HAL open science

Curvature induced charge separation in aluminosilicate nanotubes

Marie-Claire Pignié

To cite this version:

Marie-Claire Pignié. Curvature induced charge separation in aluminosilicate nanotubes. Material chemistry. Université Paris-Saclay, FRA., 2022. English. NNT : . tel-03603049v1

HAL Id: tel-03603049

https://theses.hal.science/tel-03603049v1

Submitted on 1 Feb 2022 (v1), last revised 9 Mar 2022 (v2)

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.

université PARIS-SACLAY

Séparation de charges induite par la courbure dans des nanotubes d'aluminosilicate

Curvature induced charge separation in aluminosilicate nanotubes

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571 : Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentations et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **UMR 3685**, sous la direction d'**Antoine THILL**, Directeur de recherche CEA, la co-direction de **Sophie LE CAER**, Directrice de recherche CNRS

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 18 janvier 2022, par

Marie-Claire PIGNIE

Composition du Jury

Isabelle LAMPRE Professeure des Universités, Université Paris-Saclay (UMR 8000)	Présidente
François Rochet Professeur des Universités, Sorbonne Université (UMR 7614)	Rapporteur
Magaly TRIBET Chercheur CEA, HDR, CEA Marcoule	Rapportrice
Sophie CASSAIGNON Professeure des Universités, Sorbonne Université (UMR 7574)	Examinatrice
Antoine THILL Directeur de recherche CEA, CEA Saclay (UMR 3685)	Directeur de thèse
Sophie LE CAER Directrice de recherche CNRS, CEA Saclay (UMR 3685)	Co-directrice de thèse

THESE DE DOCTORAT

NNT : 2022UPASF004

En mémoire de ma mère,
Elisabeth Pignié,

Qui nous a montré ce qu'était
la détermination par sa douceur
et le courage dans son sourire

Remerciements

** Préparez-vous à l'anaphore de remerciements que vous vous apprêtez à lire.**

Merci à Magaly Tribet et François Rochet d'avoir accepté de rapporter ma thèse ainsi que Sophie Cassaignon et Isabelle Lampre de faire partie de mon jury de thèse. Merci pour les échanges que nous avons partagé durant la soutenance. Je remercie en particulier Sophie Cassaignon d'avoir aussi fait partie de mon comité de suivi de thèse. Par ailleurs, je remercie l'école doctorale 2MIB pour la bourse MESRI qui a financé le projet de thèse.

Merci à mes directeurs de thèse, Antoine et Sophie. Vous avez été disponibles tout au long de ces trois ans, et en particulier pour vos corrections lors de la rédaction. Merci à Antoine pour la passion que tu portes aux imogolites et pour tes idées. Tu incarnes ce que disait Linus Pauling : « Le meilleur moyen d'avoir une bonne idée est d'en avoir beaucoup ». Merci à Sophie pour ta manière d'aborder tous les problèmes avec calme et recul. C'est une faculté apaisante pour les doctorants sous ta direction.

Merci à Jocelyne Leroy pour les mesures d'XPS, à Thibault Charpentier et Mélanie Moskura pour les mesures RMN et à Delphine Durand et Vincent Dauvois de m'avoir montré comment utiliser le spectromètre R30. Merci aux scientifiques de la ligne de lumière PLEIADES, en particulier Christophe Nicolas et Aleksandar Milosavljevic, et à Olivier Sublemontier du LEDNA, pour votre disponibilité lors du run synchrotron. Merci à Ludovic Tortech d'avoir démystifié l'AFM et d'avoir été disponible pour m'aider. Merci à Mehran Mostafavi, Sergei Denisov et Slava pour votre accueil sur la plateforme ELYSE. Merci à Christine Mousty pour ses conseils en électrochimie ; à Cédric Carteret pour les mesures d'isothermes d'adsorption ; à Jean-Blaise Brubach et Pascale Roy pour leur accompagnement sur la ligne AILES.

Merci à Jean-Philippe et Sandrine d'avoir répondu présent pour dompter le LINAC. Cet appareil s'est montré plein de ressources pour toujours proposer un nouveau problème ! Je remercie aussi Sabyasachi pour sa présence durant le run synchrotron et d'avoir toujours eu un mot encourageant lors de nos discussions.

Merci aux doctorants du bâtiment 546 : Gaël, Antonin, Paul, Marion S., Yanis, Thibault, Florent. Et merci aux permanents du LIONS, en particulier Jean-Philippe, Serge, Valérie, Olivier, Fabienne, Corinne et David. Vos sourire et vos discussions lors du traditionnel café du matin ont été une motivation pour bien commencer la journée ! Merci à tous les pâtissiers du LIONS, nous sommes chanceux de vous avoir si nombreux au sein de l'équipe. Je remercie aussi Serge pour ses conseils, son écoute et pour les madeleines de 18h (indispensables au bon fonctionnement du thésard) !

Merci à l'Imogoteam : Tobias, Estelle, Fadwa et Dora. Merci à Pierre, aka Senpai, d'avoir pris le temps de m'écouter, de me donner des conseils et d'avoir répondu à la moindre question en lien avec les imogolites.

Merci à Marine de nous avoir montré le chemin d'une rédaction sereine et de nous avoir présenté les licornes. Merci aux licornes atomiques et à leurs coachs. Venir vous rejoindre au foot le mardi soir a été ma récréation de la semaine !

Merci à mes co-thésards, Clémentine, Lucie et Maxime, on s'est soutenu au quotidien et ça faisait un bien fou ! Un remerciement tout particulier aux membres des Triplettes de m'avoir écoutée et soutenue.

Merci à la team PPP, ce mantra a rythmé ma vie au labo vers plus de positivité. Merci à Elodie, notre Happiness Manager. Ton rire infectieux est une bouffée de joie à qui peut l'entendre et heureusement, tu as une voix qui porte ! Tes gâteaux, Marion C., ont aussi été une source de douceur ! Merci d'avoir égaillé mes papilles et pour ton investissement lors de la préparation des cadeaux de thèse.

Merci à mon frère, ma sœur et mon père pour votre soutien. Merci à Mawelle d'avoir toujours eu le mot juste pour me remonter à bloc. Merci à mon père de m'avoir toujours encouragé à aller plus loin durant mes études et d'avoir essayé de trouver des applications pour les imogolites à en faire pâlir Antoine ! Merci à BM d'avoir été mon coach « marathon de rédaction », pour ton écoute attentive et pour ton soutien indéfectible.

Enfin merci à ma mère dont le souvenir m'inspiré à mener ce projet. Penser à elle m'a porté tous les jours depuis son envol.

A tous ceux que j'ai cité et à ceux que j'ai malheureusement oublié ici, j'ai pensé à vous en entendant cette phrase du Docteur :

"There are a lot of things you need to get across the universe : a warp drive, a wormhole refractor… You know the thing you need most of all?

You need a hand to hold."

Le 11ème Docteur, Doctor Who

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE..... 15

1. ETAT DE L'ART..... 17

1.1. COURBURE ET POLARISATION..... 20

1.1.1. ORIGINE DE LA COURBURE SPONTANEE DE CERTAINS MATERIAUX BIDIMENSIONNELS..... 20

1.1.2. COURBURE ET POLARISATION..... 22

1.1.3. INTERET DES STRUCTURES NANOTUBULAIRES POUR LA PHOTOCATALYSE..... 24

1.2. L'IMOGOLITE, UN NANOTUBE INORGANIQUE..... 27

1.2.1. LES NANOTUBES INORGANIQUES..... 27

1.2.2. DESCRIPTION DE L'IMOGOLITE NATURELLE..... 28

1.2.3. MODIFICATION DES IMOGOLITES..... 33

1.2.3.1. SUBSTITUTIONS ISOMORPHIQUES..... 33

1.2.3.2. VERS DES IMOGOLITES HYBRIDES..... 35

1.2.4. LA POLARISATION DE LA PAROI DES IMOGOLITES..... 38

1.3. SYNTHESES ET STRUCTURES DES IMOGOLITES ETUDIEES..... 42

1.3.1. SYNTHESE D'IMO-OH..... 42

1.3.2. SYNTHESE D'IMO-CH_3..... 42

1.3.3. DEFAUTS ET IMPURETES DES IMOGOLITES..... 43

1.3.3.1. IMPURETES DANS LES SUSPENSIONS D'IMOGOLITES..... 43

1.3.3.2. DEFAUTS DES NANOTUBES D'IMOGOLITES..... 43

1.4. ADSORPTION ET ENCAPSULATION DANS LES IMOGOLITES..... 46

1.4.1. L'EAU..... 46

1.4.2. LES PETITES MOLECULES ORGANIQUES..... 47

1.5. APPLICATIONS DES IMOGOLITES..... 50

1.5.1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES IMO-OH PAR EASTMAN KODAK..... 50

1.5.1.1. REVETEMENT ANTISTATIQUE..... 50

1.5.1.2. DEPOLLUTION D'EAU RICHE EN ARGENT 50
1.5.2. CATALYSE 51
1.5.2.1. ACTIVITE CATALYTIQUE DES IMOGOLITES ASSOCIEES A DES METAUX 51
1.5.2.2. ACTIVITE CATALYTIQUE DES IMOGOLITES PURES 52
1.6. METHODOLOGIE DE L'ETUDE DE L'EFFET DE LA COURBURE DES IMOGOLITES 54
1.7. BIBLIOGRAPHIE 55
2. MATERIELS & METHODES 67
2.1. SYNTHESE DES IMOGOLITES 70
2.1.1. PROTOCOLE DE SYNTHESE DES IMOGOLITES IMO-OH 70
2.1.2. PROTOCOLE DE SYNTHESE DES IMOGOLITES METHYLEES IMO-CH_3 71
2.1.3. PURIFICATION DE LA SUSPENSION D'IMOGOLITE 71
2.1.4. OBTENTION DE POUDRES D'IMOGOLITE 74
2.1.5. OBTENTION DE FILMS AUTOPORTES D'IMOGOLITES 75
2.2. METHODES DE CARACTERISATION DES IMOGOLITES 77
2.2.1. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FT-IR) 77
2.2.2. DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES (SAXS) 79
2.2.2.1. PRINCIPE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES (SAXS) ET METHODE EXPERIMENTALE 79
2.2.2.2. APPLICATION DE LA DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES AUX IMOGOLITES 81
2.2.3. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) DU SOLIDE 83
2.2.3.1. PRINCIPE DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) ET METHODE EXPERIMENTALE 83
2.2.3.2. LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE APPLIQUEE AUX IMOGOLITES 84
2.2.4. MESURE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION 86
2.2.5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE 86
2.2.6. QUANTIFICATION DES MOLECULES ENCAPSULEES PAR PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF 88
2.2.6.1. SPECTROMETRIE DE MASSE DE PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF (ICP-MS) POUR LA QUANTIFICATION DE L'EOSINE Y 88
2.2.6.2. SPECTROSCOPIE D'EMISSION ATOMIQUE DE PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF POUR LA QUANTIFICATION DE FERROCENE 89
2.3. LA SPECTROSCOPIE DE REFLEXION DIFFUSE 91
2.3.1. ENERGIE DE BANDE INTERDITE ET TRANSITIONS ELECTRONIQUES 91
2.3.2. PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE DE REFLEXION DIFFUSE 92
2.3.3. MONTAGE EXPERIMENTAL DE MESURES DE REFLEXION DIFFUSE 93

2.4. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS)..... 95
2.4.1. PRINCIPE DE L'XPS..... 95
2.4.2. XPS DE SURFACE..... 98
2.4.3. XPS SUR AEROSOLS D'ECHANTILLON..... 99
2.5. MICROSCOPIE A SONDE DE KELVIN (KPFM)..... 104
2.5.1. PRINCIPE DE LA KPFM..... 104
2.5.2. METHODE DE MESURE ET MATERIAUX SUPPORTS..... 106
2.5.3. CALIBRATION POUR L'EXTRACTION DU TRAVAIL DE SORTIE..... 107
2.6. METHODES D'IRRADIATION..... 109
2.6.1 PLATEFORME ELYSE – ACCELERATEUR D'ELECTRONS PICOSECONDE POUR LA RADIOLYSE PULSEE..... 109
2.6.2. ALIENOR - ACCELERATEUR LINEAIRE D'ELECTRONS (LINEAR ACCELERATOR LINAC)..... 111
2.6.3. CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS D'IMOGOLITE A IRRADIER..... 113
2.6.3.1. METHODE D'EQUILIBRATION AUX DIFFERENTES HUMIDITES RELATIVES..... 113
2.6.3.2. CONDITIONNEMENT DES FILMS D'IMOGOLITE IRRADIES SUR LA PLATEFORME ELYSE.. 114
2.6.3.3. PREPARATION DES AMPOULES A IRRADIER POUR L'ETUDE DES POUDRES D'IMOGOLITE..... 114
2.7. QUANTIFICATION DES GAZ PRODUITS PAR RADIOLYSE..... 115
2.7.1. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE..... 115
2.7.2. SPECTROMETRIE DE MASSE POUR L'IDENTIFICATION ET LA QUANTIFICATION DES GAZ DE RADIOLYSE..... 118
2.7.2.1. SPECTROMETRE DE MASSE « R30 » AU LRMO..... 118
2.7.2.2. METHODE DE MESURE..... 120
2.8. VOLTAMETRIE CYCLIQUE..... 121
2.9. BIBLIOGRAPHIE..... 123
3. ETUDE DE LA POLARISATION DE LA PAROI ET DU DIAGRAMME DE BANDES..... 129
3.1. MESURE DE L'ENERGIE DE BANDE INTERDITE..... 132
3.1.1 METHODES UTILISANT LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE..... 132
3.1.2. ENERGIES DE BANDE INTERDITE PREDITES DANS LA LITTERATURE GRACE AUX CALCULS DFT..... 133
3.1.3. ENERGIES DE BANDE INTERDITE DES IMOGOLITES MESUREES PAR SPECTROSCOPIE DE REFLEXION DIFFUSE..... 134
3.2. LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS) APPLIQUEE AUX IMOGOLITES..... 138
3.2.1. COMPARAISON DES METHODES D'XPS UTILISEES DANS L'ETUDE DES IMOGOLITES..... 138
3.2.2. MESURES XPS DANS LE CAS DE L'EOSINE Y ENCAPSULEE DANS IMO-CH_3..... 139
3.2.2.1. QUANTIFICATION DE L'EOSINE Y ENCAPSULEE DANS LA CAVITE D'IMO-CH_3..... 140

