partie hydrophile de type PEG.

4.4.3. Synthèse du polymère tri-blocs

4.4.3.1. Première synthèse

Emettant l'hypothèse selon laquelle la présence de poly(acide acrylique) complique la purification du polymère finale, il convient de protéger la fonction acide. Le poly(acrylate de *tert*-butyle) est alors utilisé et sa déprotection est possible avant l'initiation du *crosslinking* autour des nanotubes de carbone.

Ce type de synthèse, déjà réalisé par Wang et al.^[28], sert d'inspiration au protocole ci-dessous. Le schéma réactionnel est représenté dans la Figure 4-13 et se compose de 5 étapes :

- la formation de l'initiateur **PEG-Br** par réaction entre le **PEG-OH** et le bromure de 2-bromo-2-méthylpropanoyle ;
- la réalisation d'une première ATRP entre **PEG-Br** et l'acrylate de *tert*-butyle pour obtenir le di-blocs **PEG-PAtBu-Br** ;
- la réalisation d'une deuxième ATRP entre **PEG-PAtBu-Br** et le styrène pour obtenir le di-blocs **PEG-PAtBu-PS-Br** ;
- et enfin la déprotection de la fonction acrylate de *tert*-butyle en acide acrylique pour donner le polymère final **PEG-PS-PAA-PS-Br**.

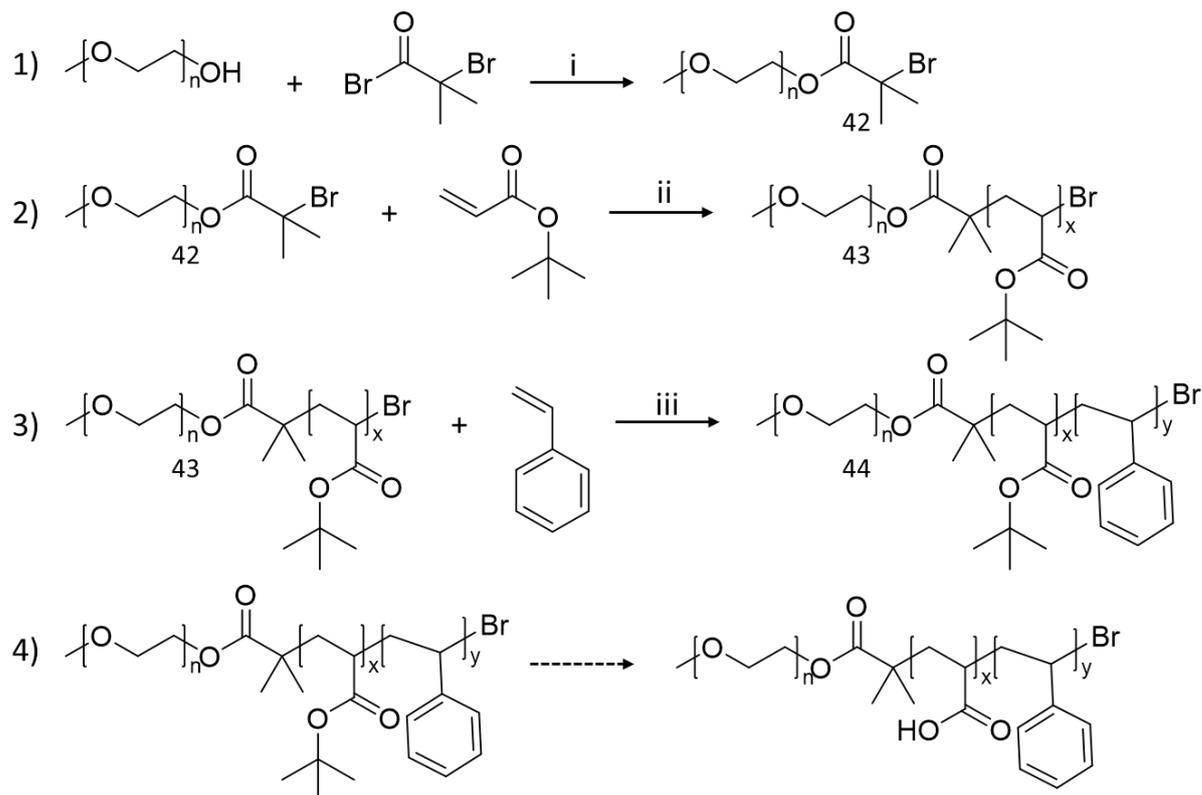


Figure 4-13 : schéma réactionnels des différentes étapes : (i) toluène/ Et_3N , 0°C puis TA pendant 24h, (ii) et (iii) CuBr/PMDETA dans du DMF, 60°C pendant 24h

Synthèse de la première étape :

Le **PEG-OH** est ajouté dans un mélange de toluène et d' Et_3N , tous deux fraîchement distillés, puis refroidi à 0°C à l'aide d'un bain de glace. Une solution de 2-bromoisobutyryl-bromide dans du toluène est ensuite incorporée goutte à goutte. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h et à température ambiante. A l'issue de la réaction, le mélange est filtré et les solvants sont évaporés. Le produit est ensuite extrait au dichlorométhane, puis lavé avec des solutions aqueuses saturées en NaCl et NaHCO_3 . Le produit final **42** est obtenu par précipitation du mélange dans de l'éther froid.

Synthèse de la deuxième étape et troisième étape :

Les étapes de polymérisation par ATRP 2 et 3 sont réalisées dans des conditions similaires. L'initiateur **42** et le catalyseur CuBr sont introduits dans un ballon qui est dégazé par plusieurs cycles vide/argon. Un mélange de ligand PMDETA et d'acrylate de *tert*-butyle (30 équivalents) dans 5 ml de toluène est ensuite ajouté au ballon et mis sous agitation à 60°C pendant 24h. A l'issue de la réaction, le catalyseur est éliminé par passage du mélange sur colonne d'alumine

en éluant avec du THF. Après évaporation des solvants, le produit **43** est obtenu sous forme d'huile. La troisième étape suit les mêmes conditions opératoires : le polymère **43** réagit avec du styrène en présence de CuBr et PMDETA dans du DMF. Le produit **44** est également obtenu sous forme d'huile.

Les trois composés **42**, **43** et **44** sont analysés par RMN (Figure 4-14).

La formation de l'initiateur bromé est confirmée : en effet, le spectre de **42** présente un pic à 1,94 ppm correspondant aux 2 CH₃ introduits par la réaction avec le bromure de 2-bromo-2-méthylpropanoyle. Les deux autres pics à 3,38 ppm et 3,64 ppm correspondent respectivement au CH₃ et 2 CH₂ du PEG (Figure 4-14a).

Le spectre du composé **43**, formé par ATRP, présente un massif correspondant aux 12 protons (CH₂, CH et 3CH₃) amenés par l'acrylate de tert-butyle (Figure 4-14b). Cette interprétation signifie qu'un seul équivalent de monomère a réagi au lieu des 30 initialement incorporés. Une autre réaction a alors été lancée en augmentant le nombre d'équivalents de **42**. Le spectre RMN correspondant au produit obtenu est représenté dans la Figure 4-14c.

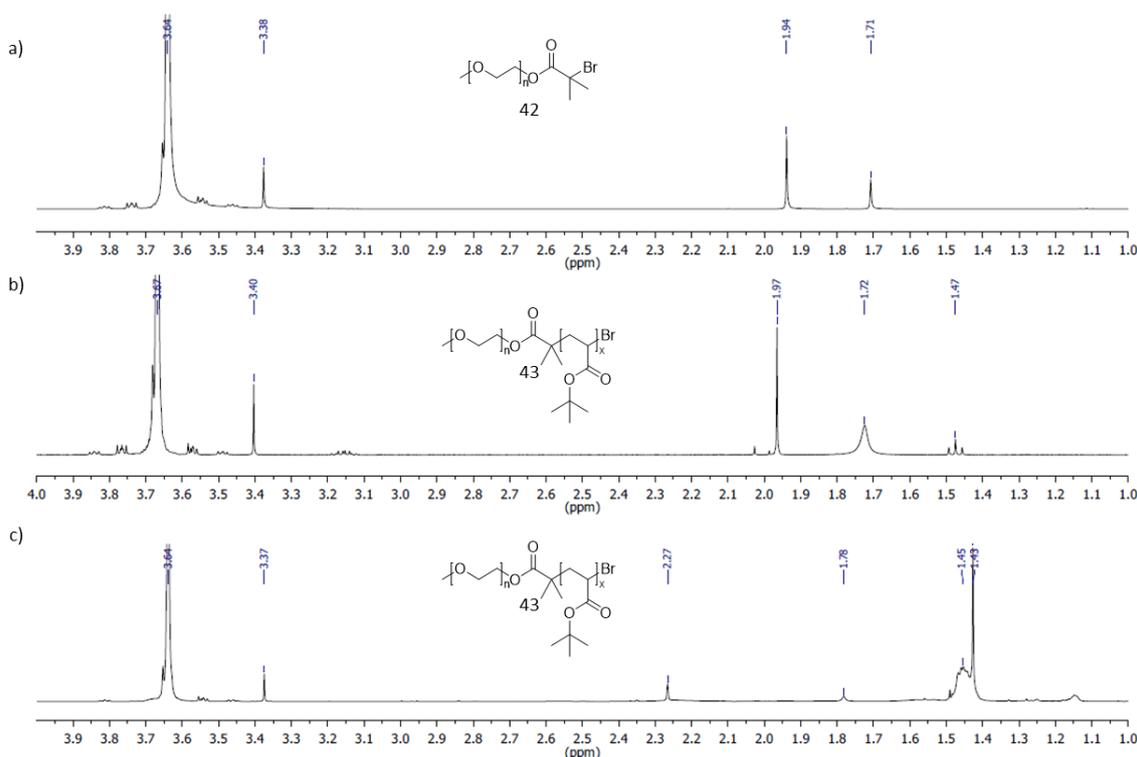


Figure 4-14 : spectre RMN ¹H de PEG-Br et PEG-PAtBu-Br (30 ou 70 équivalents de tert-butyle acrylate ajoutés) dans CDCl₃

Le spectre présente les mêmes massifs que précédemment, avec un massif vers 1,42 ppm qui correspond à 77 protons amenés par l'acrylate de *tert*-butyle.

S'agissant du polymère **44**, aucune différence n'est observée sur le spectre RMN. En dépit de l'augmentation d'équivalents de styrène, les pics des aromatiques ne sont pas visibles : l'ajout du bloc styrène n'a pas pu être réalisé.

Après plusieurs essais, le polymère final n'a pas pu être synthétisé, faute d'obtention du produit attendu. Une alternative doit alors être envisagée. Un deuxième type de synthèse, alliant ATRP et chimie click, est alors proposé et se voit décrit dans la partie ci-dessous.

4.4.3.2. Deuxième synthèse

L'objectif de cette synthèse est de former le polymère **PS-PAA-PEG** à partir d'un polystyrène bromé (PS-Br), par le biais d'un protocole inspiré de la littérature^[29].

Tout d'abord, l'initiateur **PS-Br** est formé par ATRP à partir du styrène et de 1-bromoéthylbenzène. Ensuite, **PS-Br** réagit de nouveau par ATRP avec l'acrylate de *tert*-butyle pour former **PS-PAtBu-Br**. Puis, le brome est transformé en N₃ qui réagira par chimie *click* avec un PEG-acétylène. Enfin, la fonction acrylate de *tert*-butyle est déprotégée pour obtenir le polymère final **PS-PAA-PEG**.

Le schéma de synthèse est représenté dans la Figure 4-15.

Chapitre 4 : Synthèse d'assemblages à base de nanotubes de carbone et de polymères amphiphiles

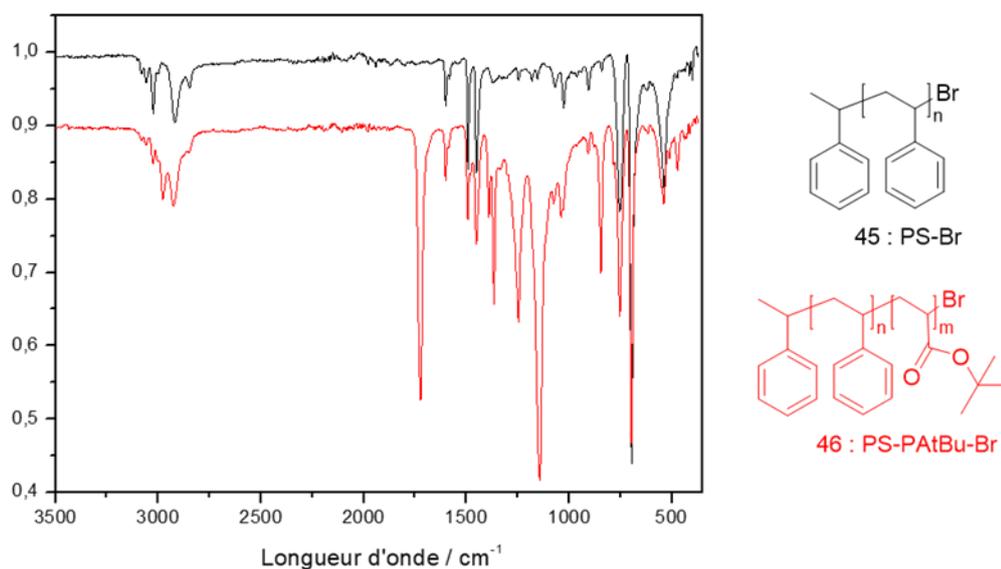
préalable, ainsi que 5 ml d'anisole. Le mélange est agité à 100°C pendant 24h. Après traitement, le polymère **46** est obtenu sous forme de poudre blanche.