3.2.2.2. ETUDE DU NIVEAU Br 3d DE L'EOSINE Y PAR XPS SUR DES AEROSOLS..... 141
3.2.3 ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT DE L'OXYGENE DANS LES IMOGOLITES..... 143
3.3. TRAVAIL DE SORTIE DES IMOGOLITES..... 145
3.3.1. DETERMINATION DU TRAVAIL DE SORTIE DE L'ELECTRON DES IMOGOLITES A L'AIDE DE L'XPS..... 145
3.3.2. DETERMINATION DU TRAVAIL DE SORTIE DE L'ELECTRON DES IMOGOLITES A L'AIDE DE LA METHODE KPFM..... 147
3.3.2.1. MESURE DU TRAVAIL DE SORTIE DES ELECTRONS D'IMO-OH..... 147
3.3.2.2. MESURE DU TRAVAIL DE SORTIE DES ELECTRONS D'IMO-CH_3..... 150
3.4. MESURE DE L'ENERGIE DU HAUT DE LA BANDE DE VALENCE..... 154
3.4.1. METHODE D'XPS SUR LES AEROSOLS..... 154
3.4.2. METHODE D'XPS SUR LES ECHANTILLONS DEPOSES..... 156
3.5. DIAGRAMME DE BANDES DES IMOGOLITES..... 158
3.5.1. CONSTRUCTION DU DIAGRAMME DE BANDES DES IMOGOLITES..... 158
3.5.2. COMPARAISON DE LA STRUCTURE DE BANDES DES IMOGOLITES AVEC CELLE DE MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS..... 160
3.6. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA POLARISATION A TRAVERS LA PAROI DES IMOGOLITES 163
3.6.1. ETAT DES CONNAISSANCES DE LA POLARISATION A TRAVERS LA PAROI DES IMOGOLITES..... 163
3.6.2. DETERMINATION QUANTITATIVE DE LA POLARISATION A TRAVERS LA PAROI DES IMOGOLITES..... 164
3.6.2.1. PRESENTATION DES ARGILES UTILISEES COMME COMPARAISON POUR LA DETERMINATION QUANTITATIVE DE LA POLARISATION..... 164
3.6.2.2. COMPARAISON DES ENERGIES DE LIAISON Al 2p ET Si 2p POUR LES IMOGOLITES ET UN PANEL D'ARGILES..... 167
3.6.3. ESTIMATION DE LA DENSITE DE CHARGE SURFACIQUE A L'AIDE DU MODELE DU CONDENSATEUR CYLINDRIQUE..... 171
3.7. CONCLUSION..... 173
3.8. BIBLIOGRAPHIE..... 175
4. RADIOLYSE DE L'EAU CONFINEE DANS LES IMOGOLITES..... 183
4.1. INTERACTION RAYONNEMENT/MATIERE..... 186
4.1.1. RADIOLYSE DE L'EAU EN MILIEU HOMOGENE..... 186
4.1.2. RADIOLYSE DE L'EAU DANS LES MILIEUX POREUX..... 188
4.2. L'EAU DANS LES IMOGOLITES..... 192
4.2.1. ORGANISATION DES NANOTUBES ET POROSITE..... 192
4.2.2. EAU ET IMOGOLITES DANS LE CAS DE FILMS FINS..... 195
4.2.3. EAU ET IMOGOLITES DANS LE CAS DE POUDRES..... 199
4.3. DOSIMETRIE..... 203

4.3.1. DOSIMETRIE UTILISANT LE SUIVI DE L'ELECTRON SOLVATE..... 203
4.3.2. DOSIMETRIE DE FRICKE..... 204
4.4. ETUDE DES DEFAUTS CAUSES PAR L'IRRADIATION PAR RMN DU SOLIDE..... 206
4.4.1. DEFAUTS CAUSES PAR IRRADIATION DANS IMO-OH..... 206
4.4.1.1. CARACTERISATION D'IMO-OH AVANT IRRADIATION..... 206
4.4.1.2. COMPARAISON STRUCTURALE D'IMO-OH AVANT ET APRES IRRADIATION..... 207
4.4.2. DEFAUTS CAUSES PAR L'IRRADIATION DANS IMO-CH_3..... 209
4.4.2.1. CARACTERISATION D'IMO-CH_3 AVANT IRRADIATION..... 209
4.4.2.2. COMPARAISON STRUCTURALE D'IMO-CH_3 AVANT ET APRES IRRADIATION..... 209
4.5. RADIOLYSE PULSEE POUR ETUDIER LES ESPECES AUX TEMPS COURTS..... 212
4.5.1. IDENTIFICATION DE L'ESPECE FORMEE PAR RADIOLYSE..... 212
4.5.2. SUIVI CINETIQUE DE L'ESPECE FORMEE PAR RADIOLYSE..... 214
4.6. QUANTIFICATION DES GAZ PRODUITS PAR RADIOLYSE..... 216
4.6.1. METHODE DE CALCUL DES RENDEMENTS RADIOLYTIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE..... 216
4.6.2. RENDEMENT RADIOLYTIQUE DU DIHYDROGENE EN FONCTION DE L'HUMIDITE RELATIVE..... 217
4.6.3. RENDEMENT RADIOLYTIQUE DE PRODUCTION DU METHANE EN FONCTION DE L'HUMIDITE RELATIVE..... 221
4.6.4. RENDEMENT RADIOLYTIQUE DES GAZ CARBONES HORS METHANE..... 222
4.7. MECANISMES REACTIONNELS LORS DE L'IRRADIATION DES IMOGOLITES..... 224
4.7.1. DETERMINATION DU RENDEMENT RADIOLYTIQUE DE L'ELECTRON SOLVATE..... 224
4.7.2. MECANISMES DE RADIOLYSE SUR LA SURFACE EXTERNE DES IMOGOLITES..... 226
4.7.2.1. MECANISMES DE RADIOLYSE SUR LA SURFACE EXTERNE D'IMO-OH..... 226
4.7.2.2. MECANISMES DE RADIOLYSE SUR LA SURFACE EXTERNE D'IMO-CH_3..... 228
4.7.3. MECANISMES DE RADIOLYSE SUR LA SURFACE INTERNE DES IMOGOLITES..... 228
4.7.3.1. MECANISMES DE RADIOLYSE SUR LA SURFACE INTERNE D'IMO-OH..... 228
4.7.3.2. MECANISMES DE RADIOLYSE SUR LA SURFACE INTERNE D'IMO-CH_3..... 229
4.7.4. DIFFUSION DES PRODUITS DE LA RADIOLYSE ET HUMIDITE RELATIVE..... 231
4.7.5. DISCUSSION DES MECANISMES DE RADIOLYSE DANS LES IMOGOLITES..... 231
4.8. CONCLUSION..... 234
4.9. BIBLIOGRAPHIE..... 235

5. ETUDE DE L'EFFET DE L'ENCAPSULATION DE PETITES MOLECULES SUR LEURS PROPRIETES D'OXYDO-REDUCTION : CAS DU FERROCENE..... 241
5.1 QUANTIFICATION DE L'ENCAPSULATION ET DE LA CINETIQUE D'ENCAPSULATION DU FERROCENE DANS IMO-CH_3..... 243
5.1.1. METHODE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS D'IMO-CH_3 ET DE FERROCENE..... 243

5.1.2. CINETIQUE DE L'ADSORPTION DU FERROCENE DANS IMO-CH_3..... 244

5.1.3. QUANTIFICATION PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION ATOMIQUE DE PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF (ICP-AES) DU FERROCENE DANS IMO-CH_3..... 248

5.1.4. QUANTIFICATION PAR DIFFUSION DES RAYONS AUX PETITS ANGLES (SAXS) DU FERROCENE DANS IMO-CH_3..... 251

5.2. EFFET DE L'ENCAPSULATION DU FERROCENE SUR SES PROPRIETES D'OXYDO-REDUCTION..... 254

5.2.1. OBSERVATION DE L'ACTIVITE D'OXYDO-REDUCTION DU FERROCENE ENCAPSULE DANS IMO-CH_3..... 254

5.2.2. REVERSIBILITE ET STABILITE DES PROCESSUS D'OXYDO-REDUCTION DU FERROCENE ENCAPSULE..... 257

5.2.3. DIFFUSION DES ESPECES ACTIVES APRES ENCAPSULATION..... 259

5.3. CONCLUSION..... 262

5.4. BIBLIOGRAPHIE..... 264

CONCLUSION & PERSPECTIVES..... 265

ANNEXES..... 273

PUBLICATIONS & CONGRES..... 289

RESUMES..... 291

Introduction générale

La crise climatique et la question de l'énergie sont très liées. La COP26, qui vient d'avoir lieu à Glasgow, entérine pour la première fois dans les textes officiels la nécessité de sortir rapidement des énergies fossiles. Ainsi, le développement de technologies durables pour la production d'énergie, la dépollution et le recyclage apparaît plus que jamais essentiel. L'exploitation de l'énergie solaire, qui est une ressource sous-exploitée et inépuisable à l'échelle de l'humanité, mobilise particulièrement la communauté scientifique. Deux stratégies complémentaires sont mises en place pour adresser ce défi : l'optimisation des solutions existantes et l'étude de nouveaux dispositifs. Mais dans ces deux démarches, le poids des questions relatives à l'impact environnemental, à l'empreinte carbone ou à la durabilité des solutions techniques proposées prend de l'ampleur par rapport à l'efficacité brute des solutions envisagées et ouvre la voie à des solutions alternatives originales.

Ce travail de thèse propose une étude exploratoire de l'imogolite pour une application dans le domaine de la photocatalyse. En effet, deux découvertes récentes concernant ce matériau ont ouvert la voie vers son utilisation dans ce domaine. Tout d'abord, des études basées sur des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité prédisent que l'imogolite possède un champ électrique permanent traversant sa paroi qui pourrait aider à la séparation de charges photo-générées. D'autre part, l'équipe de Barbara Bonelli à Turin a découvert une voie de synthèse permettant de produire une imogolite hybride ayant une cavité interne accessible à de petites molécules. La combinaison de ces deux découvertes fait de l'imogolite un potentiel nano-réacteur pour des réactions de photocatalyse.

L'imogolite présente également de nombreux atouts. Ce matériau est une argile qui se forme naturellement par altération des roches volcaniques et qui se présente sous la forme de nanotubes creux. Elle est composée d'aluminium, de silicium et d'oxygène qui sont les éléments les plus abondants dans la croûte terrestre, représentant des sources d'éléments renouvelables grâce à l'activité volcanique. Sa synthèse est peu chère, industrialisable et possible selon les principes de la

chimie douce. Les études préliminaires quant à ses effets sur la santé la définissent comme peu cytotoxique et peu génotoxique. De plus, son existence dans des sols fertiles présage d'un faible impact environnemental. Sa géométrie nanotubulaire lui permet de présenter une surface spécifique importante, lui conférant a priori une grande réactivité. Sa forme cylindrique lui confère également deux surfaces distinctes qui peuvent être le siège de réactions d'oxydo-réduction différentiées liées à la séparation des charges. Cette géométrie associe donc à la séparation des charges une séparation des produits de réaction. Malgré tous ces avantages, à notre connaissance, aucune étude expérimentale n'a encore quantifié la capacité de ce matériau à séparer les porteurs de charges. Seule des études qualitatives ont permis de démontrer l'existence de cette polarisation de paroi.

Les objectifs de ce travail de thèse consistent donc à expérimentalement: *i)* observer et quantifier la différence de potentiel à travers la paroi de l'imogolite, *ii)* étudier le devenir des porteurs de charges séparés selon le champ électrique, *iii)* comprendre les possibles effets de la polarisation sur les molécules pouvant s'adsorber aux surfaces du nanotube et *iv)* caractériser sa structure de bandes.

Pour ce faire, le premier chapitre portera sur un état de l'art suivi d'une explication des matériels et méthodes utilisés au cours de cette étude. Dans le troisième chapitre, seront proposées une quantification de la différence de potentiel à travers la paroi ainsi qu'une construction du diagramme de bandes grâce à des méthodes spectroscopiques. Le devenir des porteurs de charges et la réactivité résultante de l'imogolite seront étudiés par radiolyse dans le quatrième chapitre. Enfin, une étude préliminaire de l'effet de l'encapsulation sur les propriétés d'oxydo-réduction d'une molécule piégée dans l'imogolite hybride, le ferrocène, constituera le cinquième chapitre.

Chapitre 1
Etat de l'art

Nous commencerons par expliquer l'origine de la courbure observée pour certains matériaux bidimensionnels. Nous verrons ensuite l'impact de la courbure sur la polarisation du matériau. Puis, nous discuterons de l'intérêt de la porosité pour les matériaux photocatalytiques. L'imogolite est un nanominéral argileux qui présente une forte courbure et une forme tubulaire nanoporeuse. Nous l'utiliserons comme système modèle pour étudier expérimentalement la polarisation induite par la courbure. Nous introduirons l'imogolite ainsi que les modifications possibles de ce matériau par substitution isomorphique et par fonctionnalisation. Nous décrirons par ailleurs certaines de ses propriétés comme son comportement au contact avec de l'eau ou de petites molécules organiques. Nous discuterons ensuite de certaines applications connues des imogolites, notamment l'utilisation de ce matériau par l'entreprise Kodak Eastman et dans le domaine de la catalyse. Enfin, nous expliquerons la démarche utilisée au cours de ce travail pour étudier l'effet de la courbure des imogolites sur leur pouvoir de séparation de charges.

1.1. COURBURE ET POLARISATION 20

1.1.1. ORIGINE DE LA COURBURE SPONTANEE DE CERTAINS MATERIAUX BIDIMENSIONNELS 20

1.1.2. COURBURE ET POLARISATION 22

1.1.3. INTERET DES STRUCTURES NANOTUBULAIRES POUR LA PHOTOCATALYSE 24

1.2. L'IMOGOLITE, UN NANOTUBE INORGANIQUE 27

1.2.1. LES NANOTUBES INORGANIQUES 27

1.2.2. DESCRIPTION DE L'IMOGOLITE NATURELLE 28

1.2.3. MODIFICATION DES IMOGOLITES 33

1.2.3.1. SUBSTITUTIONS ISOMORPHIQUES 33

1.2.3.2. VERS DES IMOGOLITES HYBRIDES 35

1.2.4. LA POLARISATION DE LA PAROI DES IMOGOLITES 38

1.3. SYNTHESES ET STRUCTURES DES IMOGOLITES ETUDIEES 42

1.3.1. SYNTHESE D'IMO-OH 42

1.3.2. SYNTHESE D'IMO-CH_3 42

1.3.3. DEFAUTS ET IMPURETES DES IMOGOLITES 43

1.3.3.1. IMPURETES DANS LES SUSPENSIONS D'IMOGOLITES 43

1.3.3.2. DEFAUTS DES NANOTUBES D'IMOGOLITES 43

1.4. ADSORPTION ET ENCAPSULATION DANS LES IMOGOLITES 46

1.4.1. L'EAU 46

1.4.2. LES PETITES MOLECULES ORGANIQUES 47

1.5. APPLICATIONS DES IMOGOLITES 50

1.5.1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES IMO-OH PAR EASTMAN KODAK 50

1.5.1.1. REVETEMENT ANTISTATIQUE 50

1.5.1.2. DEPOLLUTION D'EAU RICHE EN ARGENT 50

1.5.2. CATALYSE 51

1.5.2.1. ACTIVITE CATALYTIQUE DES IMOGOLITES ASSOCIEES A DES METAUX 51

1.5.2.2. ACTIVITE CATALYTIQUE DES IMOGOLITES PURES 52

1.6. METHODOLOGIE DE L'ETUDE DE L'EFFET DE LA COURBURE DES IMOGOLITES 54

1.7. BIBLIOGRAPHIE 55

1.1. Courbure et polarisation

1.1.1. Origine de la courbure spontanée de certains matériaux bidimensionnels

Lorsqu'un matériau bidimensionnel flexible est soumis à une contrainte dissymétrique de part et d'autre de sa surface, celle-ci se courbe afin de minimiser cette contrainte. Nous pouvons prendre l'exemple d'une pièce de tricot réalisée en points jersey. L'alternance de rangs présentant des mailles de tailles différentes (rang de mailles endroits suivi d'un rang de mailles envers plus longues) mène à l'enroulement de l'ensemble (Figure 1.1). La surface qui subit la plus faible tension interfaciale augmente et celle qui subit la plus forte tension interfaciale est réduite. En fonction de ses propriétés mécaniques, le matériau va plus ou moins résister à cette déformation. La courbure peut aussi induire l'apparition de charges dans le matériau par effet piézoélectrique.

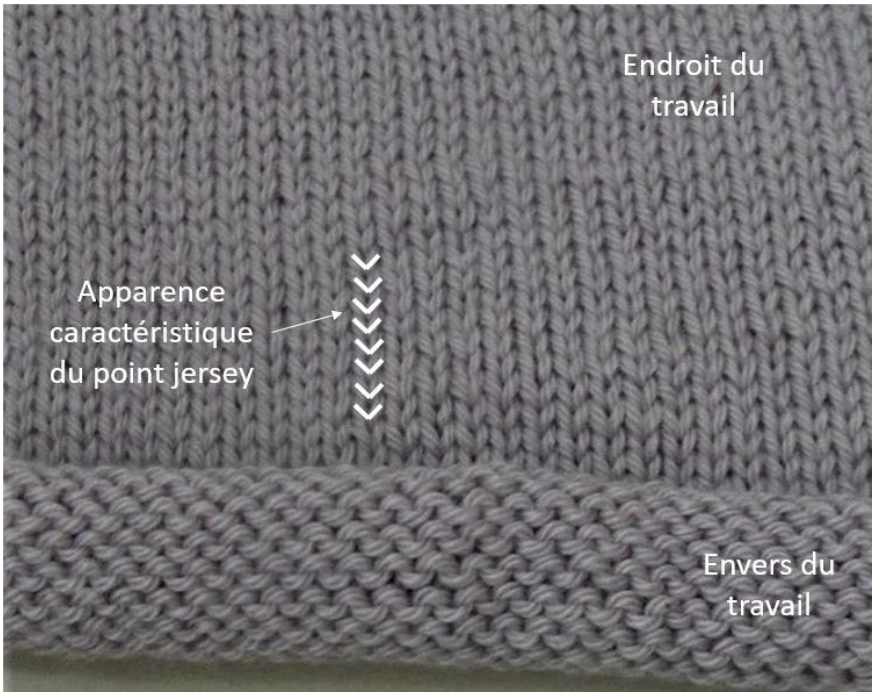

Figure 1.1. Photographie d'un travail tricoté en points jersey avec l'endroit du travail reconnaissable avec la forme V caractéristique de ce point et l'envers du travail visible sur la partie qui s'enroule. Le bord du tricot s'enroule vers l'endroit du travail en raison de l'alternance de rangs de mailles envers et endroit. Ces mailles de tailles différentes entraînent l'apparition d'une contrainte dissymétrique sur le tissu qui s'enroule en conséquence.

Guimaraes *et al.* ont formulé simplement ce phénomène en séparant l'énergie interne d'un matériau bidimensionnel en deux termes qui dépendent du rayon de courbure R.[1,2] Le premier terme correspond à la différence de tension interfaciale entre les faces interne et externe. Le deuxième terme

correspond à l'énergie élastique de courbure.[1,3] Plus tard, Thill *et al.* ont ajouté un terme d'adhésion entre les faces interne et externe afin de pouvoir décrire l'énergie de matériaux possédant plusieurs parois.[3] Ce modèle a été optimisé par la suite dans plusieurs publications de Krasilin *et al*.[4–7]

Dans ce travail, nous n'utiliserons que la description minimum applicable aux nanotubes à simple paroi. Dans ce cas, l'énergie interne du matériau par unité de surface dépend de deux termes, les énergies élastique de courbure et interfaciale. L'énergie élastique de courbure par unité de surface $Yh^3/_{3R^2}$ dépend de l'épaisseur de la couche flexible *2h*, du module de Young du matériau *Y* et du rayon de courbure *R,* comme défini dans l'équation (1.1). L'énergie interfaciale $\Delta\sigma h/_R$ dépend des tensions interfaciales *σ* des surfaces interne et externe. Elle est aussi définie par les surfaces de l'interface interne (de formule : *2π(R-h)l*) et externe (de formule : *2π(R+h)l*) entre le matériau et son environnement, où *l* est la longueur du tube (Figure 1.2.a). En normalisant l'énergie interfaciale par unité de surface moyenne *2πRl*, on aboutit à deux termes définis par les équations (1.2) et (1.3). Δσ correspond à la différence de tensions interfaciales entre les surfaces interne et externe. C'est le moteur de la courbure. Σ est le terme correspondant à la somme des tensions interfaciales interne et externe. C'est la valeur vers laquelle l'énergie interne par unité de surface tend aux grands rayons de courbure. Ce terme n'affecte pas la compétition entre les énergies élastique de courbure et interfaciale.

$$E = \frac{Yh^3}{3R^2} - \frac{\Delta\sigma h}{R} + \Sigma \tag{1.1}$$

$$\Delta\sigma = \sigma_{int} - \sigma_{ext} > 0 \tag{1.2}$$

$$\Sigma = \sigma_{ext} + \sigma_{int} \tag{1.3}$$

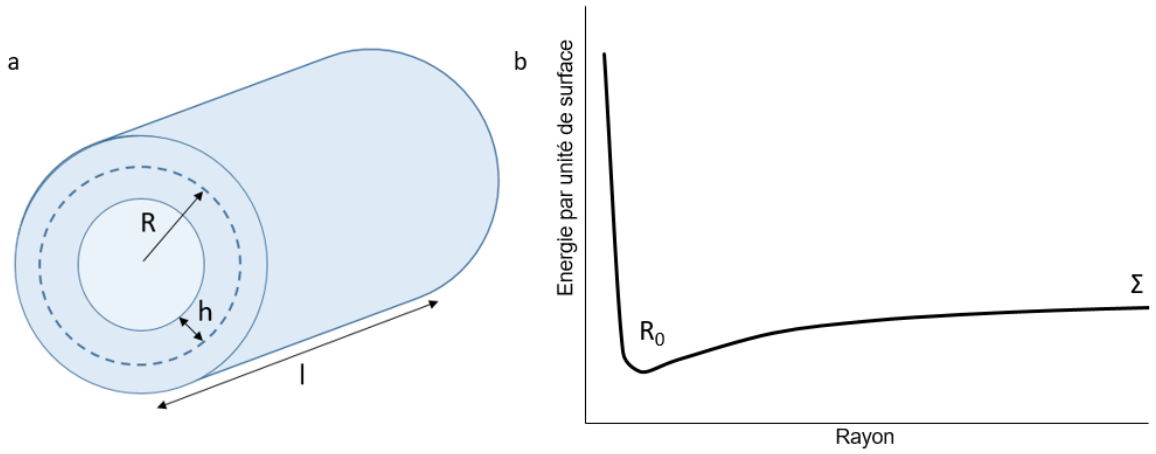

Figure 1.2. a. Schéma d'un nanotube de rayon R, d'épaisseur 2h et de longueur l. b. Allure de l'énergie de déformation par unité de surface E en fonction du rayon interne du nanotube R. La courbe présente un minimum à R_0 et tend vers Σ.

L'équation (1.1) présente un minimum d'énergie R_0 (Figure 1.2.b). Par conséquent, un matériau bidimensionnel flexible soumis à une contrainte interfaciale dissymétrique doit présenter une courbure spontanée bien définie. On peut relier cette courbure spontanée aux paramètres de l'équation (1.1) en calculant la dérivée de cette courbe. On obtient la valeur du rayon de courbure spontanée R_0 égale à $2Yh^2/3\Delta\sigma$ pour laquelle la dérivée de l'équation (1.1) s'annule. Ce phénomène, très général, a été utilisé pour préparer des nanotubes de copolymères, de bicouches de métaux ou de semi-conducteurs.[8–10] Il permet également de bien décrire la courbure spontanée des nanotubes d'imogolite comme nous le verrons dans la partie « 0. 1.2.2. Description de l'imogolite naturelle ».

1.1.2. Courbure et polarisation

Lors de la déformation d'un matériau, le déplacement des charges peut générer l'apparition d'un champ électrique. C'est l'effet piézoélectrique. Cet effet très général dépend de la nature du cristal et du type de déformation. Nous pouvons proposer une vision de chimiste de ce phénomène. En effet, la déformation du matériau va induire une différence de potentiel chimique des électrons. Si une différence de potentiel chimique entre les parties concave et convexe résulte de la courbure, les électrons vont se déplacer afin de minimiser leur potentiel électrochimique.

A l'équilibre, le potentiel électrochimique $\overline{\mu}$ des électrons doit être identique en tout point du matériau. $\overline{\mu}$ est défini par l'équation (1.4), où q est la charge de l'électron $(-e)$.[11] Ainsi, la différence de potentiel chimique des électrons due à la courbure va induire un déplacement des charges et donc générer un champ électrique $\vec{E}$ de différence de potentiel ΔV au sein du matériau qui va s'opposer à ce mouvement jusqu'à atteindre un équilibre avec le potentiel électrochimique $\bar{\mu}$, qui est constant en tout point du matériau (Figure 1.3).

$$\overline{\mu} = \mu + qV \tag{1.4}$$

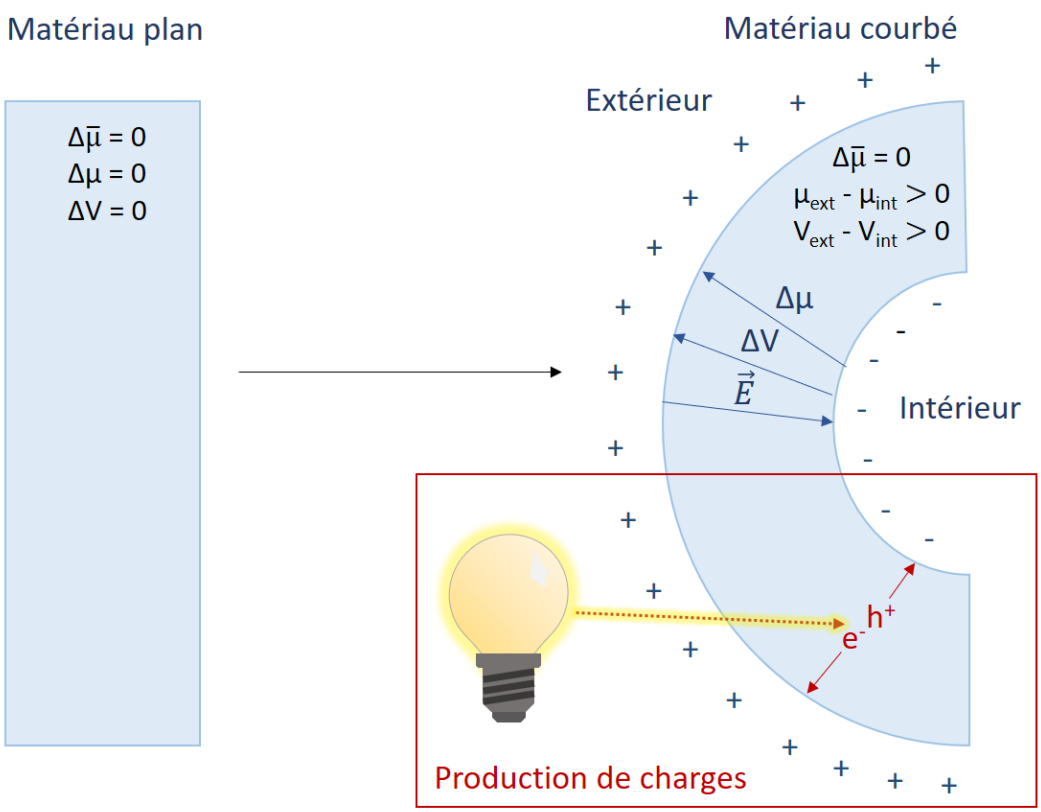

Figure 1.3. Schéma représentant le champ électrique induit par effet piézoélectrique lors de la courbure du matériau. Le schéma illustre également l'effet du champ électrique ainsi généré sur des charges produites par l'absorption d'un photon. La localisation des charges positives à l'extérieur et négatives à l'intérieur est choisie arbitrairement.