Avant de poursuivre les réactions, les deux polymères **45** et **46** sont analysés par spectroscopie Infrarouge, RMN et spectrométrie de masse.

4.4.3.2.1. Caractérisations

(i) Spectroscopie Infrarouge

Les composés **45** et **46** sont tout d'abord caractérisés par Infrarouge, les spectres obtenus sont représentés dans la Figure 4-16.



Le spectre de **45** possède des bandes correspondant aux chaînes aliphatiques vers 1500 cm^{-1} , ainsi qu'aux chaînes aromatiques vers 600 cm^{-1} . Le spectre de **46** présente quant à lui une bande supplémentaire à 1723 cm^{-1} , correspondant aux liaisons C=O provenant potentiellement de l'ester. De ce constat naît l'hypothèse selon laquelle le groupement *tert*-butyle est présent dans le polymère.

(ii) RMN

Les composés sont ensuite analysés par RMN du proton, dans du chloroforme deutéré. Les spectres obtenus pour le 1-bromoéthylbenzène, le **45** et le **46** sont regroupés dans la Figure 4-17. Le spectre 1-bromoéthylbenzène est composé d'un massif entre 7,6 et 7,3 ppm, d'un

quadruplet à 5,28 ppm et d'un doublet à 2,10 ppm, correspondant respectivement aux 5 protons de l'aromatique, au proton CH et aux protons CH₃.

Le spectre de **45** est constitué d'un massif entre 6 et 7,25 ppm, d'un pic à 5,29 ppm, d'un autre massif entre 1,25 et 2 ppm et d'un pic à 0,97 ppm correspondant respectivement aux protons des aromatiques, du CH-Br, du CH₂ et CH et du CH₃. Ces observations montrent que le polymère a bien été formé.

Après l'ajout de l'acrylate de *tert*-butyle, le spectre du produit **46** présente un pic supplémentaire à 1,44 ppm. Ce pic semble correspondre aux (CH₃)₃ du monomère introduit. Il est cependant nécessaire de confirmer la bonne structure par une autre caractérisation.

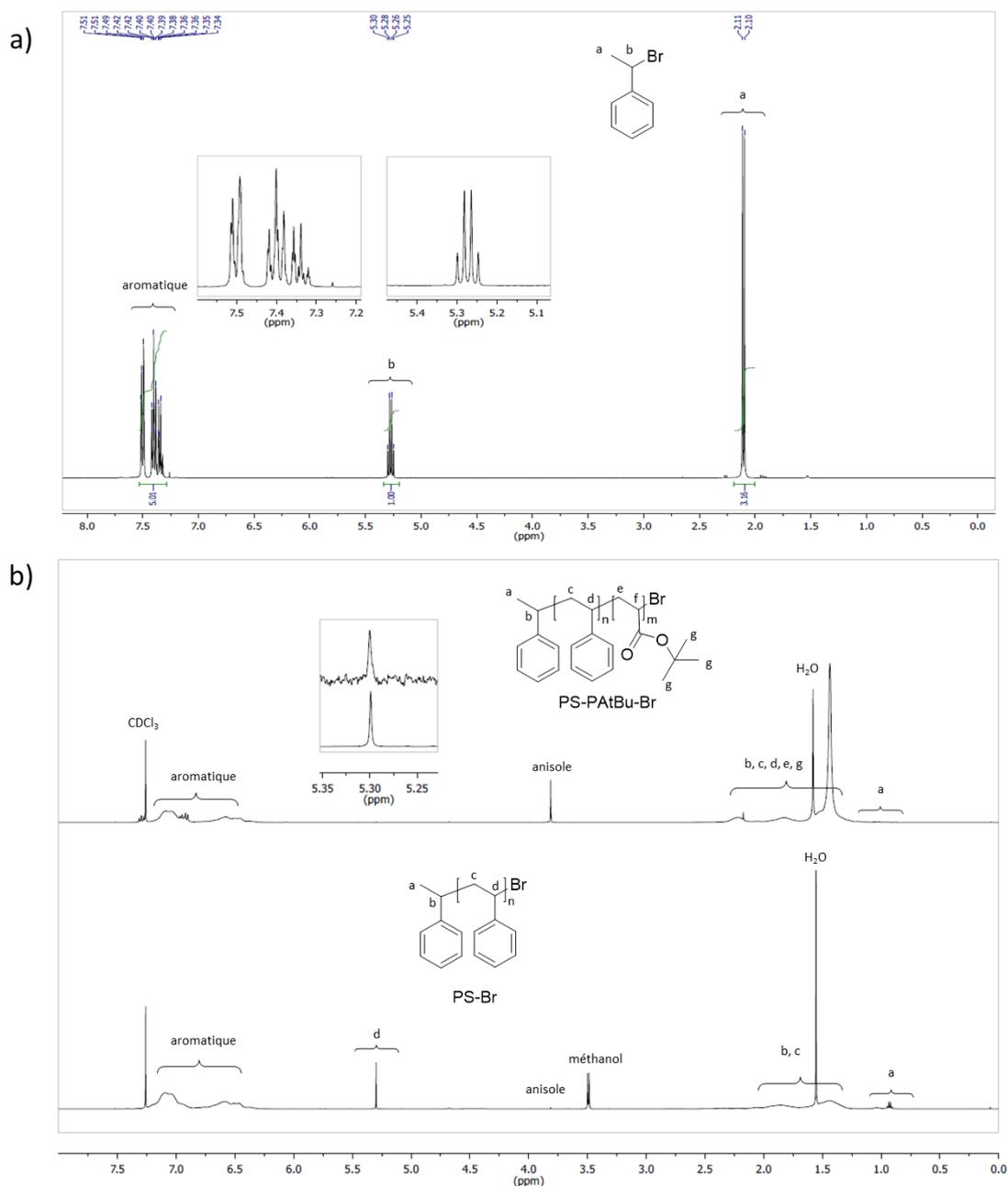


Figure 4-17 : spectres RMN 1H de 1-bromoéthylbenzène (en haut) PS-Br et PS-PATBu-Br (en bas)

(iii) Spectrométrie de masse

Les produits **45** et **46** sont alors analysés par spectrométrie de masse et les spectres obtenus sont représentés dans la Figure 4-18. Le spectre de **45** présente des masses aux alentours de 7000 g/mol. La masse molaire théorique calculée pour ce polymère, en prenant $n = 69$ est de 7394. Cette valeur n'est pas observée sur le spectre. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse que le polymère ne contient plus de brome. En effet, la masse molaire recalculée pour le polymère sans brome est égale à 7314, valeur plus proche de celle observée sur le spectre

Chapitre 4 : Synthèse d'assemblages à base de nanotubes de carbone et de polymères amphiphiles

(7311). Par ailleurs, la différence entre les pics est égale à 104, ce qui correspond à un motif de styrène : la polymérisation a bien lieu mais n'aboutit pas au polymère souhaité.

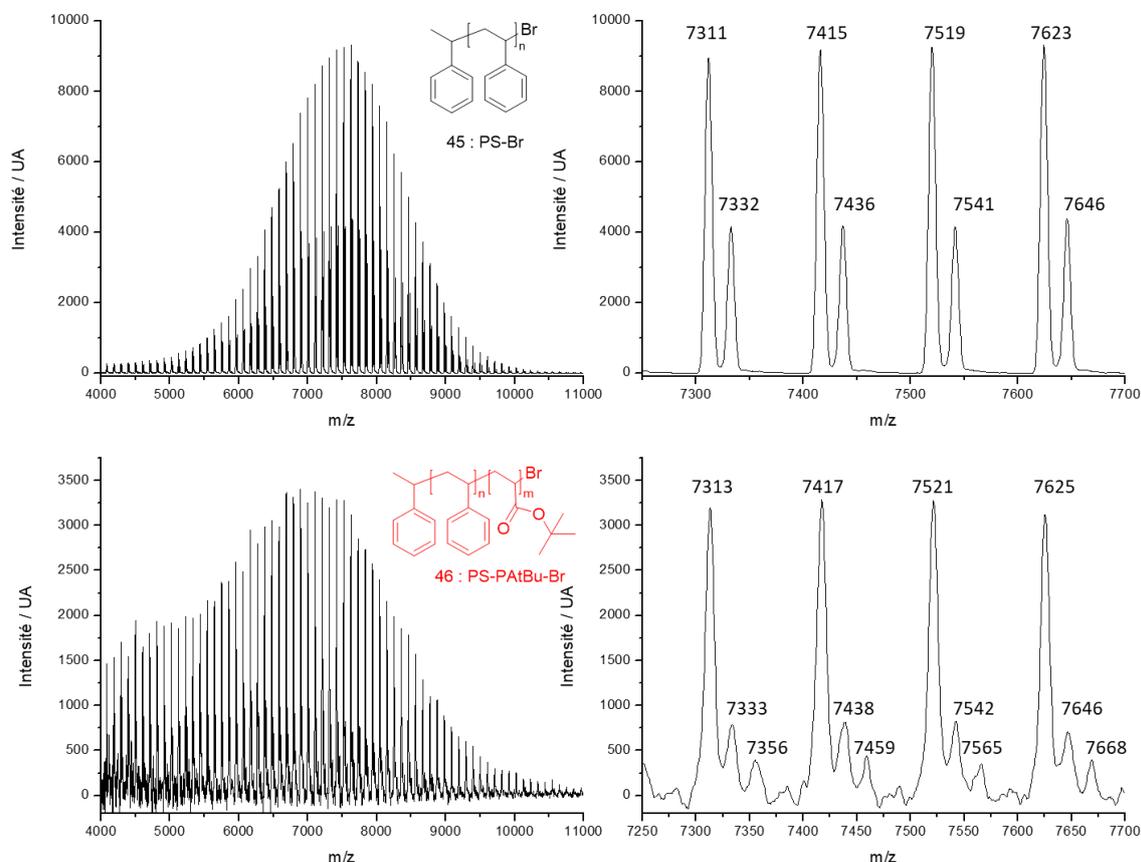


Figure 4-18 : spectre de masse MALDI-TOF de **45** et **46**

Le spectre du produit **46** présente également des masses aux alentours de 7000 g/mol et est similaire à celui de **45**. L'absence du motif acrylate de *tert*-butyle est directement corrélée à celle du brome de **45**. La polymérisation a été relancée en diminuant le temps de réaction, et en suivant cette dernière par spectrométrie de masse. A ce stade, les résultats obtenus n'ont pas encore permis d'identifier avec précision les temps de réaction adéquats.

4.4.3.3. Conclusion

Dans cette partie, l'ATRP a été utilisée pour synthétiser un polymère amphiphile tri-blocs. Les premiers essais ont été inspirés par les travaux de Ozlem et al.^[20]. Le polymère est formé à partir d'un PEG initiateur qui réagit avec l'acrylate de *tert*-butyle, puis avec le styrène. Contrairement à la littérature et en dépit du changement de conditions expérimentales, le polymère désiré n'a pas pu être formé.

Les deuxièmes essais ont été inspirés par les travaux de Opsteen et al.^[29]. La polymérisation était initiée par l'intermédiaire d'un styrène, réagissant avec l'acrylate de tert-butyle. A cette étape, il ressortait des caractérisations que le brome n'était plus disponible et, par conséquent, la suite des réactions n'a pas pu être réalisée.

Pour contrôler les réactions de polymérisation à l'occasion de futures études, il conviendrait d'approfondir le suivi de ces dernières, notamment en ayant recours à la chromatographie à exclusion stérique.

4.5. Conclusion et perspectives

L'objectif principal du chapitre était la dispersion de nanotubes de carbone dans l'eau.

Dans la première partie, la méthode par *micelle swelling* a été employée. Les nanotubes de carbone ont d'abord été fonctionnalisés par une première couche de polystyrène, qui n'a pas eu d'influence sur les propriétés des nanotubes de carbone. La deuxième couche, composée de polystyrène chloré réticulé, a ensuite pu être formée. Cependant, les analyses par ATG n'ont pas permis l'identification précise de sa composition. Enfin, du PEG-NH₂ a été rajouté, en vain: sa présence n'a pas été confirmée et, n'a en tout état de cause, pas amélioré la dispersion des nanotubes de carbone dans l'eau. En dépit de ces observations, la formation par *micelle swelling* demeure une méthode de fonctionnalisation efficace, dont la poursuite avec d'autres types de polymère est encouragée pour de futures études.

La deuxième partie est dédiée à la synthèse d'un polymère amphiphile tri-blocs, fondée sur la réaction de chimie *click* entre des polymères commerciaux, portant une fonction acétylène et une fonction azide. La formation du polymère spécifiquement visé au sein de cette partie, malgré une grande variété de conditions, n'a pas pu être effective. Une méthode de synthèse alternative a dès lors été proposée.

La troisième partie est consacrée à l'utilisation de l'ATRP pour la formation du polymère amphiphile tri-blocs. Deux types de réactions ont été réalisés : les premières à partir d'un initiateur PEG et les deuxièmes par l'intermédiaire d'un initiateur styrène. En dépit des différentes conditions opératoires, les résultats des caractérisations n'ont pas confirmé la formation du polymère désiré.

Il est à noter que toutes les synthèses de ce chapitre n'ont pas été réalisées dans un laboratoire de chimie des polymères. Il serait alors intéressant de collaborer avec ce type de laboratoire afin de poursuivre ces études.

4.6. Bibliographie

- [1] M. J. O'Connell, *Science* **2002**, *297*, 593.
- [2] X. Tu, S. Manohar, A. Jagota, M. Zheng, *Nature* **2009**, *460*, 250.
- [3] N. Nakashima, Y. Tomonari, H. Murakami, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 638.
- [4] J. Chen, C. P. Collier, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7605.
- [5] J. Bartelmeß, B. Ballesteros, G. de la Torre, D. Kiessling, S. Campidelli, M. Prato, T. Torres, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16202.
- [6] S. A. Curran, P. M. Ajayan, W. J. Blau, D. L. Carroll, J. N. Coleman, A. B. Dalton, A. P. Davey, A. Drury, B. McCarthy, S. Maier, A. Strevens, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1091.
- [7] J. Gao, M. A. Loi, E. J. F. de Carvalho, M. C. dos Santos, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3993.
- [8] R. K. Wang, W.-C. Chen, D. K. Campos, K. J. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16330.
- [9] C. Roquelet, J.-S. Lauret, V. Alain-Rizzo, C. Voisin, R. Fleurier, M. Delarue, D. Garrot, A. Loiseau, P. Roussignol, J. A. Delaire, E. Deleporte, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1667.
- [10] G. Clavé, G. Delpont, C. Roquelet, J.-S. Lauret, E. Deleporte, F. Violla, B. Langlois, R. Parret, C. Voisin, P. Roussignol, B. Jousseme, A. Gloter, O. Stephan, A. Filoramo, V. Derycke, S. Campidelli, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2700.
- [11] Y. Tsutsumi, T. Fujigaya, N. Nakashima, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 6318.
- [12] L. Orcin-Chaix, G. Trippé-Allard, C. Voisin, H. Okuno, V. Derycke, J.-S. Lauret, S. Campidelli, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 4786.
- [13] A. G. Godin, J. A. Varela, Z. Gao, N. Danné, J. P. Dupuis, B. Lounis, L. Groc, L. Cognet, *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 238.
- [14] J. G. Duque, L. Cognet, A. N. G. Parra-Vasquez, N. Nicholas, H. K. Schmidt, M. Pasquali, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2626.
- [15] Z. Gao, N. Danné, A. G. Godin, B. Lounis, L. Cognet, *Nanomaterials* **2017**, *7*.
- [16] A. G. Godin, A. Setaro, M. Gandil, R. Haag, M. Adeli, S. Reich, L. Cognet, *Sci. Adv.* **2019**, *5*, 1166.
- [17] M. A. Hamon, M. E. Itkis, S. Niyogi, T. Alvaraez, C. Kuper, M. Menon, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11292.
- [18] G. F. Levchik, K. Si, S. V. Levchik, G. Camino, C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *65*, 395.
- [19] Y. Kang, T. A. Taton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5650.
- [20] S. Ozlem, B. Iskin, G. Yilmaz, M. Kukut, J. Hacaloglu, Y. Yagci, *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 1755.
- [21] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987.
- [22] D. Greszta, D. Mardare, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1994**, *27*, 638.
- [23] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- [24] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- [25] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015.
- [26] K. A. Davis, B. Charleux, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2274.
- [27] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.

Chapitre 4 : Synthèse d'assemblages à base de nanotubes de carbone et de polymères amphiphiles

- [28] R. Wang, P. Cherukuri, J. G. Duque, T. K. Leeuw, M. K. Lackey, C. H. Moran, V. C. Moore, J. L. Conyers, R. E. Smalley, H. K. Schmidt, R. B. Weisman, P. S. Engel, *Carbon* **2007**, *45*, 2388.
- [29] J. A. Opsteen, R. P. Brinkhuis, R. L. M. Teeuwen, D. W. P. M. Löwik, J. C. M. van Hest, *Chem. Commun.* **2007**, 3136.

Chapitre 5 : Conclusion et perspectives

Dans ce projet de thèse, deux types d'assemblages composés de nanotubes de carbone ont été formés par fonctionnalisation non covalente. La première catégorie, à base de macrocycles sans métaux nobles, a été formée en vue d'une utilisation en électrocatalyse. La seconde catégorie, à base de polymères amphiphiles a été assemblée pour la dispersion des nanotubes de carbone dans l'eau et leur utilisation en optique.

Dans le premier chapitre, nous avons tout d'abord présenté les différentes formes allotropiques du carbone. Parmi ces dernières, les propriétés des nanotubes de carbone ont plus particulièrement retenu notre attention. Nous avons énuméré les différentes méthodes de synthèse, de purification et enfin de fonctionnalisation de ces derniers.

Au sein de ce même chapitre, nous avons rappelé le contexte énergétique qui explique le besoin d'identifier de nouveaux vecteurs énergétiques, parmi lesquels la pile à combustible. Afin de pouvoir reconnaître ce vecteur comme étant une alternative, l'un des enjeux majeurs est de développer des catalyseurs sans platine pour la réduction du dioxygène. Nous avons alors exposé les différents types de catalyseurs, et plus particulièrement les macrocycles de type MN_4 sans métaux nobles. Enfin, nous avons mis en lumière l'intérêt de ces composés, dans la mesure où ces derniers sont effectivement supportés par des nanotubes de carbone, pour la réduction du dioxygène.

L'objectif des chapitres 2 et 3 était de former des assemblages composés de nanotubes de carbone et de macrocycles de types MN_4 , de les caractériser, puis d'en étudier les propriétés électrocatalytiques pour la réduction du dioxygène.

Dans le chapitre 2, l'objectif était de former des assemblages par adsorption de porphyrines à la surface des nanotubes de carbone. Ces assemblages ont été réalisés en utilisant des porphyrines de fer, modèles mimiques de la cytochrome *c* oxydase, synthétisées par l'équipe du Dr. Jean Weiss. Ces dernières portent une anse phénantroline, capable de complexer un ion cuivreux. L'objectif était ensuite d'étudier l'influence de la présence de cuivre sur les propriétés électrocatalytiques de l'assemblage. Les différentes méthodes de caractérisation ont permis de valider la présence de porphyrines au sein de l'assemblage, qui présente par ailleurs de meilleures propriétés catalytiques que les porphyrines ou nanotubes seuls. S'agissant de l'influence du cuivre, aucune différence n'a été notée. Ce constat a ainsi permis de corroborer

les études de Ricard et *al*, qui établissent que la présence de cuivre n'est pas un prérequis pour catalyser la réduction du dioxygène.

En milieu acide, la porphyrine de fer se dégrade et son utilisation au sein d'une pile à combustible est compromise. La présence d'une fonction portant le rôle de relai de protons, tel qu'un acide carboxylique, a alors été envisagée afin d'atténuer cette dégradation.

Des porphyrines de fer à anse, synthétisées par l'équipe du Dr. Bernard Boitrel et portant des fonctions acides ont, dans cette optique, été utilisées avec des nanotubes de carbone pour la formation d'assemblages. Les différentes techniques d'analyses ont permis de confirmer la présence de porphyrine au sein de l'assemblage, dont les propriétés catalytiques sont de nouveau meilleures comparées à celles des porphyrines ou des nanotubes de carbone seuls. En milieu acide, la présence d'acide carboxylique n'a cependant pas eu d'influence : les porphyrines demeurent instables en toute circonstance.

La fonctionnalisation non covalente préserve les propriétés électroniques des nanotubes de carbone, mais leurs interactions avec les porphyrines demeurent faibles et les assemblages sont ainsi fragiles. Afin d'améliorer la stabilité de ces derniers, une méthode de polymérisation par couplage de Hay a été employée. La caractérisation des assemblages obtenus a permis de confirmer la présence d'une couche de porphyrines autour des nanotubes de carbone, mais également d'observer une amélioration des propriétés électrocatalytiques, par rapport à celles des assemblages avec des porphyrines seulement immobilisées à la surface des nanotubes de carbone. En milieu acide, ce constat a été réitéré : les porphyrines ne sont pas stables. L'usage de macrocycles avec un autre type de métal a donc été envisagé.

Dans le chapitre 3, nous avons réalisé des assemblages à base de nanotubes de carbone et de macrocycles de cobalt. Les résultats issus du chapitre 2 indiquent que la polymérisation améliore la stabilité des assemblages, cette méthode a donc été appliquée pour leur formation.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé et caractérisé des porphyrines et des phtalocyanines de cobalt portant des fonctions alcynes, puis nous les avons utilisées pour la polymérisation autour des nanotubes de carbone afin de former les assemblages désirés. La caractérisation des propriétés électrocatalytiques indiquent que les assemblages composés de phtalocyanines sont moins efficaces que ceux composés de porphyrines en milieu acide. L'origine de cette inactivité demeure à ce jour inexplicée. En milieu basique, les deux

assemblages présentent des propriétés catalytiques équivalentes, très similaires à celles obtenues pour les assemblages avec les porphyrines de fer.

Dans un second temps, des corroles de cobalt portant des fonctions alcynes ont été synthétisés par l'équipe du Dr. Gabriel Canard en vue de leur utilisation pour la polymérisation autour des nanotubes de carbone. La formation de l'assemblage n'a cependant pas abouti, les corroles ne réagissant pas dans les conditions opératoires du couplage de Hay. Une méthode alternative a alors été proposée, le recours à la *click chemistry*. Cette dernière a permis la formation d'un assemblage avec des propriétés catalytiques encourageantes, tant en milieu basique qu'acide.

Dans les études à venir, il sera intéressant d'évaluer les propriétés catalytiques des assemblages à base de porphyrine et de corrole de cobalt, à l'aide d'un autre dispositif électrochimique. Par exemple, un montage de demi-pile pourra être utilisé afin d'étudier la stabilité et l'efficacité des catalyseurs sous leur forme finale.

Au-delà d'un emploi limité à la réduction du dioxygène, les assemblages formés au cours des présents travaux de thèse pourraient être envisagés dans le cadre d'autres types de catalyses. En particulier, les assemblages à base de macrocycles de cobalt et de nanotubes seraient efficaces dans la réduction du CO₂ et les macrocycles à base de nickel pour la catalyse de la formation de méthane. Une collaboration avec des laboratoires spécialisés dans ces domaines mériterait ainsi d'être initiée.

Dans le chapitre 4, motivés par les propriétés d'émission des nanotubes de carbone mono-paroi dans l'infrarouge, nous avons pour objectif de disperser ces derniers dans de l'eau, par une fonctionnalisation non covalente. En effet, la préservation de leurs propriétés optiques présente un intérêt, notamment dans le domaine biologique. Nous nous sommes ainsi consacrés à la fonctionnalisation de nanotubes de carbone par des polymères amphiphiles.

Tout d'abord, nous avons employé la méthode de *micelle swelling* afin d'incorporer une couche de polymère amphiphile composée de polystyrène et de poly(éthylène)glycol. Les résultats des différentes techniques d'analyse n'ont pas permis de confirmer la présence de poly(éthylène)glycol au sein de l'assemblage. Cette méthode n'a donc pas été poursuivie et une alternative a été proposée. Nous avons ensuite envisagé la synthèse d'un polymère amphiphile tri-bloc, par *click chemistry*, à partir d'un di-bloc polystyrène-acide poly(acrylique) et d'un poly(éthylène)glycol. Malheureusement, les différents essais de couplage des deux

blocs se sont révélés infructueux. Une autre stratégie a alors été considérée : la synthèse du tri-bloc par ATRP. Deux réactions ont alors été testées : la première à partir d'un poly(éthylène) glycol, et la deuxième à partir d'un styrène. A ce jour, les différentes synthèses n'ont pas permis d'obtenir les produits désirés.