Si l'effet piézoélectrique est suffisant, il existe donc un gradient de potentiel électrique *V* dans la paroi du matériau courbé. Un champ électrique $\vec{E}$ est donc dirigé de la région négative vers la zone positive (équation (1.5)) et donne lieu à la force électrique $\vec{F}$ (équation (1.6)), qui induira un mouvement des charges positives et négatives en sens opposé.

$$\vec{E} = -\overrightarrow{grad}V \tag{1.5}$$

$$\vec{F} = q\vec{E} \tag{1.6}$$

Ainsi, dans le cas où le matériau piézoélectrique courbé absorbe un photon entraînant la formation d'un exciton, le champ électrique dirigera l'électron e^- vers la zone positive tandis que le trou h^+ migrera vers la région négative (Figure 1.3). Cette séparation des porteurs de charges laisse entrevoir des applications dans le domaine de la photocatalyse.

1.1.3. Intérêt des structures nanotubulaires pour la photocatalyse

La photocatalyse consiste en l'accélération d'une réaction induite par la lumière en présence d'un catalyseur. Par exemple, la décomposition de l'eau est accélérée en présence d'un semi-conducteur comme TiO_2 sous illumination dans le domaine UV pour produire de l'hydrogène. Lorsque la lumière, qu'elle soit solaire ou artificielle, irradie le matériau, les photons absorbés peuvent former des paires électrons/trous. Si le photon absorbé est suffisamment énergétique, l'électron e^- passe de la bande de valence à la bande de conduction en laissant un trou h^+ dans la bande de valence. La durée de vie des charges ainsi photo-générées est un paramètre critique pour l'efficacité des réactions de photocatalyse. La présence d'un champ électrique lié à la courbure au sein du matériau induit une force statique sur les charges en sens opposé qui permet d'augmenter leur durée de vie en limitant leur recombinaison. Ce champ électrique favorise également leur transport vers les interfaces où se déroulent les réactions chimiques d'intérêt (Figure 1.4).

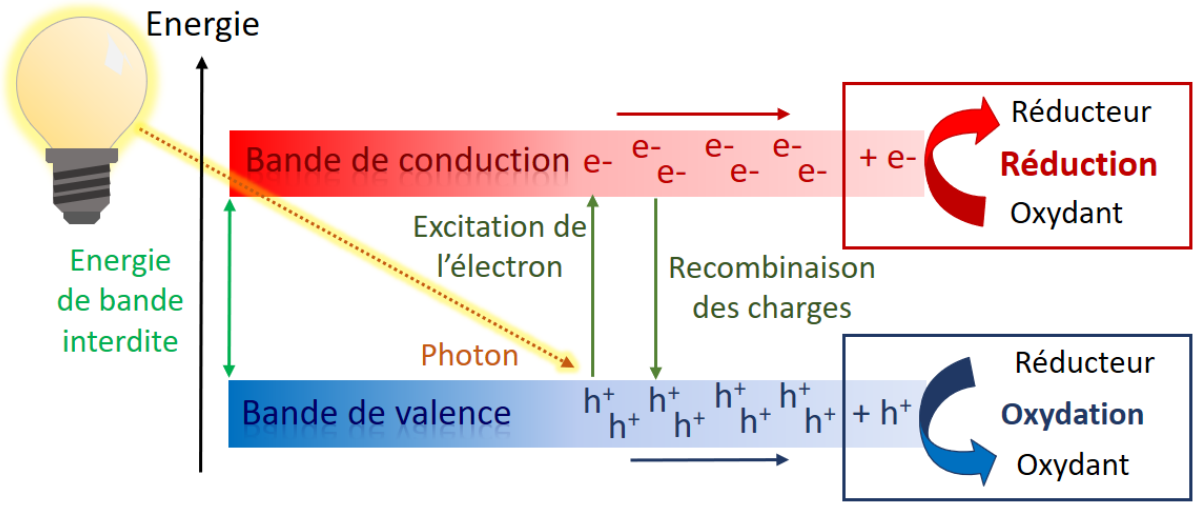

Figure 1.4. Schéma représentant le principe de la photocatalyse avec l'excitation d'un électron e^- et la formation d'un trou h^+ par interaction avec un photon. Si la recombinaison de ces charges n'est pas favorisée, les électrons et les trous sont dirigés vers la surface du matériau pour réagir dans une réaction de réduction pour l'électron et d'oxydation pour le trou.

Dans ce contexte, les structures creuses polarisées présentent un avantage substantiel. En effet, la cavité permet la diffusion de la lumière ce qui améliore son absorption (Figure 1.5). De plus, la diminution des distances de parcours des charges favorise leur séparation. Enfin, la surface spécifique importante des structures creuses, telles que les nanotubes, permet d'obtenir une abondance de sites réactionnels.[12] Notons que l'utilisation de structures creuses pour améliorer les performances

catalytiques est un phénomène utilisé dans la nature pour la photosynthèse, dans le cas des thilakoïdes des chloroplastes présents dans les feuilles.[13,14]

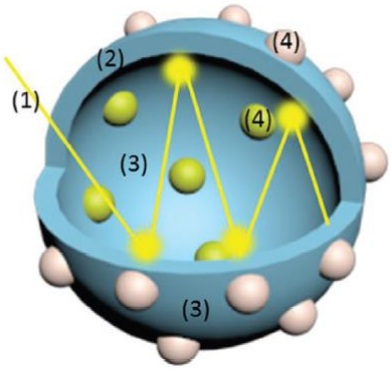

Figure 1.5. Schéma représentant un système photocatalytique creux présentant une diffusion de la lumière (1) pour une meilleure absorption, une faible distance de transfert de charges (2) limitant la recombinaison des charges et des sites catalytiques greffés (4) sur les surfaces interne et externe (3). Schéma extrait de Xiao et al.[12]

Pour étudier expérimentalement la polarisation dans un matériau courbé, nous proposons un système modèle présentant une courbure importante. Il s'agit de nanotubes inorganiques appelés imogolites (Figure 1.6) dont le diamètre interne vaut 1,5 nm et dont le diamètre externe varie de 2,2 à 2,4 nm. L'épaisseur de la paroi (0,6 nm) est alors du même ordre de grandeur que le rayon interne.[15–17] Ce système est sans doute l'un des nanotubes inorganiques présentant la courbure la plus extrême. Des indices expérimentaux et des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettent de soutenir l'existence d'une polarisation à travers la paroi de l'imogolite. Ainsi, l'imogolite est considérée par Poli *et al.* comme un matériau candidat à la photocatalyse grâce à sa structure de bandes calculée.[18] Sa géométrie creuse apporte un argument supplémentaire pour son utilisation dans ce domaine. L'objectif de ce travail de thèse est de caractériser expérimentalement et quantitativement la polarisation à travers la paroi et de mieux comprendre son influence sur la réactivité de ce matériau. Dans la partie suivante, nous décrirons brièvement les différents nanotubes inorganiques. Nous présenterons ensuite les imogolites ainsi que les modifications possibles de ce matériau.

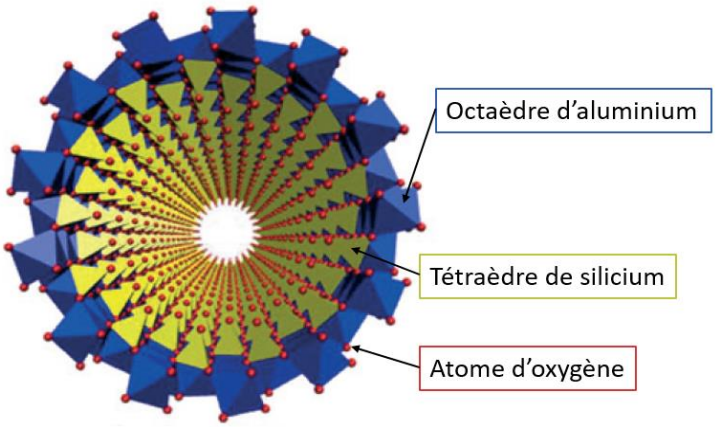

Figure 1.6. Schéma d'un nanotube d'imogolite avec les octaèdres d'aluminium (en bleu), les tétraèdres de silicium (en jaune) et les atomes d'oxygène (en rouge). La paroi est composée d'une couche d'octaèdres d'aluminium présentant des lacunes sur lesquelles s'insèrent des tétraèdres de silicium.

1.2. L'imogolite, un nanotube inorganique

Un matériau est considéré comme *nano* si au moins une de ses dimensions est inférieure à la centaine de nanomètres. Les nanomatériaux suscitent un fort intérêt scientifique car leur taille induit des propriétés originales par rapport à un matériau de même composition de taille macroscopique. Tout d'abord, les nanomatériaux présentent une surface spécifique importante. La surface spécifique est définie comme le rapport entre la surface d'un objet et sa masse ou son volume. De ce fait, les propriétés contrôlées par la surface deviennent prépondérantes par rapport à celles liées au volume. Cet effet a une influence très forte sur la réactivité chimique d'un composé nanométrique. La taille nano peut également induire des effets quantiques ou spécifiquement liés à des effets de confinement. Les phénomènes de luminescence des quantum dots ou les effets plasmoniques des nanoparticules métalliques illustrent ce type de phénomène.[19,20]

Parmi toutes les formes de nanomatériaux, les nanotubes sont particulièrement intéressants car ils présentent une importante surface spécifique mais également deux types de surface (interne et externe) qui peuvent avoir des propriétés différentes. L'intérieur des nanotubes constitue d'autre part un environnement confiné qui peut induire une réactivité spécifique.

Les nanotubes les plus connus et les plus étudiés sont les nanotubes de carbone (NTC). Les NTC sont formés d'un feuillet de graphène enroulé, ce sont alors des nanotubes mono-paroi ; ou de plusieurs feuillets, ce sont des nanotubes multi-parois. Depuis l'article fondateur d'Iijima en 1991,[21] ces matériaux sont étudiés pour optimiser leur synthèse, leur caractérisation et développer de nouvelles applications.[22,23] Si les nanotubes de carbone présentent des propriétés physiques remarquables, leur synthèse requiert des conditions extrêmes.[21,22,24,25] Il est par ailleurs compliqué de les fonctionnaliser, de les purifier ou de les disperser.[24] Les NTC ne présentent pas de courbure spontanée. Leur courbure est liée à la synthèse et aux catalyseurs utilisés lors de leur formation.

1.2.1. Les nanotubes inorganiques

Le monde des nanotubes ne s'arrête pas au carbone. Il s'étend aussi à la matière inorganique. Les nanotubes inorganiques se séparent en différentes familles avec notamment les chalcogénures de métaux de transition et les oxydes de métaux de transition, de silicium ou de terres rares.[26] Ils peuvent être synthétiques comme le nitrure de bore (BN), le disulfure de tungstène (WS_2) et le disulfure de molybdène (MoS_2) (Figure 1.7). Ces matériaux ont été étudiés pour leurs propriétés optiques intéressantes dans le domaine spectral de l'UV-visible et de l'infrarouge. Ils présentent une électroluminescence importante et sont étudiés pour leurs applications en optoélectronique.[27]

Contrairement aux NTC, certains de ces nanotubes inorganiques sont composés de plusieurs couches. Des effets d'incommensurabilité des sous-réseaux cristallins peuvent induire des contraintes dissymétriques de part et de d'autre de ces matériaux, et donc l'apparition d'une courbure spontanée (« 1.1.1. Origine de la courbure spontanée de certains matériaux bidimensionnels »). Cet excès de tension interfaciale a été décrit par exemple pour les titanates ou les oxydes de vanadium.[28,29]

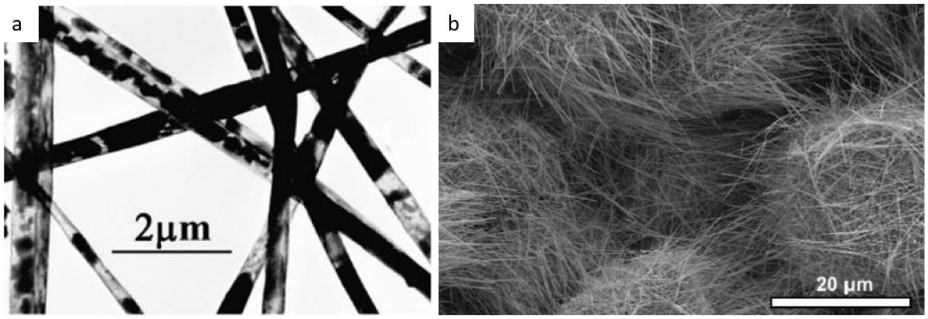

Figure 1.7. Images de microscopie électronique à transmission de nanotubes de MoS_2 avec des nanoparticules de MoS_2 de type fullerène (a), et à balayage de nanotubes de WS_2 (b). L'image (a) est extraite de Remškar et al.[30] L'image (b) est extraite de Serra et al.[27]

Certains de ces nanotubes inorganiques, comme l'imogolite, se forment naturellement. Nous détaillons ses caractéristiques dans la partie suivante.

1.2.2. Description de l'imogolite naturelle

L'imogolite a été découverte dans des sols volcaniques au Japon en 1962 par Yoshinaga et Aomine.[31] Le nom imogolite est donné par les auteurs en raison du nom du sol marron-jaune dont elle est issue, *l'imogo*. L'imogolite est issue de l'altération d'aluminosilicates tridimensionnels, principalement de type feldspath, ou de verres volcaniques. De ce fait, on peut l'assimiler à une argile.