Dans les études prochaines, il sera intéressant de collaborer avec un laboratoire spécialisé en synthèse de polymères afin de former les polymères amphiphiles souhaités, puis de les utiliser pour la réalisation des assemblages avec les nanotubes de carbone.

Chapitre 6 : Partie expérimentale

6.1. Techniques expérimentales

Les spectres **UV-Vis.** sont enregistrés dans des cuves en Quartz de 1 cm à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 900 UV-Vis-NIR.

Les spectres **FT-IR** sont enregistrés avec un spectromètre Bruker α ALPHA-P.

Les spectres **RMN ^1H** sont enregistrés avec un spectromètre Bruker Avance 400 MHz. Les déplacements chimiques (δ) sont présentés en ppm (parties par millions) par rapport au signal du solvant protoné résiduel, utilisé comme référence interne (CDCl_3 : 7,27ppm).

Les spectres **MALDI-TOF** sont obtenus à partir d'un spectromètre Bruker Ultraflexreme.

Les spectres **Raman** sont obtenus sur un spectromètre Horiba-Jobin Yvon LabRAM ARAMIS avec une longueur d'onde d'excitation à 532 nm, ou sur un spectromètre Renishaw Invia avec une longueur d'onde d'excitation à 476 nm.

Les mesures **XPS** sont réalisées à l'aide d'un spectromètre Kratos Analytical Axis Ultra DLD utilisant une source monochromatique Al $K\alpha$ à 1486,6eV.

Les spectres **ATG** sont obtenus sur un TA Instrument TGA Q50.

Les images de microscopie électronique à balayage (**MEB**) sont obtenues à l'aide d'un microscope Hitachi S-4500. Les échantillons dispersés dans de l'éthanol ou du THF sont déposés par *drop casting* sur une surface de Si/SiO₂ et séchés immédiatement par flux de N₂.

Les images de microscopie électronique en transmission (**MET**) sont obtenues sur un microscope Titan Ultimate 80kV. Les échantillons sont dispersés dans de l'*iso*-propanol, *drop castés* sur des grilles de cuivre couvertes avec des films de carbone Lacey.

6.2. Solvants et réactifs

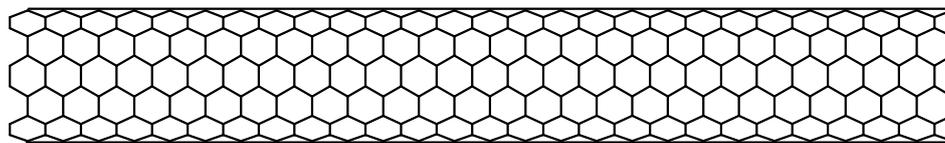
Les solvants sont de qualité technique et utilisés directement tels que reçus de SDS Carlo Erba.

Les solvants secs utilisés pour les réactions, tels que le CH₂Cl₂, la Et₃N, la DMAE, sont obtenus par distillation sur hydruure de calcium sous atmosphère d'argon. Le THF et le toluène sont distillés sur potassium/benzophénone sous atmosphère d'argon.

Les réactifs et produits commerciaux (Sigma-Aldrich, Acros, TCI) sont utilisés directement tels que reçus.

6.3. Synthèses

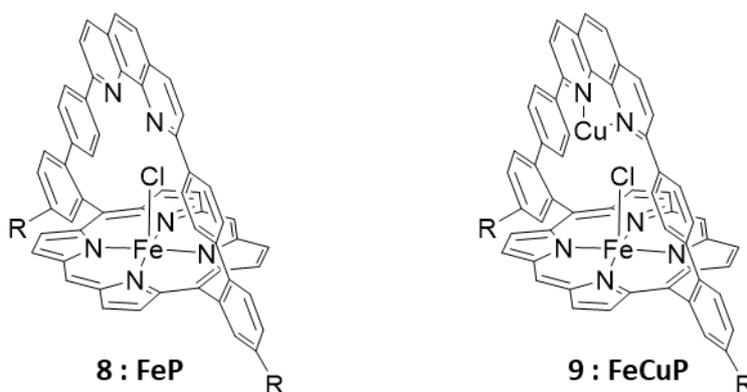
6.3.1. Purification des MWNT d'après la littérature^[1]



100 mg de nanotubes multi-parois (MWNT, Nanocyl NC3100TM) bruts sont dispersés dans 150 ml d'acide nitrique (35% vol) dans un bain à ultrasons (Fisherbrand, 37KHz, puissance 100% pendant 10min puis 40% pendant 30min), puis chauffés à 100°C pendant 5h. La suspension est refroidie, filtrée sous vide à travers une membrane polytétrafluoroéthylène (PTFE, Sartorius, pores de 0,2 µm de diamètre) et lavée avec de l'eau distillée. La filtration permet d'obtenir une couche *buckypaper* sur la membrane. La couche de MWNT est dispersée dans 100 ml d'une solution NaOH 2M à l'aide du bain à ultrasons (100% pendant 10min), filtrée sous vide à travers une membrane PTFE (0,2 µm), lavée avec de l'eau distillée puis récupérée. Les nanotubes sont de nouveau dispersés dans une solution HCl 1M à l'aide du bain à ultrasons (100% pendant 10min), filtrés sous vide et lavés successivement avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du filtrat soit neutre, de l'acétone et enfin de l'éther pour faciliter leur récupération. Le *bucky paper* obtenu est ensuite séché sous vide à 50°C.

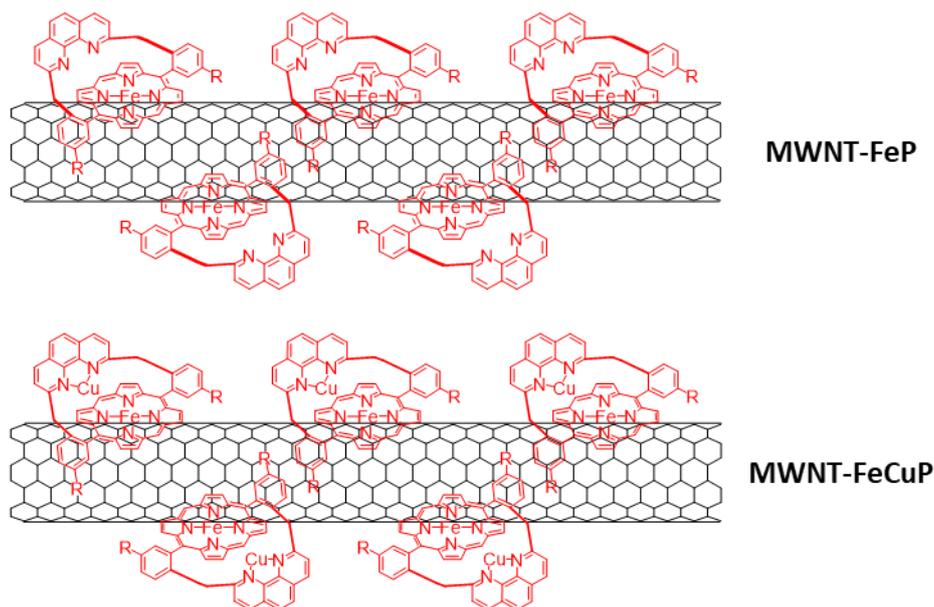
6.3.2. Synthèse d'assemblages à base de porphyrines de fer

6.3.2.1. Synthèse des porphyrines de fer FeP et Cu/FeP



Les synthèses de **FeP** et **Cu/FeP** ont été réalisées au sein de l'équipe de Dr. Jean Weiss à l'institut de Chimie de Strasbourg.

6.3.2.2. Synthèse des assemblages MWNT-FeP et MWNT-Cu/FeP^[2]

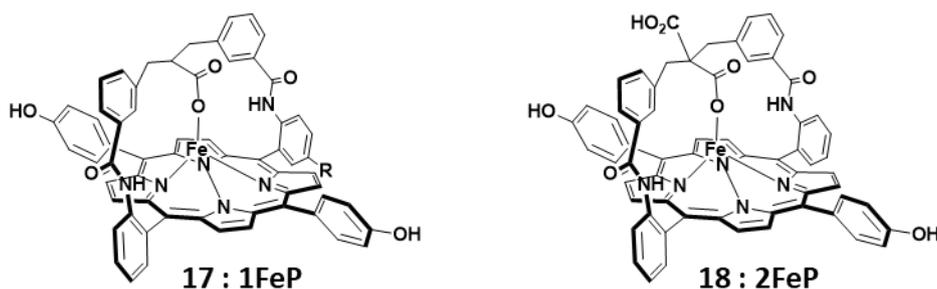


3 mg de porphyrine **Cu/FeP** (ou **FeP**) et 9 mg de **MWNT purifiés** sont ajoutés dans 10 ml de THF anhydre. Le mélange est dispersé à l'aide d'un bain à ultrasons (100 %, 15 min). Le THF est ensuite évaporé sous flux d'azote et le mélange obtenu est séché sous vide.

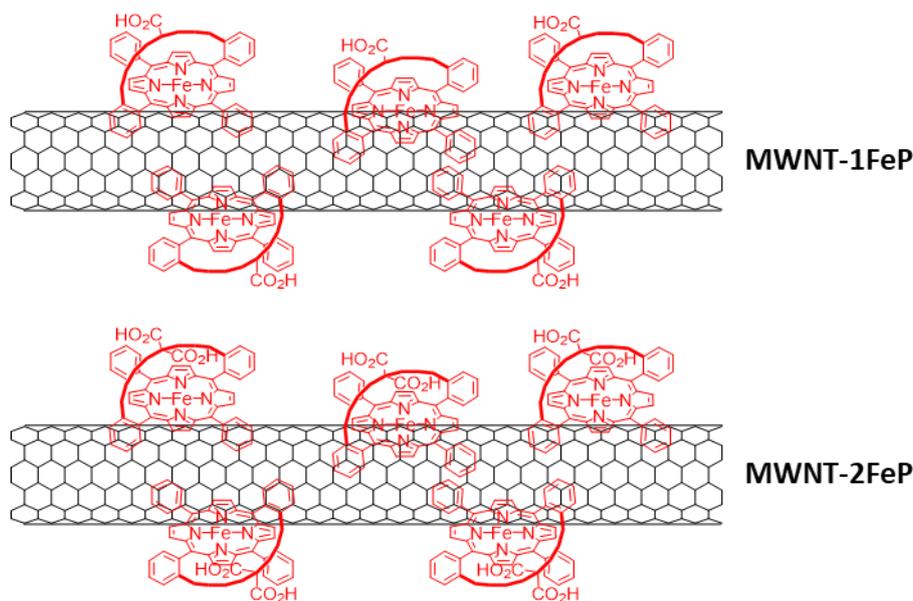
UV-Vis. (λ_{\max} en nm, NMP) : **MWNT-FeP** : 411 ; **MWNT-Cu/FeP** : 421

XPS. (Energie de liaison, eV) : **MWNT-FeP** : 284 (C_{1s}), 399 (N_{1s}), 532 (O_{1s}), 723 (Fe_{2p}) ; **MWNT-Cu/FeP** : 284 (C_{1s}), 399 (N_{1s}), 532 (O_{1s}), 723 (Fe_{2p}), 951 (Cu_{2p}).

6.3.2.3. Synthèse des porphyrines de fer 1FeP et 2FeP^[3]



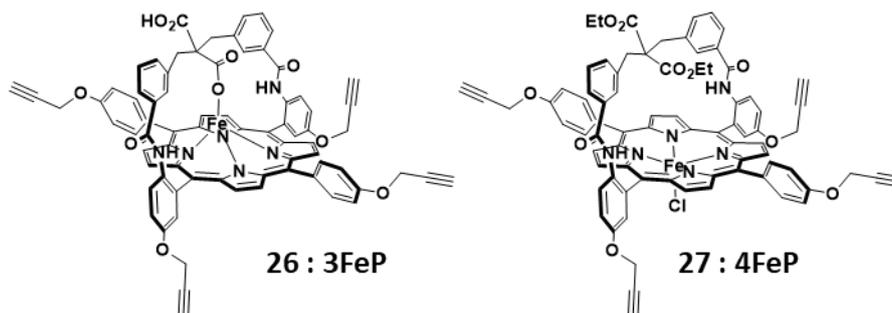
Les synthèses de **1FeP** et **2FeP** ont été réalisées au sein de l'équipe du Dr. Bernard Boitrel à l'Institut des Sciences Chimiques à l'Université de Rennes.