L'imogolite se distingue des allophanes (argile de forme sphéroïdale décrites ci-dessous) par leur morphologie très spécifique. Elle réagit en effet avec le chlorure de sodium pour former des flocules volumineux, décrits comme un « nuage » par Yoshinaga *et al.,* ce qui n'est pas le cas des allophanes qui forment dans les mêmes conditions un précipité (Figure 1.8.a). La microscopie électronique à transmission montre un matériau fibreux. Les auteurs proposent à cette époque un diamètre de 10 à 20 nm qui correspond en fait à un faisceau de plusieurs nanotubes. Les mesures de diffraction des rayons X réalisées sur ces échantillons révèlent que l'imogolite présente une structure plus ordonnée que l'allophane.[31] L'imogolite est reconnue en tant que nouvelle espèce minérale en 1971 par l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles.[32]

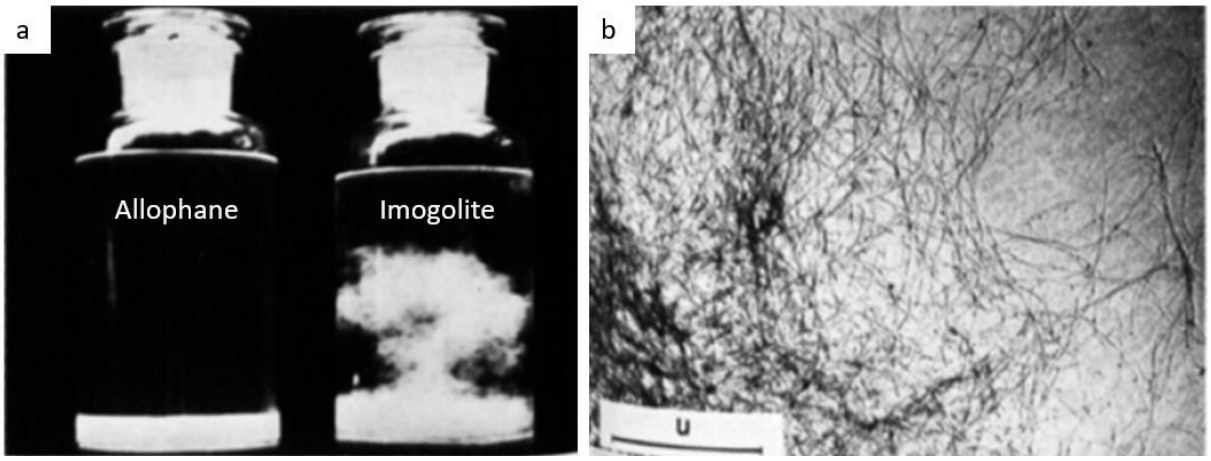

Figure 1.8. a. Photographie d'allophane (à gauche) et d'imogolite (à droite) floculant avec une solution de chlorure de sodium. b. Image de microscopie électronique à transmission de la fraction argileuse comportant l'imogolite. Les échantillons montrés en (a) et (b) proviennent de la région d'Uemura au Japon. Images extraites de Yoshinaga et al.[31]

Elle a depuis été découverte dans différentes régions du globe, au Japon bien sûr, mais aussi en Europe, à la Réunion, en Nouvelle Guinée, en Nouvelle-Zélande, au Chili, aux Etats-Unis et au Canada.[33–40] Elle a par ailleurs été identifiée dans la région de Mawrth Vallis sur la planète Mars. Sa présence (avec celle d'allophanes) est décrite comme un marqueur du changement climatique martien.[41] L'imogolite naturelle dans les sols est généralement associée à d'autres minéraux (gibbsite et allophane notamment) et à de la matière organique. Il est possible de l'extraire sous forme purifiée à partir de sols, mais cela requiert plusieurs étapes complexes.[42] Dès 1977, les travaux de Farmer *et al.* ont montré qu'il était possible d'obtenir par synthèse un matériau très proche de l'imogolite naturelle.[17] Du fait de la complexité des processus de purification du composé naturel, c'est l'imogolite synthétique qui est utilisée dans la majorité des études.

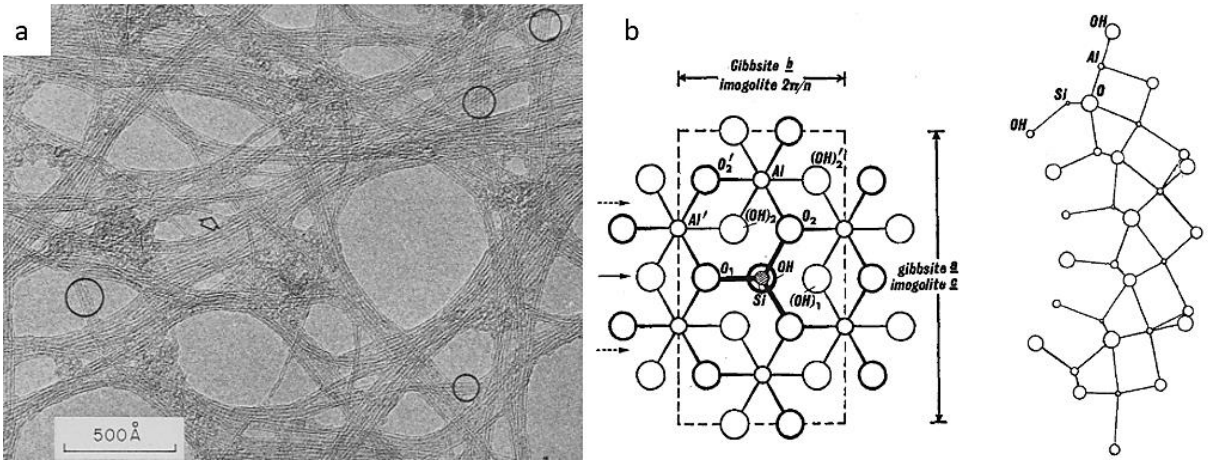

Figure 1.9. a. Image de microscopie électronique à transmission d'un échantillon d'imogolite naturelle. Les cercles entourent des zones où les tubes sont parallèles. La flèche montre un unique tube cassé. Image extraite de Wada et al.[43] b. Structure de l'imogolite naturelle proposée par Cradwick et al. correspondant à un feuillet d'hydroxyde d'aluminium (gibbsite) courbé où des tétraèdres de silicium s'insèrent dans les lacunes.

Les progrès de la microscopie électronique ont permis à Wada *et al.* en 1970 de montrer que l'imogolite est un tube, et non une fibre (Figure 1.9.a). Ils proposent un diamètre interne de 0,7 à 1 nm et un diamètre externe de 1,7 à 2,1 nm.[43] Ces nanotubes sont monodisperses en diamètre et polydisperses en longueur, avec des tailles allant de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres.[43] La structure de l'imogolite naturelle a été proposée en 1972 par Cradwick *et al.*[44] Sa formule brute est définie comme $(OH)_3Al_2O_3SiOH$. Elle consiste en une couche d'hydroxyde d'aluminium de type gibbsite formant trois liaisons covalentes Al-O-Si avec une couche de tétraèdres de silicium. Ces derniers s'insèrent à la verticale des lacunes de la couche d'hydroxyde d'aluminium (Figure 1.9.b). La longueur entre deux atomes d'oxygène adjacents dans le tétraèdre de silicium relaxé est plus courte (0,26 nm) que la distance entre deux oxygènes le long d'une arête de la structure octaédrique de la couche d'hydroxyde d'aluminium plane (0,29 nm) (Figure 1.11.a). Pour former les trois liaisons Al-O-Si entre la couche dioctaédrique et le tétraèdre de silicium, les trois liaisons Si-O du tétraèdre doivent être étirées. Cela revient à imposer une tension interfaciale du côté de la couche octaédrique. Cette dernière étant flexible et soumise à une tension interfaciale dissymétrique, elle va se courber afin de minimiser la contrainte. Ce processus conduit à une courbure spontanée bien définie (Figure 1.10). La flexibilité de la couche dioctaédrique couplée à l'étirement des liaisons Si-O, ne sont pas les seuls facteurs importants qui contrôlent la courbure de l'imogolite. En effet, Demichelis *et al*. et Lee *et al.* ont montré que le réseau de liaisons hydrogène dans la cavité interne du nanotube semble jouer un rôle important dans la courbure.[45,46] Plusieurs auteurs ont également observé que les

interactions électrostatiques ainsi que la nature des contre-ions pouvaient également jouer un rôle dans le contrôle de la courbure.[47,48] L'explication de ce phénomène reste toutefois peu développée.

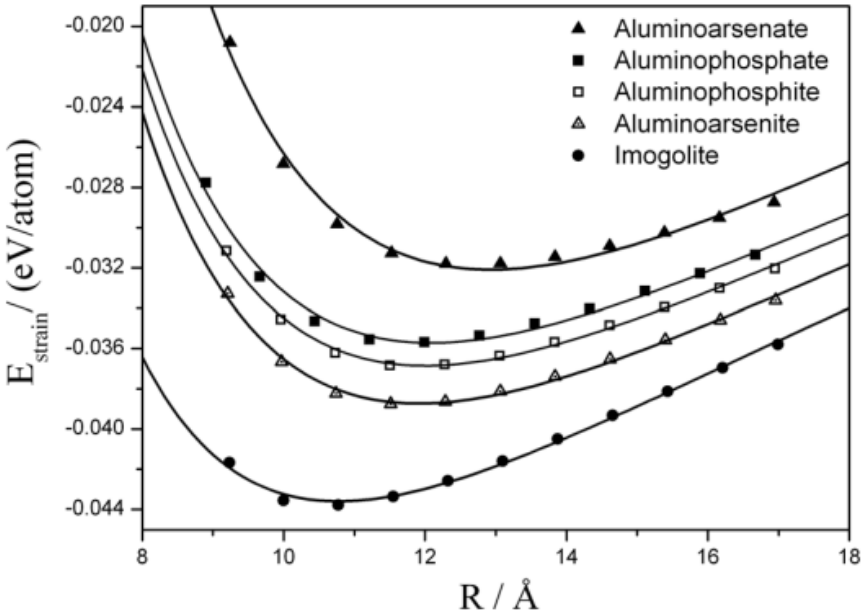

Figure 1.10. Energie de déformation par atome calculée en fonction du rayon interne du nanotube dans le cas de différents matériaux. L'imogolite présente un minimum pour un rayon de 11 Å. Figure extraite de Guimaraes et al.[2]

Les imogolites sont donc des nanotubes simple paroi d'aluminosilicate hydratés dont la face interne est composée de tétraèdres de silicium et la face externe d'octaèdres d'aluminium. Les nanotubes présentent un diamètre interne de 1,5 nm et un diamètre externe de 2,2 - 2,4 nm. Les tubes ont une longueur comprise entre quelques centaines de nanomètres et quelques micromètres.[15–17] L'imogolite est une argile originale car le rapport molaire entre le silicium et l'aluminium n'est pas égal à un comme pour d'autres argiles mais à 0,5. Ce rapport provient du placement des tétraèdres par rapport à la couche d'hydroxydes d'aluminium. Ils ne forment pas de couche polymérisée mais sont isolés les uns des autres. Ils tapissent ainsi la surface interne de groupements silanols. Les surfaces interne et externe sont donc recouvertes de fonctions hydroxyles : elles sont hydrophiles. La structure locale de ce matériau est représentée en Figure 1.11.a. Cette structure est identifiée en résonance magnétique nucléaire du solide de ^{29}Si par un pic fin et unique dont le déplacement chimique est de -78 ppm.[49]

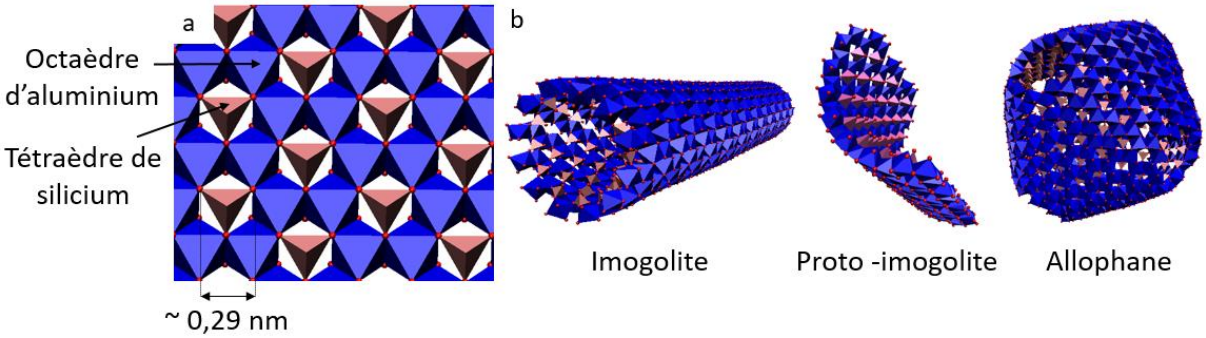

Figure 1.11. a. Structure locale de l'imogolite. b. Illustrations des espèces présentant la structure locale de l'imogolite, dont la proto-imogolite et l'allophane. Images extraites et adaptées de Picot et al.[50] et Thill et al.[51]

Deux espèces peuvent présenter cette structure locale en plus de l'imogolite : un précurseur des nanotubes appelé proto-imogolite et l'allophane (Figure 1.11.b).[50] La proto-imogolite est un composé intermédiaire formé pendant la synthèse d'imogolite.[52] L'allophane est un matériau généralement associé à l'imogolite dans les sols.[31] La séparation de l'imogolite tubulaire d'une part, et des proto-imogolites et de l'allophane d'autre part, peut s'avérer complexe. De plus, il n'existe pas de gisement d'imogolite permettant une extraction en grandes quantités. Pour approfondir l'étude de cette argile, la synthèse est donc nécessaire. Le premier protocole permettant sa production est décrit par Farmer *et al.* en 1977.[17] Elle consiste en la co-précipitation de silicium et d'aluminium en solution aqueuse. Dans la suite de ce travail, l'imogolite synthétique analogue à l'espèce naturelle sera appelée *IMO-OH*.

L'allophane est composé de particules sphéroïdales creuses présentant un diamètre compris entre 3,5 et 5 nm. Pour cette espèce, le rapport molaire silicium sur aluminium varie entre 0,5 et 1.[15,53] Notons que les allophanes riches en aluminium (avec un rapport molaire Si/Al égal à 0,5), se rapprochant donc de la structure locale de l'imogolite, sont plus fréquents et stables à l'état naturel que leurs analogues riches en silicium (avec un rapport molaire Si/Al égal à 1).[54]

La structure locale menant au nanotube de l'imogolite supporte les modifications par substitution isomorphique et par fonctionnalisation. Cette possibilité de modification de l'imogolite est présentée dans la partie suivante.

1.2.3. Modification des imogolites

1.2.3.1. Substitutions isomorphiques

La structure locale de l'imogolite permet le remplacement de certains de ses atomes sans modifier sa géométrie tubulaire. Ainsi, Alvarez-Ramirez *et al.* prédisent à l'aide de calculs de théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) que toute une famille de matériaux découlerait de cette structure locale selon la formule :[55]

$$(OH)_3Al_{2-b}X_bO_3Si_{1-c}Y_cOH$$

où *X* peut être du gallium, de l'indium ou du fer tandis que *Y* peut être du germanium, du titane ou de l'arsenic par exemple. Les listes de *X* et *Y* ne sont probablement pas exhaustives. Des études théoriques prédisent que les substitutions isomorphiques au sein de l'imogolite entraineraient des modifications des propriétés structurales et électroniques du matériau. Ainsi, par exemple, la substitution du silicium par du carbone entrainerait une baisse de l'énergie de bande interdite de 0,5 eV.[55] Récemment, une étude basée sur des calculs DFT propose de doper la couche octaédrique d'aluminium par des terres-rares, pour le développement de nouvelles applications optiques des imogolites.[56] Notons cependant la toxicité de certains des éléments proposés pour la substitution, comme l'arsenic ou le germanium, par rapport à l'aluminium et au silicium qui ne présentent pas de toxicité particulière.[57]

Parmi les composés isomorphiques obtenus expérimentalement, nous comptons d'une part, la substitution du silicium par du germanium et d'autre part, de l'aluminium par du fer. La substitution peut être réalisée directement lors de la synthèse ou par des modifications post-synthèse.