6.3.2.4. Synthèse des assemblages MWNT-1FeP et MWNT-2FeP^[2,3]

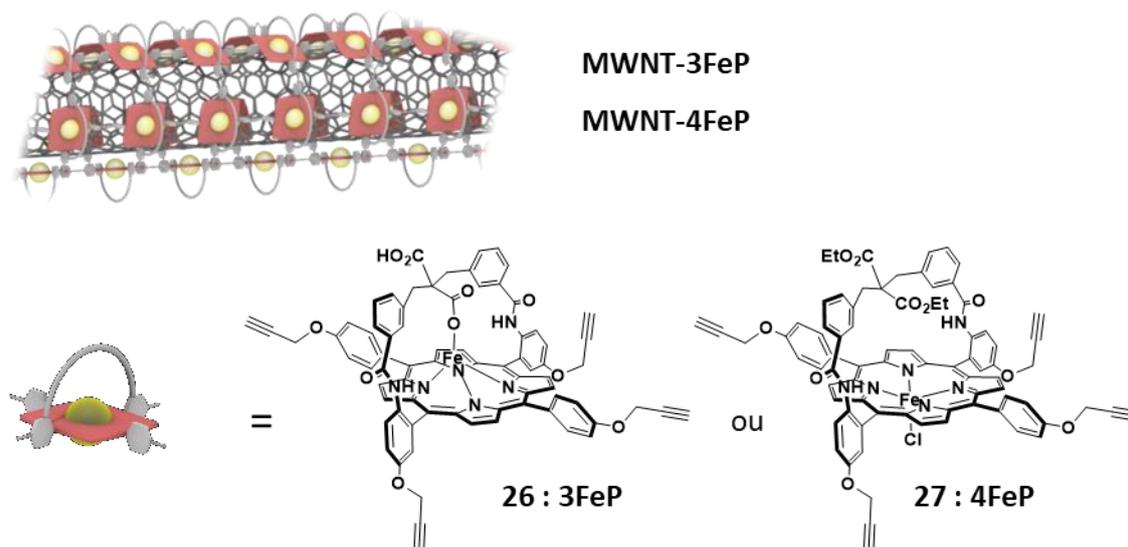
3 mg (ou 9 mg pour le ratio 1:1) de porphyrine **1Fe** (ou **2FeP**) et 9 mg de **MWNT purifiés** sont ajoutés dans 10 ml de tétrahydrofurane (THF) anhydre. Le mélange est dispersé à l'aide d'un bain à ultrasons (100 %, 15 min). Le THF est ensuite évaporé sous flux d'azote et le mélange obtenu est séché sous vide.

UV-Vis. (λ_{\max} en nm, NMP) : **MWNT-1FeP** : 418, 510, 677

XPS. (Energie de liaison, eV) : **MWNT-FeP** : 284 (C_{1s}), 399 (N_{1s}), 532 (O_{1s}), 723 (Fe_{2p})

6.3.2.5. Synthèse des porphyrines de fer 3FeP et 4FeP^[4]

Les synthèses de **3FeP** et **4FeP** ont été réalisées au sein de l'équipe du Dr. Bernard Boitrel à l'Institut des Sciences Chimiques à l'Université de Rennes.

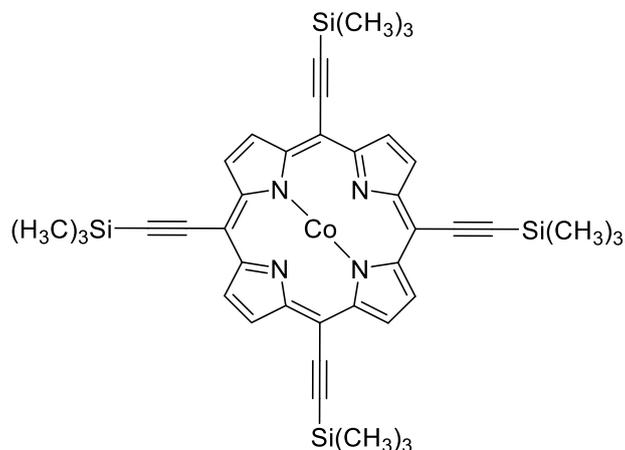
6.3.2.6. Synthèse des assemblages MWNT-3FeP et MWNT-4FeP^[1,4]

10 mg de **MWNT purifiés** sont dispersés au bain à ultrasons (100 % pendant 15 min) dans 250 ml de NMP. Lorsque la solution de nanotubes de carbone est homogène, 9 mg de **3FeP** (ou **4FeP**) sont ajoutés, puis la solution est de nouveau mise au bain à ultrasons (100 % pendant 10 min). Le ballon est ensuite laissé pendant 30 min sous argon. Une solution de CuCl (30 mg, 0,30 mmol) et de TMEDA (120 μ l) dans 5 ml de NMP anhydre, est ajoutée au mélange réactionnel qui placé sous atmosphère d'oxygène pendant 24h à température ambiante. A la fin de la réaction, la suspension des nanotubes de carbone est filtrée sous vide sur une membrane PTFE (0,2 μ m) et lavée successivement avec de la NMP (pour éliminer les porphyrines qui n'ont pas été couplées), de l'eau, une solution NH₄Cl (pour éliminer le catalyseur de cuivre), de nouveau de l'eau puis, enfin, de la NMP. Le *bucky paper* obtenu est de nouveau dispersé dans de la NMP, filtré sous vide, lavé avec de la NMP, de l'eau, de l'acétone puis du CH₂Cl₂ et séché sous vide.

UV-Vis. (λ_{\max} en nm, NMP) : **MWNT-3FeP** : 427, 520 ; **MWNT-4FeP** : 421, 563

XPS. (Energie de liaison, eV) : **MWNT-3FeP** et **MWNT-Cu/FeP** : 284 (C_{1s}), 399 (N_{1s}), 533 (O_{1s}), 723 (Fe_{2p})

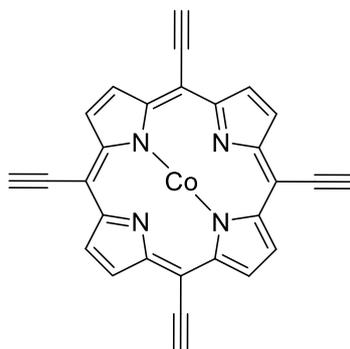
6.3.3. Synthèse d'assemblages à base de macrocycles de cobalt

6.3.3.1. Synthèse de la porphyrine de cobalt **28**¹¹

100 mg (0,144 mmol) de *meso*-tetra(trimethylsilylethynyl)porphyrine sont introduits dans un ballon et dégazés par 3 cycles vide-argon. 10 ml de DMF anhydre sont ajoutés, suivi d'une solution de Co(OAc)₂ (100 mg, 0,40 mmol, dans quelques ml d'éthanol). Le mélange est mis sous agitation pendant 1h à 100°C. A la fin de la réaction, le produit est extrait au dichlorométhane et lavé à l'eau distillée. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée et évaporée. La purification du résidu obtenu par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂) conduit à 90,5 mg de **28** sous forme de poudre violette (rendement = 84 %). La porphyrine de cobalt **28** est paramagnétique, la RMN ¹H n'a pas été réalisée.

UV-Vis. (λ_{\max} en nm, NMP) : 450, 576, 616

MALDI-TOF MS (m/z) calculée pour C₄₀H₄₄CoN₄Si₄ : 751,20, trouvée : 751,20 (M⁺)

6.3.3.2. Synthèse de la porphyrine de cobalt **29** : Co^{II}¹¹

10 ml de THF anhydre sont introduits dans un ballon, préalablement dégazé par 3 cycles vide/argon, contenant 40 mg (0,053 mmol) de **28**. Le mélange est refroidi à 0°C puis 150 μ l

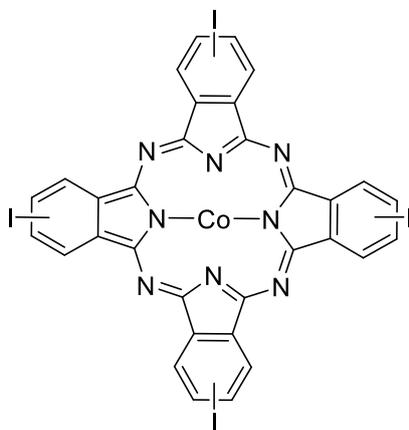
(0,532 mmol, solution de 1M dans THF) de TBAF y sont ajoutés. La solution est agitée à 0°C pendant 1h, puis à température ambiante pendant 1h sous atmosphère d'argon. A la fin de la réaction, 50 ml d'eau sont ajoutés dans le ballon, le précipité obtenu est filtré sous vide et lavé à l'eau. Après séchage, la porphyrine **29** est obtenue sous forme de poudre violette et de masse égale à 20 mg (rendement= 81%)

La porphyrine de cobalt **29** est paramagnétique, la **RMN ¹H** n'a pas été réalisée.

UV-Vis. (λ_{\max} en nm, NMP) : 465, 592, 638

MALDI-TOF MS (m/z) calculée pour C₂₈H₁₂CoN₄ : 463,05, trouvée : 463,05 (M⁺)

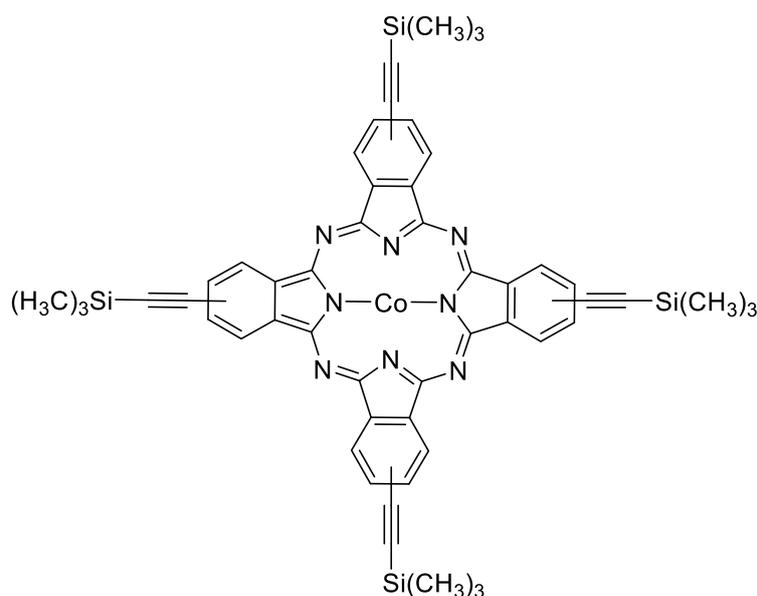
6.3.3.3. Synthèse de la phtalocyanine de cobalt **32**^[5]



300 mg (1,38 mmol) de iodophtalonitrile et 450mg (2,76 mmol) de CoCl₂ sont introduits dans un tube de *schlenk* muni d'un barreau aimanté, puis dégazés par 3 cycles vide-argon. 5 ml de DMAE distillés au préalable, ont été ajoutés et le mélange est chauffé à reflux pendant 12h sous argon. A la fin de la réaction, le solvant est évaporé. L'ajout de méthanol conduit à la précipitation de la phtalocyanine **32**, qui est obtenue sous forme de poudre bleue avec une masse égale à 325 mg (rendement = 22 %).

UV-Vis. (λ_{\max} en nm, NMP) : 352, 601, 666

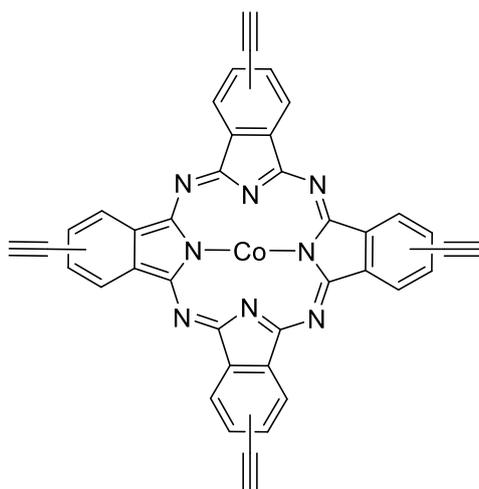
MALDI-TOF MS (m/z) calculée pour C₃₂H₁₂CoI₄N₈ : 1074,67, trouvée : 1074,67 (M⁺)

6.3.3.4. Synthèse de la phtalocyanine de cobalt **33**^[6]

La phtalocyanine **32** (150 mg, 0,142 mmo), CuI (1,4 mg, 0,007 mmol) et Pd(PPh)₃Cl₂ (5 mg, 0,007 mmol) sont introduits dans un ballon muni d'un barreau aimanté qui est dégazé par 3 cycles vide-argon. 10 ml de THF et 10 ml de Et₃N sont introduits et le mélange est dégazé par la méthode *freeze-pump-thaw*, puis 120 µl (0,854 mmol) de triméthylsilyléthyne sont ajoutés au ballon. Le mélange est mis sous agitation pendant 1 nuit à température ambiante. A la fin de la réaction, une fois les solvants évaporés, le produit est extrait au dichlorométhane, puis lavé successivement avec de l'eau distillée et une solution saturée en NaCl. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée et évaporée. La purification du résidu obtenu par colonne chromatographique sur gel silice (éluant : toluène) conduit à 45,5 mg de produit sous forme de poudre bleu (rendement = 33,5 %)