Parmi les composés analogues produits directement lors de la synthèse, nous pouvons citer les aluminogermanates. En 1982, Wada *et al.* ont ainsi substitué les atomes de silicium par des atomes de germanium.[58] Les nanotubes obtenus avec la synthèse inspirée de Farmer *et al.* sont plus courts que les imogolites naturelles (10-20 nm contre quelques centaines de nanomètres) et plus épais (diamètre externe de 3,3 nm contre 2,4 nm).[52] Maillet *et al.* ont montré que les imogolites d'aluminogermanate présentent soit une simple paroi, soit une double paroi, en fonction de la concentration des réactifs et du taux d'hydrolyse utilisé lors de la synthèse. Les nanotubes d'aluminogermanate double paroi ont un diamètre interne de 2,4 nm et externe de 4,0 nm. L'espace entre les parois mesure 0,27 nm et correspond à une monocouche d'eau.[16,59–61] Le passage de simple à double paroi a été expliqué par un phénomène de compétition entre courbure et adhésion.[51] Levard *et al.* ont montré qu'il est possible d'obtenir facilement des suspensions d'imogolites d'aluminogermanate en concentrations décimolaires contrairement aux aluminosilicates pour lesquelles les concentrations restent

millimolaires.[62] L'énergie de bande interdite a été mesurée à une valeur 3,6 eV.[63] Malgré ces avantages des imogolites aluminogermanate comparées aux aluminosilicates, le germanium étant un élément toxique, son utilisation n'est a priori pas économiquement viable.

De même, la substitution de l'aluminium par du fer entraîne la baisse de l'énergie de la bande interdite (à des valeurs de 2,8 et 2,4 eV pour des substitutions partielles au cours de la synthèse et post-synthèse, respectivement). Ce processus de dopage est d'ailleurs un phénomène survenant dans les imogolites dans leur milieu naturel.[64] Comme pour le cas du germanium, la substitution avec des atomes de fer pose la question de la toxicité des imogolites obtenues.

Les substitutions isomorphiques des imogolites ouvrent de manière générale un champ d'étude important pour l'étude de la structure et des propriétés des imogolites. Nous choisissons l'imogolite aluminosilicate comme matériau d'étude, car malgré sa valeur d'énergie de bande interdite a priori importante (4,57 eV prédite par des calculs DFT), elle présente le plus petit diamètre, et donc la courbure la plus importante.[65] De plus, elle est composée d'éléments abondants (Figure 1.12) et moins toxiques que ceux proposés pour la substitution. Par ailleurs, d'autres modifications des imogolites sont possibles, à travers la fonctionnalisation.

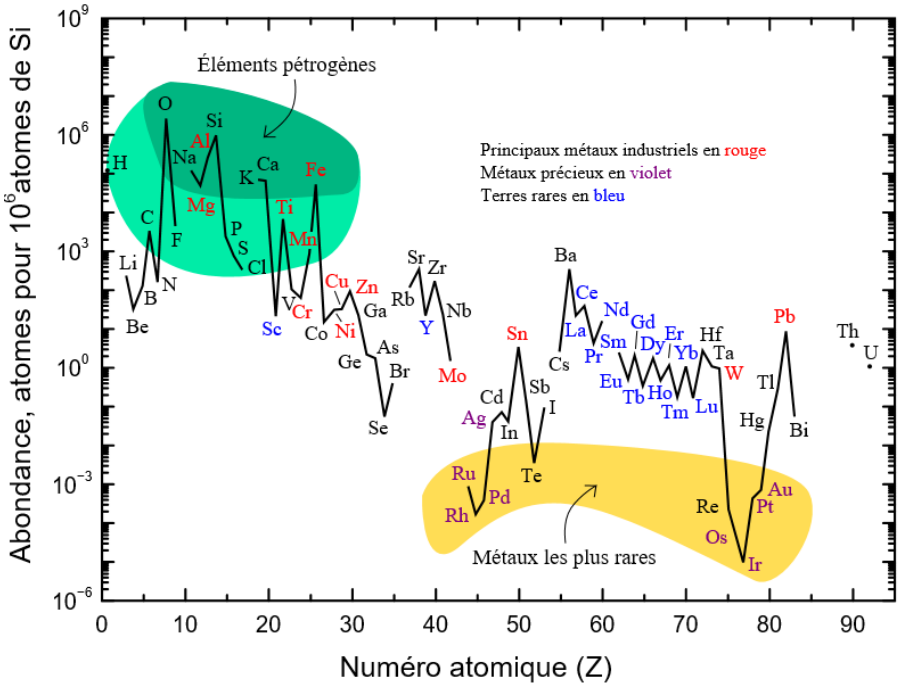

Figure 1.12. Abondance (en fraction atomique) des éléments du tableau périodique dans la croûte terrestre. Elle est donnée en fonction du silicium. Il apparait donc que l'hydrogène, l'oxygène et l'aluminium appartiennent aux éléments les plus présents dans les sols. Image extraite de https://pubs.usgs.gov/ (17/08/2021).

1.2.3.2. Vers des imogolites hybrides

La fonctionnalisation des imogolites permet de modifier leurs propriétés de surface, notamment l'hydrophilicité. La fonctionnalisation des surfaces interne et externe peut être considérée indépendamment l'une de l'autre. La plupart des recherches axées sur la fonctionnalisation de la surface externe ont été motivées par la volonté de rendre l'imogolite fonctionnalisée compatible avec des polymères pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux composites obtenus.[66–70] Nous nous concentrerons dans ce travail sur la fonctionnalisation de la surface interne.

Fonctionnalisation de la surface interne

La fonctionnalisation de la surface interne a pour but de modifier l'environnement au sein de la cavité, en augmentant généralement son hydrophobicité. Kang *et al.* ont fonctionnalisé la surface interne recouverte de fonctions silanols par du trichlorosilane, du triméthylméthoxysilane et du chlorure d'acétyle.[71] La fonctionnalisation a été réalisée par un mélange post-synthèse. Elle a ensuite été vérifiée par résonance magnétique nucléaire du solide du ^{29}Si, de ^{27}Al et du ^{13}C. Ces composés réagissent avec les fonctions silanols de la surface interne selon les schémas réactionnels proposés en Figure 1.13.[71]

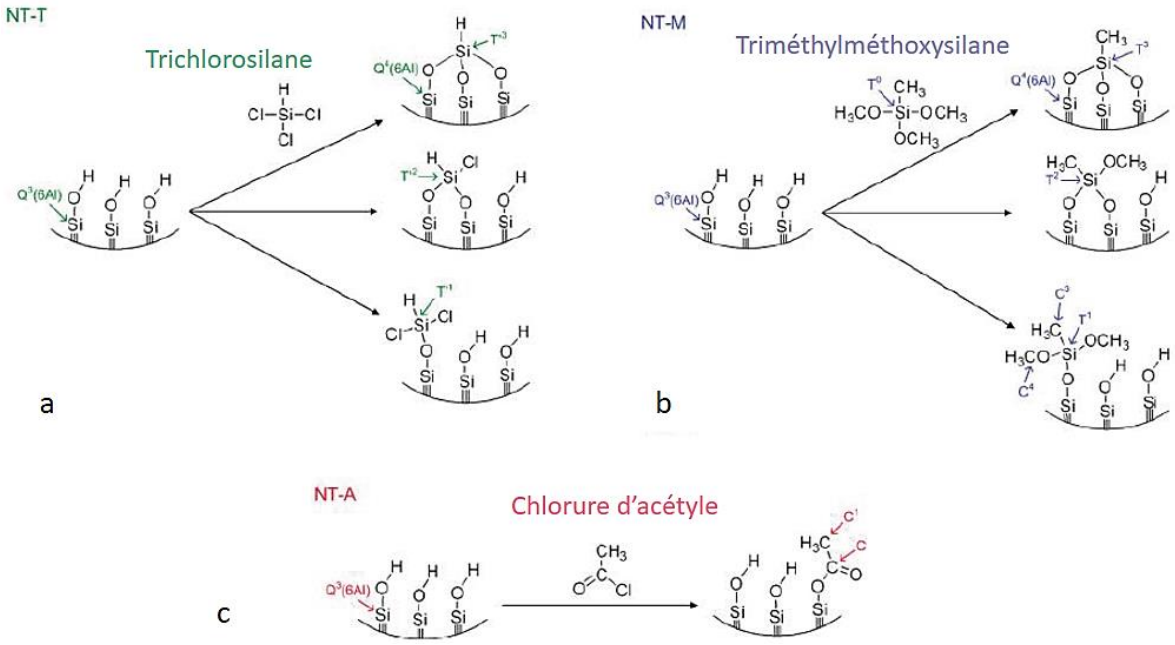

Figure 1.13. Réactions ayant lieu sur la surface interne de l'imogolite après synthèse lors du mélange avec du trichlorosilane (a), du triméthylméthoxysilane (b) et du chlorure d'actétyle (c). Figure adaptée de Kang et al.[71]

La proportion de substitution des fonctions silanols peut atteindre 35% avec ce protocole. La fonctionnalisation diminue la surface spécifique des nanotubes, comme montré par la méthode

Brunauer-Emmet-Teller (BET), avec une surface de 153 $m^2.g_{IMO}^{-1}$ dans le cas de la fonctionnalisation par le triméthylméthoxysilane, alors que la surface spécifique est de 418 $m^2.g_{IMO}^{-1}$ lorsqu'il n'y a pas de fonctionnalisation. Cette méthode ouvre la voie à des applications de reconnaissance moléculaire pour les imogolites, utile pour des domaines tels que l'encapsulation ou la catalyse.[71]

La fonctionnalisation de la surface interne peut être réalisée post-synthèse (comme présentée dans le paragraphe précédent) ou au cours de la synthèse grâce au choix des précurseurs. C'est le cas de la synthèse de l'imogolite méthylée.

Cas de l'imogolite méthylée IMO-CH_3

Bottero *et al*. ont proposé en 2010 un protocole de synthèse pour produire une imogolite hybride dont la surface interne est complètement recouverte de fonctions méthyles.[72] Les nanotubes obtenus présentent toujours une surface externe constituée de fonctions aluminols hydrophiles. Cette modification offre la possibilité d'encapsuler de petites molécules organiques dans un nanotube stable en suspension aqueuse.[73] Cette imogolite hybride méthylée est un matériau étudié dans ce travail. Nous l'appellerons par la suite *IMO-CH_3*.

Le diamètre interne de IMO-CH_3 est de 1,8 nm contre 1,5 nm pour IMO-OH (Figure 1.14). Le diamètre externe des nanotubes d'IMO-CH_3 est de 3,1 nm.[74,75] Cette valeur, plus importante que dans IMO-OH, peut s'expliquer par trois raisons. Premièrement, la différence de diamètre entre imogolites peut être due à un effet stérique à cause de la présence des groupements méthyles plus gros que les groupes hydroxyles. Deuxièmement, elle peut s'expliquer par un effet électronique car la longueur des liaisons Si-O du tétraèdre de silicium dépend de l'électronégativité du groupement de la quatrième liaison, que ce soit la fonction hydroxyle ou méthyle.[76] La fonctionnalisation peut donc influencer la relaxation du système et donc la courbure du nanotube.[77] Enfin, la différence de diamètre entre imogolites peut être due à l'absence de liaisons hydrogène à l'intérieur du tube d'IMO-CH_3. C'est en partie ce réseau de liaisons hydrogènes entre fonctions silanols dans IMO-OH qui justifie la monodispersité du diamètre, qui correspond à minimum d'énergie, et donc, la courbure forte de ce nanotube.[45]

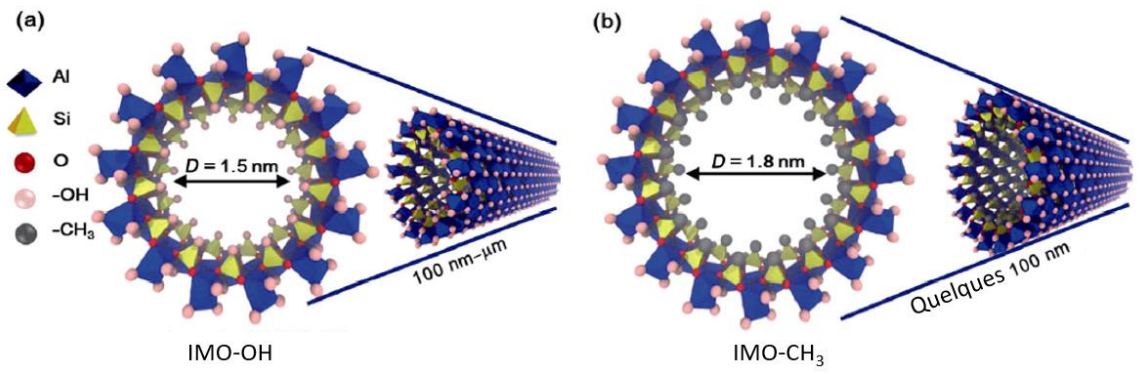

Figure 1.14. Structure d'IMO-OH (a) et d'IMO-CH_3 (b). Figure extraite de Liao et al.[75]

IMO-CH_3 a été observé par microscopie électronique à transmission. L'observation a confirmé la formation de structures tubulaires (Figure 1.15). Cette imogolite a été analysée par résonance magnétique à l'état solide de ^{29}Si et ^{27}Al. Le spectre du ^{29}Si donne un pic fin à - 42,6 ppm, valeur attendue pour un silicium tétraédrique lié à un atome de carbone et à trois atomes d'aluminium par des ponts oxygène. Cela signifie que toutes les fonctions silanols d'IMO-OH sont efficacement remplacées par des groupements Si-CH_3 avec cette synthèse.