UV-Vis. (λ_{\max} en nm, NMP) : 351, 621, 670

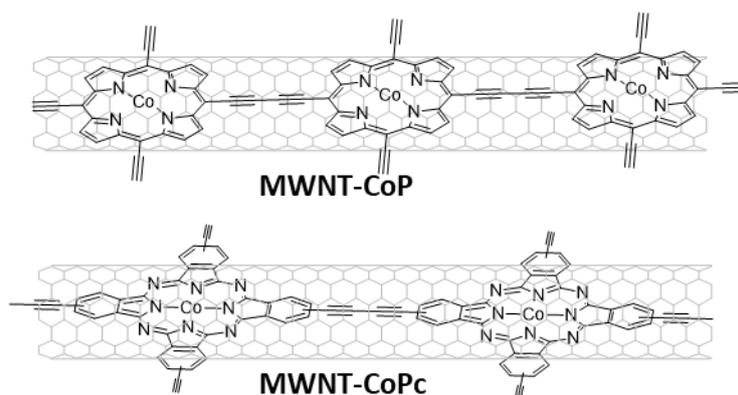
MALDI-TOF MS (m/z) calculée pour C₅₂H₄₈CoN₈Si₄: 955,25, trouvée : 955,24 (M⁺⁺)

6.3.3.5. Synthèse de la phtalocyanine de cobalt **34** : $\text{CoPc}^{[1]}$ 

La phtalocyanine **33** (40 mg, 0,042 mmol) est introduite dans un ballon qui est dégazé par 3 cycles vide-argon. 10 ml de THF y sont ensuite incorporés, le mélange est refroidi à 0°C puis 120 μl (0,420 mmol, solution de 1M dans THF) de TBAF sont ajoutés. La solution est agitée à 0°C pendant 1h puis à température ambiante pendant 1h sous atmosphère d'argon. A la fin de la réaction, 50 ml d'eau sont ajoutés dans le ballon, le précipité obtenu est filtré sous vide et lavé à l'eau. Après séchage, le produit **33** est obtenu sous forme de poudre bleue et de masse égale à 15 mg (rendement = 53,6 %)

UV-Vis. (λ_{max} en nm, NMP) : 350, 611, 679

MALDI-TOF MS (m/z) calculée pour $\text{C}_{40}\text{H}_{16}\text{CoN}_8$: 667,08, trouvée : 667,09 (M^{+})

6.3.3.6. Synthèse des assemblages MWNT-CoPc et MWNT-CoP^[1,4]

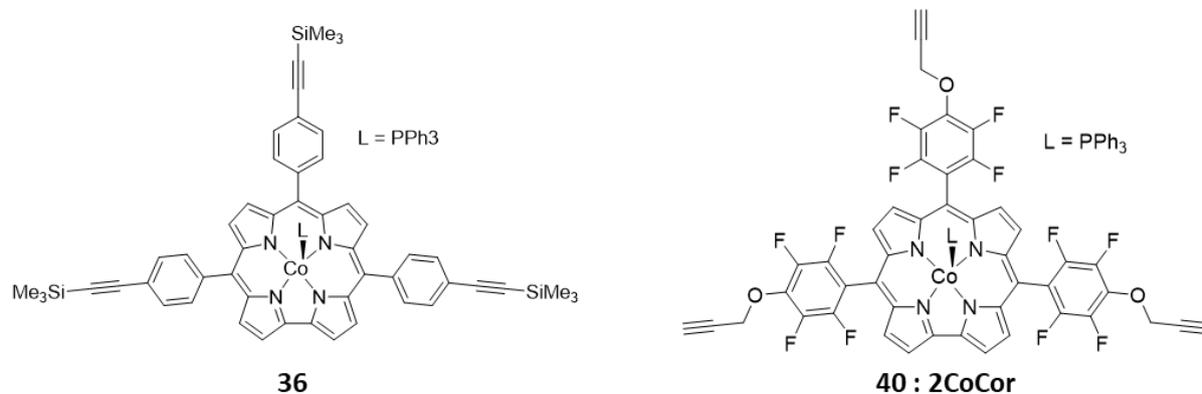
5 mg de **MWNT purifiés** sont dispersés au bain à ultrasons (100 % pendant 15 min) dans 150 ml de NMP. Lorsque la solution de nanotubes de carbone est homogène, 10 mg de **CoP** ou **CoPc** (0,022 ou 0,015 mmol) sont ajoutés, puis la solution est mise au bain à ultrasons (100 %

pendant 10 min). Le ballon est ensuite laissé pendant 30 min sous argon. Une solution de catalyseur de cuivre est préparée : 60 mg (0,60 mmol) de CuCl sont ajoutés dans 5 ml de NMP, l'ensemble est dégazé par bullage d'argon puis 250 μ l (1,66 mmol) de TMEDA y sont ajoutés. La solution est incorporée au mélange réactionnel, qui est placé sous atmosphère d'oxygène. Le ballon est laissé sous agitation pendant 24h à température ambiante. A la fin de la réaction, la suspension des nanotubes de carbones est purifiée par filtration sous vide sur une membrane PTFE (0,2 μ m), lavée avec de la NMP (pour éliminer les porphyrines ou phtalocyanines qui n'ont pas été couplées), de l'eau, une solution NH₄Cl (pour éliminer le catalyseur de cuivre), de nouveau de l'eau et de la NMP. Le *bucky paper* obtenu est de nouveau dispersé dans de la NMP, filtré sous vide, lavé successivement avec de la NMP, de l'eau, de l'acétone, du CH₂Cl₂ et, enfin, séché sous vide.

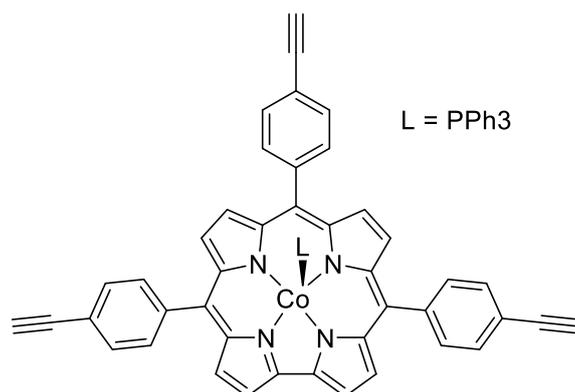
UV-Vis. (λ_{\max} en nm, NMP) : **MWNT-CoP** : 708, 752 ; **MWNT-CoPc** : 357, 702

XPS. (Energie de liaison, eV) : **MWNT-CoP** et **MWNT-CoPc** : 282 (C_{1s}), 397 (N_{1s}), 531 (O_{1s}), 794 (Co_{2p})

6.3.3.7. Synthèse des corroles de cobalt **36** et **2CoCor**



Les synthèses des corrole de cobalt **36** et **2CoCor** ont été réalisées par Paul-Gabriel Julliard, le doctorant du Dr. Gabriel Canard au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille.

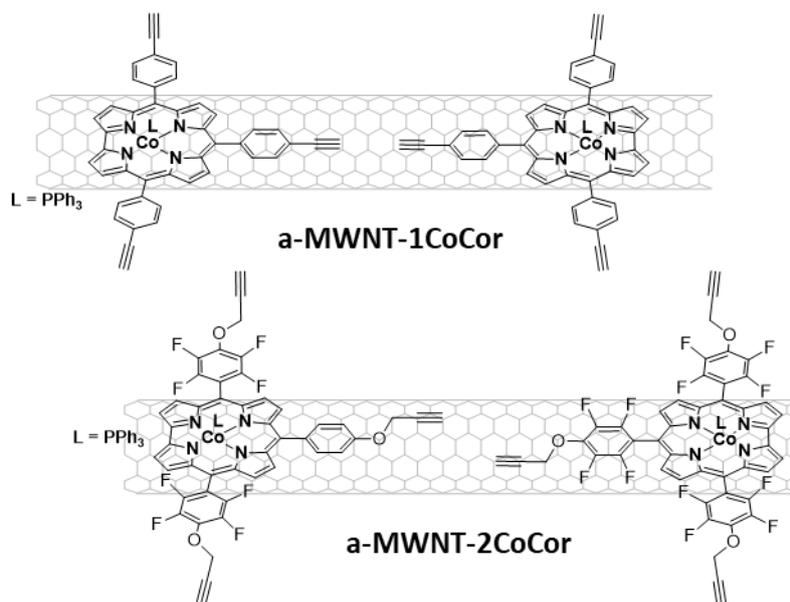
6.3.3.8. Synthèse du corrole de cobalt 1CoCor^[1]

Le corrole **36** (47 mg, 0,042 mmol) est dissous dans 10 ml de THF anhydre, le mélange est refroidi à 0°C, puis 130 µl (0,46 mmol, solution de 1M dans THF) de TBAF sont ajoutés. La solution est agitée à 0°C pendant 1h puis à température ambiante pendant 1h sous atmosphère d'argon. A la fin de la réaction, 50 ml d'eau sont incorporés dans le ballon, le précipité obtenu est filtré sous vide et lavé à l'eau. Après séchage sous vide, le produit est obtenu sous forme de poudre rouge et de masse égale à 23 mg (rendement = 76,7 %).

UV-Vis. (λ_{max} en nm, THF) : 394, 564

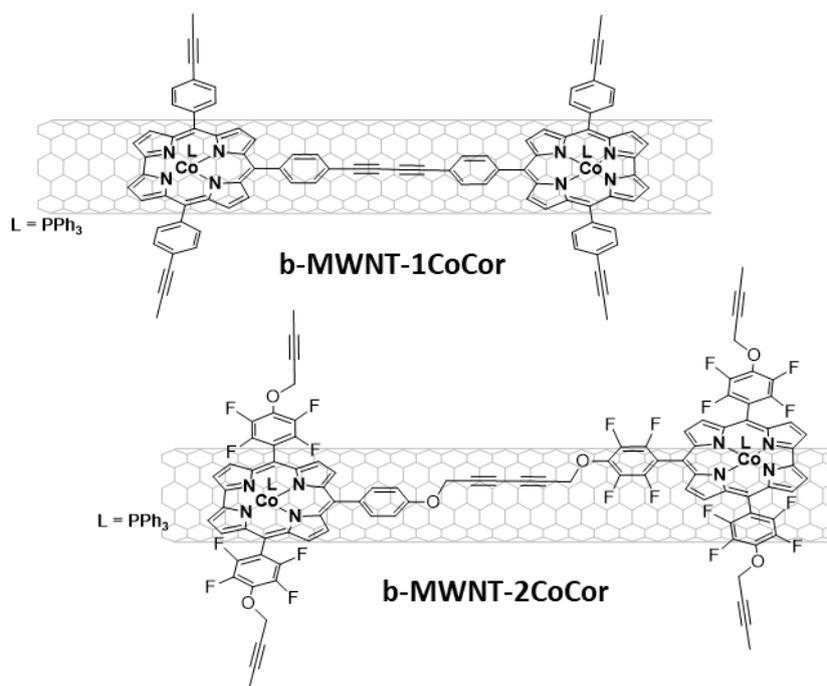
MALDI-TOF MS (m/z) calculée pour C₄₃H₂₃CoN₄ (sans PPh₃): 654,13, trouvée : 654,94 (M⁺)

6.3.3.9. Synthèse des assemblages a-MWNT-1CoCor et a-MWNT-2CoCor (adsorption)^[2]



9 mg de corrole de cobalt **1CoCor** (ou **2CoCor**) et 9 mg de **MWNT purifiés** sont ajoutés dans 10 ml de THF anhydre. Le mélange est dispersé à l'aide d'un bain à ultrasons (100 %, 15 min). Le THF est ensuite évaporé sous flux d'azote et le mélange obtenu est séché sous vide.

6.3.3.10. Synthèse des assemblages b-MWNT-1CoCor et b-MWNT-2CoCor (couplage de Hay)^[1,4]

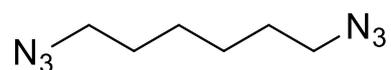


5 mg de **MWNT purifiés** sont dispersés au bain à ultrasons (100 % pendant 15 min) dans 150 ml de NMP. Lorsque la solution de nanotubes de carbone est homogène, 10 mg de **1CoCor**

ou **2CoCor** (0,011 mmol ou $8,2 \times 10^{-3}$ mmol) y sont ajoutés et le mélange est mis au bain à ultrasons (100 % pendant 10 min). Le ballon est ensuite laissé pendant 30 min sous argon. Une solution de catalyseur de cuivre est préparée : 43 mg (0,44 mmol) de CuCl sont ajoutés dans 5 ml de NMP, la solution est dégazée par bullage d'argon puis 165 μ l de TMEDA y sont ajoutés. La solution de catalyseur est ajoutée au mélange réactionnel, qui est placé sous atmosphère d'oxygène pendant 24h à température ambiante. A la fin de la réaction, la suspension des nanotubes de carbones est purifiée par filtration sous vide sur une membrane PTFE (0,2 μ m), lavée avec de la NMP (pour éliminer les corroles qui n'ont pas été couplées), de l'eau, une solution NH₄Cl (pour enlever le catalyseur de cuivre), de nouveau de l'eau et de la NMP. Le *bucky paper* obtenu est de nouveau dispersé dans de la NMP, filtré sous vide, lavé avec de la NMP, de l'eau, de l'acétone puis du CH₂Cl₂ et séché sous vide.

Les différentes caractérisations n'ont pas confirmé l'obtention des assemblages.

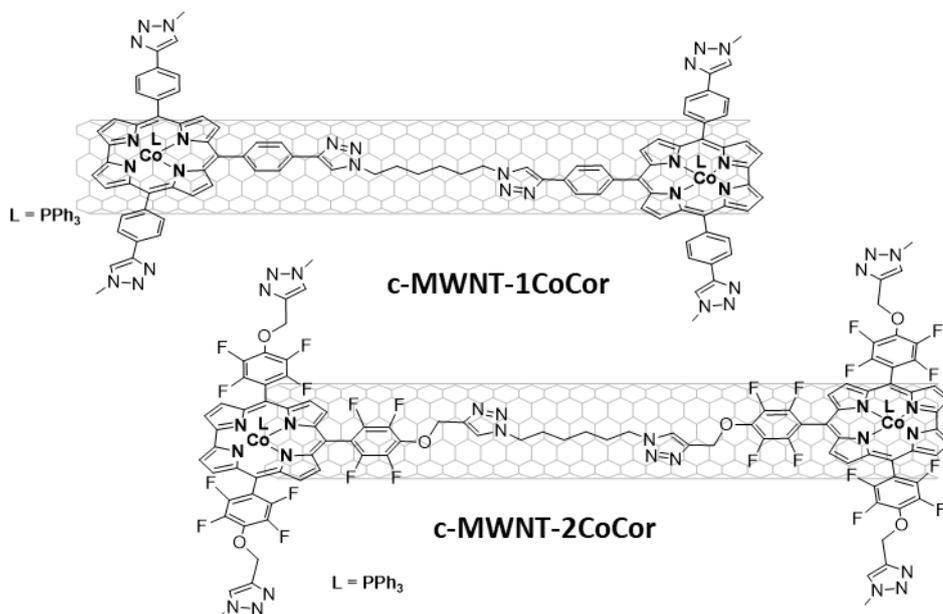
6.3.3.11. Synthèse du diazidohexane **41**^[7]



1 g (4,1 mmol) de dibromohexane sont ajoutés dans un ballon contenant 20 ml d'un mélange 9 :1 (v/v) de DMF/H₂O. La solution est fortement agitée, puis 0,8 g (12,3 mmol) de NaN₃ y sont incorporés. Le ballon est laissé sous agitation pendant 24h à 80°C. A la fin de la réaction, le produit est extrait avec de l'éther diéthylique et lavé à l'eau distillée. La phase organique est récupérée, séchée sur Na₂SO₄, filtrée puis les solvants sont évaporés afin d'obtenir le produit **41** sous forme d'huile marron de masse égale à 550 mg (rendement = 80,4 %)

RMN ¹H (δ en ppm, CDCl₃) : 3,27 (t, 4H), 1,60 (m, 4H), 1,43 (m, 4H).

6.3.3.12. Synthèse des assemblages *c*-MWNT-1CoCor et *c*-MWNT-2CoCor (click chemistry)^[8]



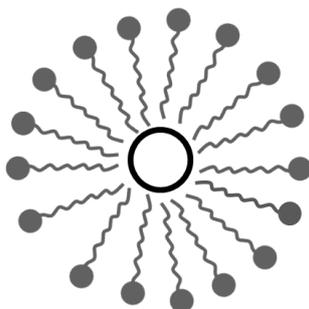
5 mg de **MWNT purifiés** sont dispersés dans 150 ml de DMF à l'aide d'un bain à ultrasons (100 % pendant 15 min). Lorsque la solution de nanotubes de carbone est homogène, 20 mg de **1CoCor** ou **2CoCor** (0,022 mmol ou 0,016 mmol) y sont ajoutés, puis la solution est mise au bain à ultrasons (100 % pendant 10 min). Le ballon est ensuite laissé sous agitation pendant 30 min sous argon. Le diazidohexane **42** (5 mg, 0,033 mmol), (ACN)₄CuPF₆, (16 mg, 0,033 mmol) et une spatule de THPTA sont incorporés dans le ballon, le mélange est dégazé par bullage d'argon pendant 30 min, puis laissé sous agitation pendant 24h à température ambiante sous atmosphère d'argon. La suspension des nanotubes de carbone est ensuite filtrée sous vide sur une membrane PTFE (0,45 μm), lavée successivement avec du DMF, de l'eau distillée, une solution de NH₄Cl (pour enlever le catalyseur de cuivre), de nouveau de l'eau et du DMF. Le *bucky paper* obtenu est de nouveau dispersé dans du DMF, filtré sous vide, lavé successivement avec du DMF, de l'eau, de l'acétone puis du CH₂Cl₂ et enfin séché sous vide.

UV-Vis. (λ_{max} en nm, DMF) : **c-MWNT-2CoCor** : 411, 582

XPS. (Energie de liaison, eV) : **c-MWNT-2CoCor** : 282 (C_{1s}), 399 (N_{1s}), 533 (O_{1s}), 787(F_{1s}), 780 (Co_{2p})

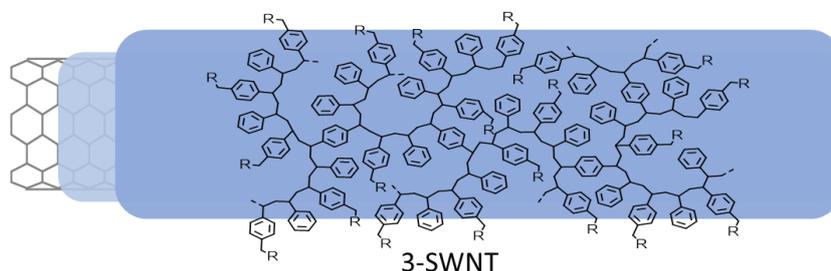
6.3.4. Synthèse des assemblages à base de polymères amphiphiles

6.3.4.1. Dispersion des SWNT de type HiP_{Co} dans une solution de surfactant^[9]



200 mg de nanotubes de carbone HiP_{Co} sont ajoutés dans 100 ml d'une solution aqueuse avec 2% en masse de cholate de sodium. Le mélange est refroidi par un bain de glace et la dispersion se fait à l'aide d'une sonde à ultrasons (1h30, 50% en fréquence). Après obtention d'une solution homogène, le mélange est passé à l'ultracentrifugation à 120 000 g pendant 1h. Le surnageant, composé de nanotubes de carbone isolés, est ensuite récupéré.

6.3.4.2. Formation de l'assemblage 3-SWNT par micelle swelling



Une solution de 1 mg/ml de polystyrène est préparée en ajoutant 10 mg de polystyrène dans 10 ml de dichlorométhane.

1 ml de styrène (St), 1 ml de divinylbenzène (DVB) et 1 ml de chloro-4-styrène (St-Cl) sont purifiés sur colonne de chromatographie d'alumine (éluant : pentane). Les produits sont récupérés, le solvant est évaporé. Une solution de St/St-Cl/DVB (**solution 1**) en proportion 4,5 : 4,5 : 1 à 10% en masse dans du dichlorométhane est préparée.

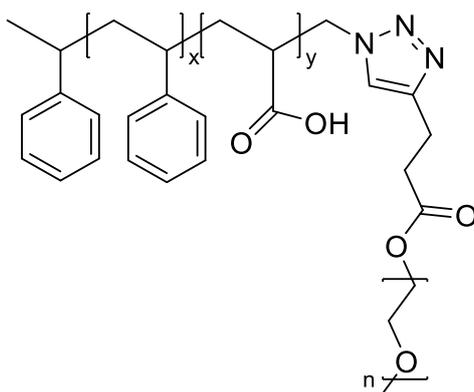
Une solution de persulfate d'ammonium à 20% en masse dans l'eau est préparée (**solution 2**).

Une solution d'eau saturée en amine de méthoxypolyéthylène glycol (PEG-NH₂) est également préparée (**solution 3**).

Les étapes de *micelle swelling* sont les suivantes :

- 100 µl de solution de polystyrène sont ajoutés à 4 ml de solution de HiP_{Co}. Le mélange est ensuite passé au bain à ultrasons jusqu'à obtention d'une solution limpide,
- 100 µl de la **solution 1** sont ajoutés, puis la solution est de nouveau mise au bain à ultrasons jusqu'à obtention d'une solution claire,
- 30 µl de la **solution 2** sont ajoutés, suivi de 5 gouttes de TEMED. Le mélange est agité pendant 24h à température ambiante,
- 200 µl de la **solution 3** sont incorporés et le mélange est de nouveau laissé sous agitation pendant 24h. A la fin de la réaction, la solution obtenue est filtrée sous vide sur membrane PTFE (0,2 µm), lavée successivement à l'eau, à l'éthanol et à l'acétone. Les nanotubes de carbones sont récupérés puis dispersé dans de l'eau.

6.3.4.3. Synthèse du polymère amphiphile 41 par click chemistry^[10]



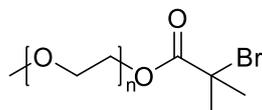
9 mg ($4,6 \times 10^{-3}$ mmol) de **PEG-≡**, 20 mg ($2,3 \times 10^{-3}$ mmol) de **PS-PAA-N₃**, 0,5 mg ($6,9 \times 10^{-3}$ mmol) de CuBr et 1 µl ($6,9 \times 10^{-3}$ mmol) sont ajoutés dans un ballon qui est dégazé par 3 cycles vide/argon. 5 ml de DMF anhydre sont ensuite incorporés et la solution est dégazée par bullage d'Argon pendant 20 min. Le ballon est laissé sous agitation, sous atmosphère d'argon pendant 24h à 60°C. A la fin de la réaction, la solution est ajoutée goutte à goutte dans de l'éther diéthylique. Le précipité formé est filtré sous vide, récupéré, séché et purifié.

Méthode de purification 1 : Le produit est ensuite extrait au THF et lavé avec une solution aqueuse saturée en NH₄Cl. L'évaporation des phases organique et intermédiaire aboutit à la formation de deux produits **41a** et **41b** sous forme de poudre jaune en très faible quantité.

Méthode de purification 2 : après passage sur colonne à exclusion stérique en éluant avec du THF, le produit **41c** est obtenu.

Les différentes caractérisations n'ont pas confirmé l'obtention du produit **PS-PAA-PEG**.

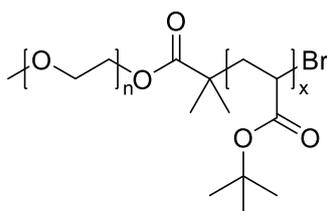
6.3.4.4. Synthèse du polymère 42^[11]



2 g (1 mmol) de PEG-OH sont ajoutés dans un ballon suivi de 20 ml de toluène et 0,7 ml de Et₃N. Le mélange est refroidi à 0°C. En parallèle, une solution de 2-bromoisobutyryl-bromide (0,6 ml, 5mmol, dans 5 ml de toluène) est préparée puis ajoutée, lentement, dans le ballon. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h à température ambiante. A la fin de la réaction, la solution est filtrée sous vide, le filtrat est récupéré et évaporé. Le résidu est ajouté goutte à goutte dans de l'éther diéthylique, formant un précipité qui est filtré sous vide et séché. Le produit est ensuite dissous dans du dichlorométhane, lavé avec 3x25 ml de solution aqueuse saturée NaHCO₃ et 3x25 ml de solution aqueuse saturée en NaCl. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ et évaporée. Le résidu est de nouveau précipité dans de l'éther diéthylique pour former le produit **42** sous forme de poudre blanche et de masse égale à 1,23 g (rendement = 54,2 %)

RMN ¹H (δ en ppm, CDCl₃) : 3,64 (s, nCH₂-CH₂), 3,38 (s, CH₃), 1,94 (s, C(CH₃)₂Br).

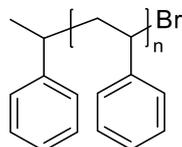
6.3.4.5. Synthèse du polymère 43 par ATRP



1 g (0,45 mmol) de **42** et 65 mg (0,45 mmol) de CuBr sont introduits dans un tube de *schlenk* qui est dégazé par 3 cycles vide/argon. Une solution composée d'acrylate de tert-butyle (4,6 ml, 31,5 mmol) et de PMDETA (112 μl, 0,54 mmol) dans 5 ml de toluène, dégazée au préalable par bullage d'argon, est ajoutée au mélange initial. Le tube de *schlenk* est ensuite immergé dans un bain d'huile chauffé à 80°C. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h. A la fin de la réaction, le *schlenk* est ouvert à l'air et refroidi à température ambiante. Après ajout de THF, le mélange est passé sur colonne d'alumine. L'évaporation des solvants aboutit à l'obtention du produit **43** sous forme d'huile jaune.