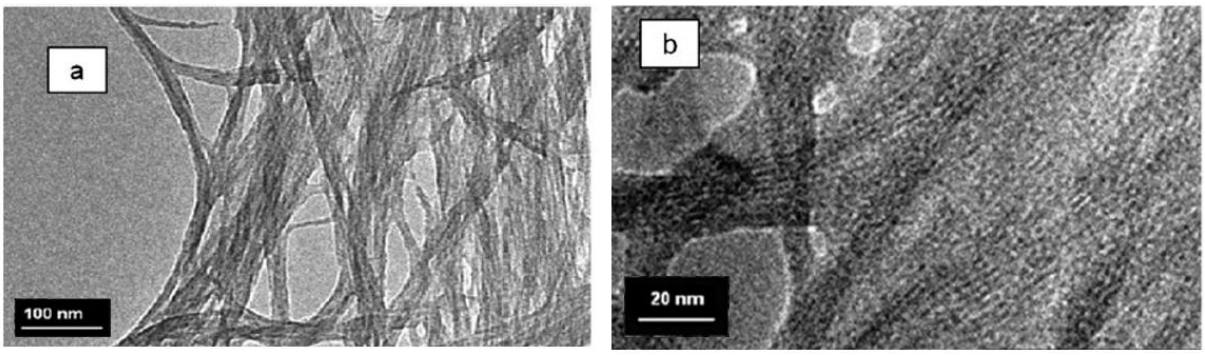

Figure 1.15. Images de microscopie électronique à transmission d'IMO-CH_3 avec des grossissements différents. L'obtention de structures tubulaires de taille nanométrique est observée. Figure extraite de Bottero et al.[74]

IMO-CH_3 fait partie des matériaux étudiés dans ce travail en raison de sa forte courbure et de sa capacité à encapsuler de petites molécules organiques. Elle offre ainsi la possibilité de servir de nano-réacteur à cavité hydrophobe tout en étant stable en solution aqueuse. Dans la première partie, la courbure d'un matériau bidimensionnel est proposée comme une possible source de l'existence d'un champ électrique. Les imogolites IMO-OH et IMO-CH_3 ont été utilisées dans ce travail comme modèle d'étude de cette hypothèse. Elles présentent en effet une courbure importante et la polarisation existant à travers leur paroi a déjà été discutée dans la littérature. La partie suivante présente ces premiers travaux.

1.2.4. La polarisation de la paroi des imogolites

La polarisation intrinsèque dans les imogolites a été discutée pour la première fois par Gustafsson en 2001 pour l'imogolite naturelle.[78] Il a expliqué que le pKa des fonctions hydroxyles qui composent les surfaces interne et externe ne peut pas justifier, à lui seul, l'évolution de la charge de la surface externe de l'imogolite en fonction du pH. De manière générale, dans les oxydes d'aluminium, les fonctions aluminols, analogues à celles de l'imogolite, restent non chargées sur une large gamme de pH (de 0 à 11,9). Ces surfaces ont donc été considérées comme ne présentant pas de réactivité par rapport aux ions.[79] Or, l'imogolite adsorbe les ions chlorures en quantité importante.[80,81] Leur point de charge nulle (PZC) est supérieur à 10.[82] Gustafsson a donc proposé un modèle où il existe une accumulation de charges négatives (positives) sur la surface interne (externe) du nanotube, ces charges ne dépendant pas du pH. Il a ainsi défendu l'existence d'une polarisation à travers la paroi. Pour expliquer le comportement des imogolites en fonction de l'évolution du pH, les charges de surface des imogolites ont été modélisées comme ayant une valeur de 42 $mC.m^{-2}$.[78]

Comme discuté dans la partie précédente, la courbure des imogolites vient de la différence de taille entre les lacunes de la couche octaédrique d'aluminium et les tétraèdres de silicium. Ce dernier doit s'étirer pour permettre à la structure locale de l'imogolite de se former. Il est possible que l'étirement des liaisons Si-O soit à l'origine d'une baisse du potentiel chimique des électrons dans cette partie interne de la structure du nanotube. La surface interne de la paroi se chargerait donc négativement lors de la courbure. La structure étant globalement électriquement neutre, la partie convexe du composé présente des charges partielles positives.

L'imogolite peut être modifiée pour présenter une cavité hydrophobe, par le remplacement des fonctions Si-OH par des groupements $Si\text{-}CH_3$, tout en restant stable en solution aqueuse. Les caractéristiques de ce composé sont discutées plus en détails dans la partie « Cas de l'imogolite méthylée $IMO\text{-}CH_3$ ». Cette imogolite présente la capacité d'encapsuler de petites molécules organiques dans sa cavité, comme le Rouge de Nil. Cette molécule est un colorant solvatochromique : il change de couleur en fonction du solvant. En particulier, sa couleur, et donc son spectre d'absorption, varient en fonction de la polarité de son environnement. Ainsi, dans le dodécane (apolaire), le Rouge de Nil est jaune avec un maximum d'absorption à 491 nm. En revanche, il est rose dans l'éthanol (polaire) avec un maximum d'absorption à 549 nm (Figure 1.17).[83] Cette molécule est aussi hydrophobe (Figure 1.16). Par extraction liquide-liquide, le Rouge de Nil peut être encapsulé dans la cavité hydrophobe de l'imogolite méthylée (Figure 1.16). Des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles permettent de confirmer son encapsulation par augmentation de la densité électronique

interne.[84] La couleur de ce colorant est alors rose (Figure 1.16) montrant ainsi que la cavité constitue un environnement polaire. C'est ici la preuve expérimentale de la polarisation de la paroi.

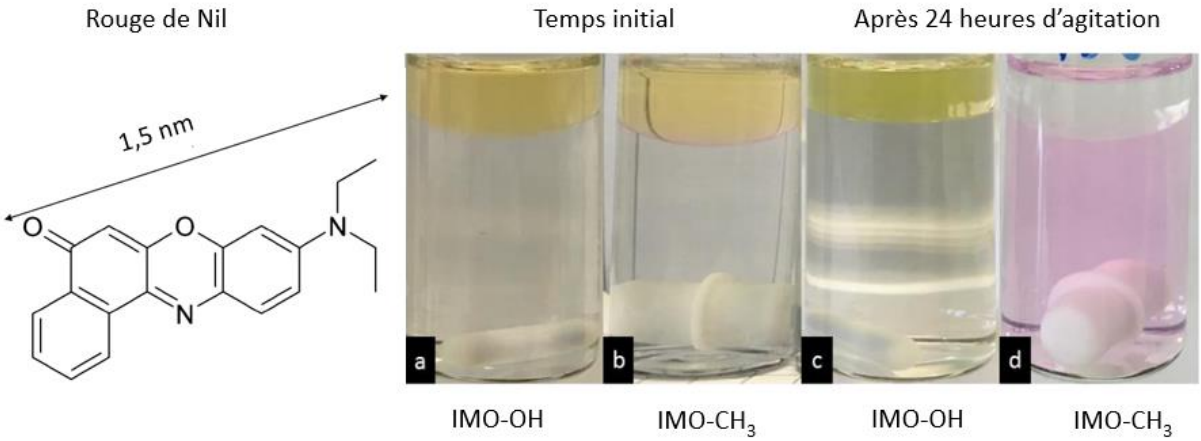

Figure 1.16. Formule chimique du rouge de Nil (à gauche). Photographies montrant l'extraction liquide-liquide du Rouge de Nil entre une suspension d'IMO-OH et d'IMO-CH_3 (phases du dessous) et du dodécane (phase du dessus) pendant 24 heures. Seule l'imogolite méthylée encapsule cette molécule, dont la couleur change en fonction de la polarité de son environnement. Photographies extraites des travaux de thèse de Pierre Picot.[84]

Par ailleurs, en introduisant, dans le mélange réactionnel de la synthèse d'IMO-CH_3, des précurseurs triméthoxysilanes portant des fonctions autres qu'un méthyle à 5% de rapport molaire, comme les groupes 3-bromopropyle, chlorométhyle, 3amino-propyle, vinyle et 3-mecraptopropyle, IMO-CH_3 peut être fonctionnalisée à son tour. Ces modifications sont confirmées par des méthodes de diffusion des rayons X aux petits angles, de spectroscopie infrarouge et par l'extraction du Rouge de Nil dans la cavité. Comme expliqué précédemment, cette molécule est sensible à la polarité de son environnement. Son maximum d'absorption peut subir un décalage vers les hautes longueurs d'onde de plus de 100 nm entre un milieu apolaire et un milieu polaire.[85–88] En fonctionnalisant la cavité d'IMO-CH_3, l'environnement au sein de la cavité évolue. La mesure des spectres d'absorption dans le domaine du visible du Rouge de Nil encapsulé dans ces différents nanotubes en fournit ainsi la preuve (Figure 1.17). Compte-tenu des longueurs d'onde concernées (450 – 650 nm), la couleur du mélange observé à l'œil nu change aussi.[83]

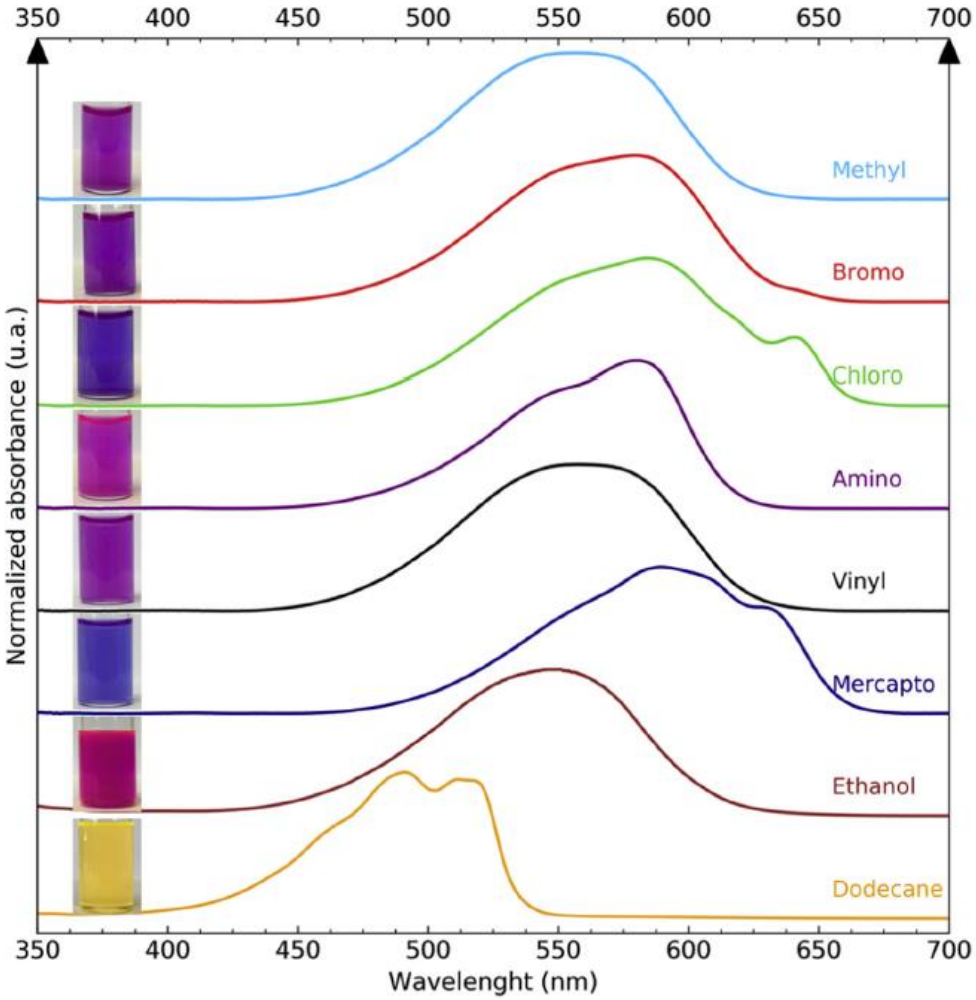

Figure 1.17. Spectres d'absorption dans le domaine visible du colorant Rouge de Nil dans les nanotubes d'IMO-CH_3 purs (bleu clair) et fonctionnalisés par les fonctions bromo (rouge), chloro (vert), amino (violet), vinyl (noir) et mercapto (bleu foncé). Pour comparaison, les spectres d'absorption normalisés du colorant Rouge de Nil solubilisé dans l'éthanol et dans le dodécane sont donnés. Figure extraite de Picot et al.[83]

Depuis, des calculs DFT ont proposé d'expliquer cette polarisation par la séparation physique des bords de bandes de valence et de conduction. La bande de valence est composée d'états qui proviennent des atomes d'oxygène des tétraèdres de silice sur la paroi interne. La bande de conduction est formée des états provenant des fonctions hydroxyles présents sur la surface externe du nanotube (Figure 1.18).[89,90] Cette séparation existe aussi lorsque la cavité est fonctionnalisée par des groupements méthyles. Cependant, la densité dipolaire calculée diminue de l'imogolite naturelle à l'imogolite méthylée avec des valeurs de 34,18 mD.Å^{-2} et 20,95 mD.Å^{-2}, respectivement. Poli *et al.* justifient cette diminution par la présence des groupements méthyles, moins polaires que les fonctions hydroxyles de l'imogolite naturelle.[18]

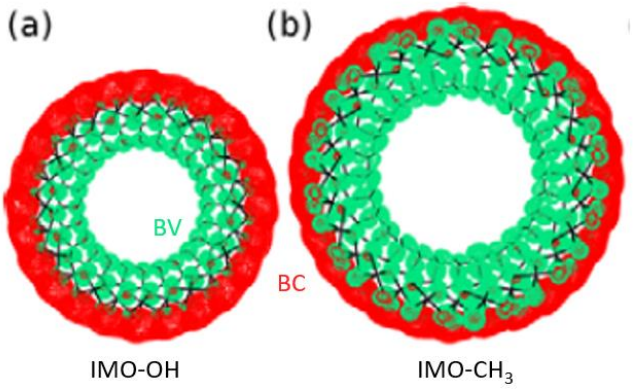

Figure 1.18. Représentation de la séparation des bandes de valence (BV, en vert) et de conduction (BC, en rouge) pour l'imogolite naturelle (a) et l'imogolite méthylée (b). Les six états électroniques occupés de plus basse énergie calculés et les six états électroniques vides de plus haute énergie calculés sont présentés pour montrer la BV et BC respectivement, et donc la séparation physique des bandes. Figure extraite de Poli et al.[18]

Le résultat de ces calculs, ainsi que la démonstration expérimentale qualitative de l'existence de la polarisation de la paroi des imogolites, servent de point de départ aux travaux présentés dans ce manuscrit. La polarisation à travers la paroi permettant la séparation des porteurs de charges ouvre un champ d'applications possibles aux imogolites dans le domaine de la photocatalyse. Cependant, l'énergie de bande interdite prédite par Poli *et al*., d'une valeur de 4,57 eV pour l'imogolite naturelle et de 4,75 eV pour l'imogolite méthylée, correspond à une absorption de la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 271 nm pour la première et à 261 nm pour la seconde.[65] Cette absorption dans le domaine de l'UV rend l'utilisation de l'imogolite naturelle complexe pour une application immédiate en photocatalyse. Des solutions peuvent être envisagées pour palier à l'énergie de bande interdite importante des imogolites, comme l'encapsulation dans la cavité de petites molécules absorbants dans le domaine du visible ou la décoration des surfaces du nanotube par des nanoparticules, par exemple.[83,91] Une autre solution proposée pour remédier à cette difficulté est de modifier ce matériau par substitution isomorphique, ce qui permettrait de diminuer son énergie de bande interdite.