RMN ^1H (δ en ppm, CDCl_3) : 3,64 (s, $n\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3,7 (s, CH_3), 2,27 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$), 1,44 (m, $x\text{CH}_2\text{-CH-COOC}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$).

6.3.4.6. Synthèse du polymère 45 par ATRP^[12]

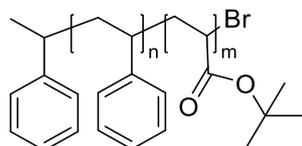


CuBr (520 mg, 3,68 mmol) est introduit dans un tube de *Schlenk* qui est dégazé par 3 cycles *vide /argon*. 20 ml (184 mmol) de styrène, 0,800 ml (4 mmol) de PMDETA et 5 ml d'anisole y sont ensuite incorporés. Lorsque la solution devient verte, le 1-bromoéthylbenzène (0,500 ml, 4 mmol) est ajouté. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h à 100°C. Le produit est extrait au dichlorométhane, puis lavé avec une solution aqueuse d'EDTA pour éliminer le cuivre. Le polymère est ensuite précipité dans du méthanol froid sous forme de poudre blanche.

RMN ^1H (δ en ppm, CDCl_3) : 7,25-6 (m, aromatique), 5,29 (s, CH-Br), 2-1,25 (m, $n\text{CH}_2\text{-CH}$), 0,97(s, CH_3)

MALDI-TOF MS (m/z) calculée pour $\text{C}_8\text{H}_9\text{-(C}_8\text{H}_8)_n\text{-H}$ (n=69): 7314, trouvée : 7311

6.3.4.7. Synthèse du polymère 46 par ATRP



45 (1 g, 0,19 mmol) et CuBr (0,40 mg, 0,28 mmol) sont introduits dans un tube de *Schlenk* qui est dégazé par 3 cycles *vide /argon*. 1,5 ml (9,2 mmol) d'acrylate de tert-butyle, 40 μl (0,19 mmol) de PMDETA et 5 ml d'anisole sont ensuite incorporés. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h à 100°C. A la fin de la réaction, le produit est extrait au dichlorométhane, puis lavé avec une solution aqueuse d'EDTA pour éliminer le cuivre. Le polymère est ensuite précipité dans du méthanol froid sous forme de poudre blanche. Les différentes caractérisations n'ont pas confirmé l'obtention du produit **46**.

6.4. Protocole d'électrochimie

6.4.1. Préparation des échantillons

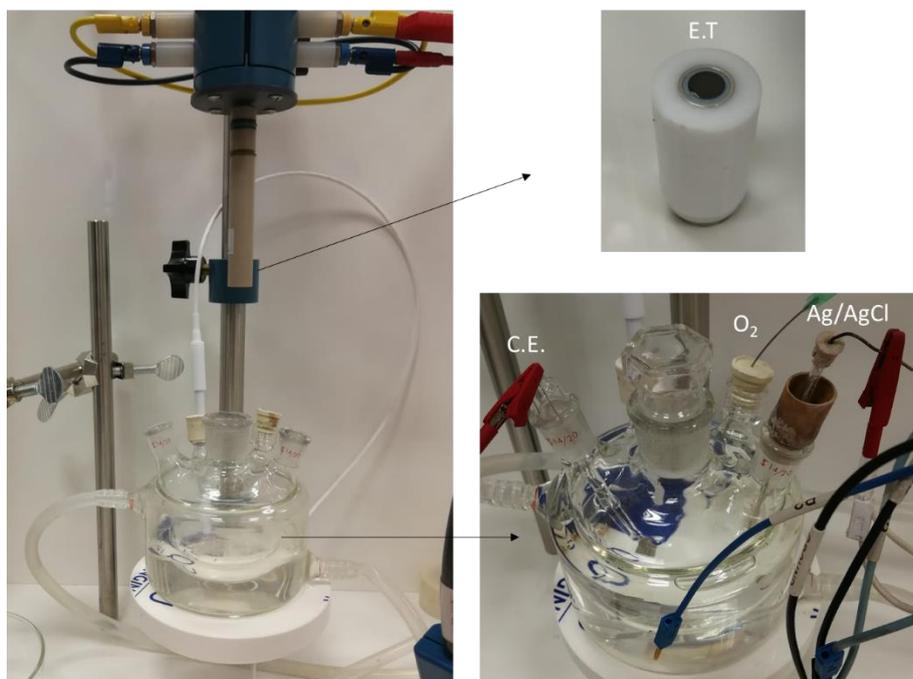
3 mg de chaque assemblage (**MWNT-FeP**, **MWNT-Cu/FeP**, **MWNT-1FeP**, **MWNT-2FeP**, **MWNT-3FeP**, **a-MWNT-3FeP**, **MWN**, **MWNT-CoP**, **MWNT-CoPc**, **a-MWNT-1CoCor**, **a-MWNT-2CoCor**, **c-MWNT-2CoCor**) sont ajoutés dans 750 μl d'éthanol et 75 μl de solution de Nafion, puis dispersés au bain à ultrasons (100%, 15 min). Une encre homogène doit être obtenue. La même procédure est employé pour les encres contenant seulement les porphyrines (**FeP**, **Cu/FeP**, **1FeP**, **2FeP**, **3FeP**, **3FeP**, **4FeP** et **CoP**), la phthalocyanine (**CoPc**) et les corroles (**1CoCor** et **2CoCor**) ainsi que les **MWNT** seuls.

Les mesures sont réalisées dans des tampons : de pH 13 (solution 0,1 M de NaOH), de pH 10, pH 8, pH 6 (solution 0,1 M de K_2HPO_4 et de KHPO_4) et de pH 0 (solution 0,5 M de H_2SO_4).

6.4.2. Préparation des électrodes

Avant chaque mesure, le disque de carbone (5 mm, 0,196 cm^2) de l'électrode tournante est poli avec une dispersion aqueuse de diamants synthétiques (1 μm) et rincée à l'eau. 5 μl de chaque encre est déposé par *drop casting* puis séché à l'air libre.

6.4.3. Mesures d'électrochimie



Dispositif RRDE, montage à 3 électrodes

Les mesures d'électrochimie sont réalisées à l'aide d'un VSP bipotentiostat (Bio-Logic SAS).

Un montage à trois électrodes est utilisé pour les mesures. Il est composé d'une électrode saturée en Ag/AgCl en tant que référence, une contre électrode en plaque de graphite ou en fil de platine et une électrode de travail tournante, constituée d'un disque en carbone vitreux ($0,196 \text{ cm}^2$) et d'un anneau en platine ($0,110 \text{ cm}^2$). La vitesse de l'électrode de travail est contrôlée par une unité Princeton Applied Research Model 636 Electrode Rotator. Les voltammogrammes sont enregistrés à une vitesse de balayage égale à 5 mV/s et à différentes vitesses de rotation (0, 400, 800, 1200, 1600, and 2000 rpm).

Les mesures sont réalisées dans des tampons : de pH 13 (solution 0,1 M de NaOH), de pH 10, pH 8, pH 6 (solution 0,1 M de K_2HPO_4 et de KHPO_4) et de pH 0 (solution 0,5 M de H_2SO_4).

6.5. Références

- [1] I. Hijazi, T. Bourgeteau, R. Cornut, A. Morozan, A. Filoramo, J. Leroy, V. Derycke, B. Joussetme, S. Campidelli, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6348.
- [2] A. Morozan, S. Campidelli, A. Filoramo, B. Joussetme, S. Palacin, *Carbon* **2011**, *49*, 4839.
- [3] B. Boitrel, M. Bouget, P. K. Das, S. Le Gac, T. Roisnel, M. Hanana, H. Arcostanzo, R. Cornut, B. Joussetme, S. Campidelli, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2019**, *24*, 677.
- [4] M. Hanana, H. Arcostanzo, P. K. Das, M. Bouget, S. Le Gac, H. Okuno, R. Cornut, B. Joussetme, V. Dorcet, B. Boitrel, S. Campidelli, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 19749.
- [5] E. M. Maya, P. Haisch, P. Vázquez, T. Torres, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4397.
- [6] A. M. Sevim, H. Yasemin Yenilmez, Z. A. Bayır, *Polyhedron* **2013**, *62*, 120.
- [7] B. Pandey, N. G. Patil, G. S. Bhosle, A. V. Ambade, S. S. Gupta, *Bioconjug. Chem.* **2019**, *30*, 633.
- [8] I. Hijazi, K. Khedhiri, S. Campidelli, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 6767.
- [9] L. Orcin-Chaix, G. Trippé-Allard, C. Voisin, H. Okuno, V. Derycke, J.-S. Lauret, S. Campidelli, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 4786.
- [10] S. Ozlem, B. Iskin, G. Yilmaz, M. Kukut, J. Hacaloglu, Y. Yagci, *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 1755.
- [11] R. Wang, P. Cherukuri, J. G. Duque, T. K. Leeuw, M. K. Lackey, C. H. Moran, V. C. Moore, J. L. Conyers, R. E. Smalley, H. K. Schmidt, R. B. Weisman, P. S. Engel, *Carbon* **2007**, *45*, 2388.
- [12] J. A. Opsteen, R. P. Brinkhuis, R. L. M. Teeuwen, D. W. P. M. Löwik, J. C. M. van Hest, *Chem. Commun.* **2007**, 3136.

Titre : Fonctionnalisation de nanotubes de carbone par une approche non covalente pour l'électrocatalyse et l'optoélectronique

Mots clés : Nanotubes de carbone, macrocycle MN₄, RRO, polymérisation

Résumé : La fabrication de matériaux hybrides, combinant sans les altérer les propriétés de leurs différents constituants, est au cœur de la recherche en nanosciences. Parmi les différents types de nanomatériaux envisagés à cette fin, les nanotubes de carbone sont des objets prometteurs en raison de leurs propriétés optiques, de conductivité et de leur fonctionnalisation, pour la catalyse, l'électronique et l'optoélectronique.

Dans la première partie de cette thèse, des structures hybrides supramoléculaires à base de nanotubes de carbone multi-parois et de macrocycles (porphyrines, phtalocyanine ou corrole) de cobalt et/ou de fer ont été formées et testées comme catalyseurs pour la réduction du dioxygène. La méthode de fonctionnalisation non covalente employée (couplage de Hay et click-chemistry) préserve au mieux les propriétés électroniques des nanotubes

et assure la stabilité de l'assemblage obtenu.

Grâce à leurs propriétés d'émission dans la région proche infrarouge, les nanotubes de carbone mono-paroi présentent un intérêt en optique et en optoélectronique. Cependant, leur extrême sensibilité au milieu les environnant entrave leur utilisation. La fabrication de matériaux hybrides, préservant leur propriété optique et facilitant leur manipulation est alors primordiale.

La deuxième partie de cette thèse est consacrée à la fonctionnalisation de nanotubes de carbone mono-paroi en vue de leur utilisation en optoélectronique. A cet effet, une synthèse de coquille, composée de polymères amphiphiles, protégeant les nanotubes de carbone de leur environnement et facilitant leur solubilité en milieu aqueux, sera réalisée.

Title : Functionalization of carbon nanotubes by non covalent approach for electrocatalysis and optoelectronic

Keywords : Carbon nanotubes, macrocycle MN₄, ORR, polymerization

Abstract : The production of hybrid materials, combining the properties of their different building blocks without altering them, is a central issue of nanoscience. Among the different classes of nanomaterials being considered for this purpose, carbon nanotubes are an outstanding class of materials due to their optical, conductivity and their functionalization properties, that can be used for various applications in catalysis, electronics and optoelectronics.

In the first part of this thesis, supramolecular hybrid structures based on multi-walled carbon nanotubes and macrocycles (porphyrins, phthalocyanine or corrole) containing cobalt and/or iron ions have been performed and tested as catalysts for oxygen reduction reaction (ORR). The non-covalent functionalization methods (based on either Hay-coupling or click chemistry) preserve the electronic

properties of the nanotubes and enhances the stability of the resulting hybrids.

Thanks to their emission properties in the near infrared region, single-walled carbon nanotubes are of peculiar interest in optoelectronics. However, their extreme sensitivity to the surrounding environment hinders their application. The production of hybrid materials that preserve their optical properties and facilitate their handling is therefore a key challenge.

The second part of this PhD is dedicated to the functionalization of single-walled carbon nanotubes for optoelectronics. To this end, it is necessary to carry the synthesis of a core-shell structures, composed of amphiphilic copolymers protecting the carbon nanotubes from their environment and facilitating their solubility in aqueous medium.