Les études expérimentales qualitatives et les calculs DFT présentés dans cette partie attestent de la polarisation de la paroi des imogolites. Cependant, à notre connaissance, aucune étude ne propose une quantification expérimentale de la polarisation ni de la réactivité en découlant. C'est l'objet de ce travail. Nous décrirons dans la partie suivante les synthèses et certaines caractéristiques d'IMO-OH et d'IMO-CH_3.

1.3. Synthèses et structures des imogolites étudiées

1.3.1. Synthèse d'IMO-OH

La première synthèse d'imogolite est décrite en 1977 par Farmer.[92] Elle consiste en la co-hydrolyse de sels d'aluminium et de précurseurs de silicium, suivie de la croissance des nanotubes. Le pH du mélange est d'abord ajusté à cinq avec de la soude pour être ensuite acidifié avec un mélange d'acides (chlorhydrique et acétique) jusqu'à un pH de 4,5. Le mélange réactionnel est alors chauffé à une température proche du point d'ébullition pendant cinq jours. Les IMO-OH synthétiques présentent un diamètre supérieur à celui des imogolites naturelles, avec des valeurs de 2,7 - 3,2 nm et 2,0 - 2,2 nm, respectivement.[52,93] Depuis cette première synthèse, les conditions à suivre pour obtenir des nanotubes de bonne qualité ont été affinées. Trois protocoles se démarquent dans la littérature en fonction du choix des précurseurs d'aluminium et de silicium. De plus, parmi les différentes conditions influençant la qualité de la suspension d'IMO-OH obtenue, interviennent la température pendant l'étape de croissance des tubes, les rapports molaires entre le silicium et l'aluminium et entre la soude et l'aluminium, la concentration en précurseurs et la nature de l'acide. Ces différentes conditions de synthèse sont développées en annexe 1. Le protocole de synthèse utilisé dans le travail présenté dans ce manuscrit repose sur l'utilisation de sels d'aluminium et d'alcoxydes de silicium. Il est choisi car il est inspiré de la première synthèse décrite par Farmer *et al.*[92] et produit des IMO-OH de bonne qualité de manière reproductible. Il est décrit en détails dans la partie « 2.1.1. Protocole de synthèse des imogolites IMO-OH » du chapitre 2. Selon la même démarche utilisée pour IMO-OH, nous décrivons dans la partie suivante la synthèse d'IMO-CH_3 et les différents paramètres qui la contrôlent.

1.3.2. Synthèse d'IMO-CH_3

La première synthèse d'IMO-CH_3 a été proposée par Bottero *et al.* en 2010. Elle est basée sur des précurseurs alcoxydes. Ainsi, le réactif à base d'aluminium est l'aluminium-tri-sec-butoxyde identique au choix de Barrett *et al.*[74,94] De même, le choix de la source de silicium consiste à substituer l'orthosilicate de tétraéthyle par du triéthoxyméthylsilane.[94] Le rapport molaire entre ces précurseurs (Al/Si) correspond à celui de la structure locale de l'imogolite, c'est-à-dire qu'il est égal à deux. L'acide perchlorique est choisi pour ajuster le pH. Depuis ce premier protocole, la synthèse a été optimisée, notamment par Boyer *et al.*,[95] Picot *et al.*[50] et dans les travaux de thèse de Pierre Picot en 2019.[84] Les différents paramètres contrôlant la synthèse d'IMO-CH_3 tels que le choix de précurseurs, la température de croissance des nanotubes, le choix d'acide et les rapports molaires entre réactifs, sont développés dans l'annexe 2. Ces conditions expérimentales ont en réalité majoritairement une

influence sur la nature et la concentration des co-produits présents dans la suspension. La partie suivante développe la description des impuretés mais aussi des défauts présents dans les tubes d'IMO-OH.

1.3.3. Défauts et impuretés des imogolites

1.3.3.1. Impuretés dans les suspensions d'imogolites

Les parties précédentes illustrent que les imogolites (IMO-OH et IMO-CH_3) sont produites dans le cadre d'un équilibre délicat provenant de paramètres expérimentaux multiples. Les impuretés rencontrées sont donc séparées en trois grandes catégories : *(i)* les allophanes et les proto-imogolites qui présentent la même structure locale que l'imogolite (ils sont donc considérés comme des co-produits) ; *(ii)* les hydroxydes d'aluminium et la silice amorphe qui précipitent quand les tétraèdres de silicium ne s'insèrent pas sur la couche octaédrique d'aluminium, et *(iii)* les petits alcools et contre-ions issus de la synthèse.

Cette dernière catégorie est éliminée dans sa plus grosse partie par la dialyse qui est généralement réalisée après le traitement thermique.[84] Dans le cas d'IMO-OH, les nanotubes étant très bien dispersés en solution, la centrifugation permet de retirer les plaquettes d'hydroxyde d'aluminium et la silice amorphe du mélange. Pour IMO-CH_3, l'optimisation des paramètres de cette centrifugation n'a pas été fructueuse. En effet, ces nanotubes se rassemblent en fagots lorsqu'ils sont en suspension aqueuse et forment donc des entités plus lourdes, donc plus difficiles à séparer des hydroxydes d'aluminium.[78,95–97] Pour les impuretés de type allophanes et proto-imogolites, la dialyse permet d'en extraire une partie, tout comme l'ultrafiltration avec des membranes présentant des pores de taille importante (100 à 300 kDa). Aucune méthode ne permet à notre connaissance de s'affranchir totalement de ce type d'impuretés. L'optimisation du protocole de synthèse est donc la solution la plus adaptée.

1.3.3.2. Défauts des nanotubes d'imogolites

L'étude de résonance magnétique nucléaires (RMN) à l'état solide proposée par Yucelen *et al.* définit les différents défauts existant dans les nanotubes d'IMO-OH. A notre connaissance, il n'existe pas d'étude équivalente pour IMO-CH_3. Yucelen *et al.* ont analysé les défauts dans ce matériau en décomposant les composantes des spectres du ^{29}Si, du ^{27}Al et du ^{1}H. A partir de différentes techniques de RMN, plusieurs types de désorganisation au sein des tubes se dessinent. Les auteurs estiment qu'environ 10% du signal des spectres mesurés provient de zones ne correspondant pas à la structure

locale de l'imogolite. Les défauts majoritaires sont ceux présentant une résonance entre -80 et -90 ppm sur le spectre du ^{29}Si (Figure 1.19.a). C'est en effet le pic associé à un défaut avec la plus grande intensité et la plus grande aire.

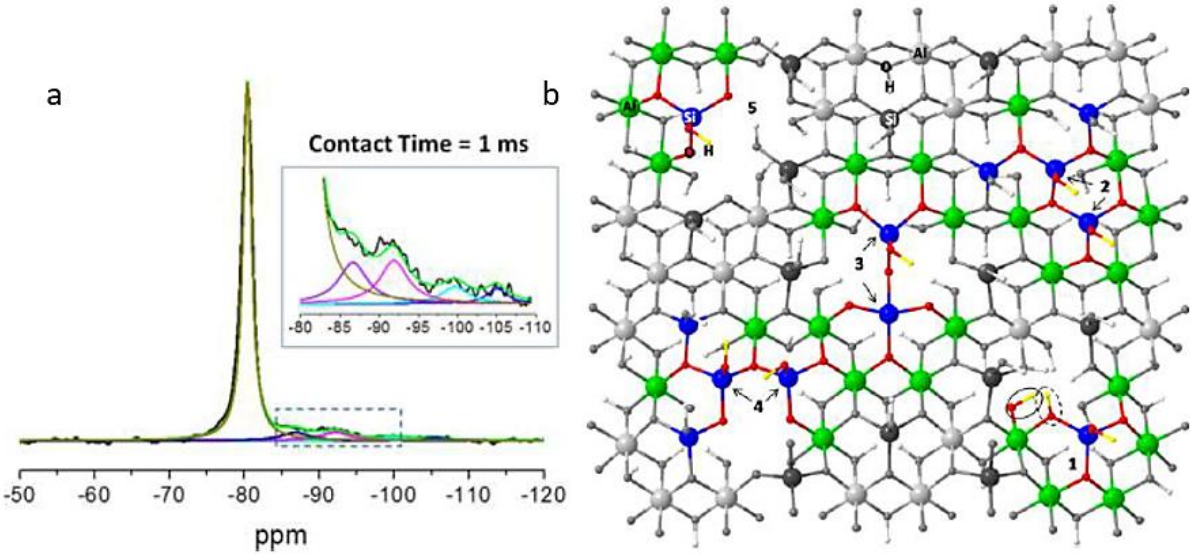

Figure 1.19. a. Spectre de résonance magnétique nucléaire avec rotation à l'angle magique et polarisation croisée avec le proton du ^{29}Si avec un temps de contact de 1 ms. b. Schéma de la structure locale d'IMO-OH présentant les différents défauts ressortant de l'analyse des mesures de résonance magnétique nucléaire à l'état solide. Les atomes d'aluminium sont représentés par des boules vertes, les atomes de silicium par des boules bleues, les atomes d'oxygène par des boules rouges et les atomes d'hydrogène par des boules jaunes.

Les cinq différents types de défauts isolés dans cette étude sont représentés en Figure 1.19.b. Dans le paragraphe suivant, nous décrivons les défauts concernés ainsi que leurs conséquences sur la structure du nanotube. Nous utilisons la nomenclature de la Figure 1.19.b. pour désigner chaque défaut.

- Le *défaut 1* vient de l'absence d'un atome d'aluminium qui entraîne la formation de liaisons Si-OH-Al entre les parties interne et externe de la paroi.
- Le *défaut 2* est expliqué par la présence d'un atome de silicium additionnel ayant pour conséquence la formation d'une liaison Si-O-Si.
- Le *défaut 3* vient de l'absence de deux atomes d'aluminium sur la partie externe de la paroi entraînant une instabilité de la structure. Cette dernière est compensée par la condensation de deux fonctions silanols adjacentes sur la partie interne de la paroi.
- Le *défaut 4* correspond à l'absence d'un atome d'aluminium et à l'addition d'un atome de silicium, résultant en la formation d'une liaison Si-O-Si.

- Le *défaut 5* implique l'absence de deux atomes d'aluminium sur la partie externe de la paroi entraînant la formation de groupement silanols additionnels.

Cette étude s'est focalisée sur les défauts présents dans IMO-OH. Il apparaît que ces derniers sont multiples. Il est raisonnable de penser que des défauts sont aussi présents dans IMO-CH_3. Notons cependant que l'hétérogénéité de l'échantillon provenant du mélange de co-produits (proto-imogolite, allophane, hydroxyde d'aluminium et silice amorphe) n'est pas discutée dans cette publication. Il est donc possible que la proportion des défauts proposée par Yucelen *et al.* soit biaisée par la co-existence de ces différentes espèces.

Dans la partie suivante, nous discuterons des propriétés des imogolites. En particulier, nous expliquerons leur relation avec l'eau et leurs capacités d'adsorption et d'encapsulation.

1.4. Adsorption et encapsulation dans les imogolites

Parmi les multiples propriétés des imogolites, nous pouvons développer leur interaction avec l'eau et leur capacité d'adsorption et d'encapsulation, caractéristiques importantes pour la compréhension de ce travail.

1.4.1. L'eau

Liao *et al.* décrit l'interaction entre l'eau et les imogolites sous forme de films minces.[75,98] Il existe trois types de pores. Le premier est la *cavité* de l'imogolite. Deuxièmement, au cours du séchage, les tubes s'empilent localement en fagots de manière ordonnée, en phase hexagonale 2D, créant des *micropores* entre eux.[99] Ils sont plus grands dans le cas d'IMO-CH_3 puisque le diamètre des tubes est plus grand. Enfin, entre les fagots se trouvent des *mésopores* (Figure 1.20).

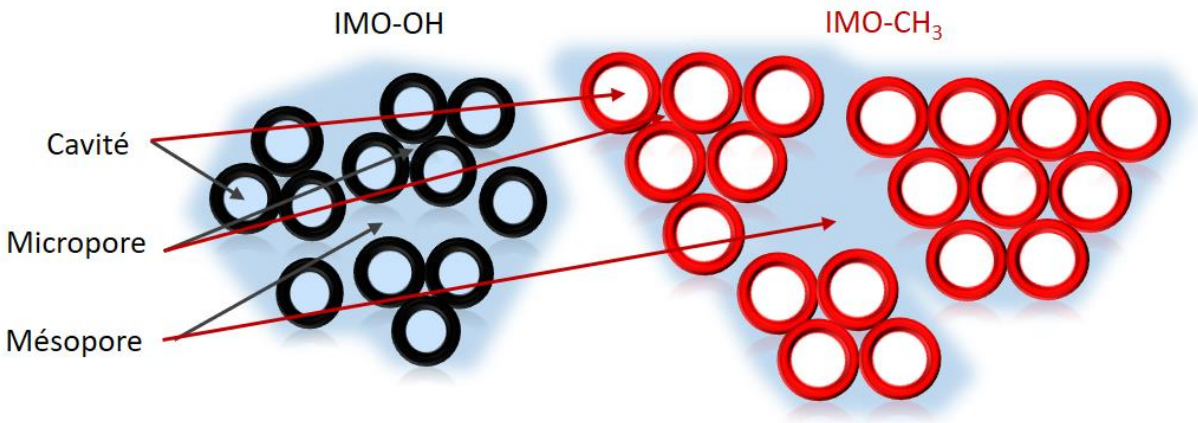

Figure 1.20. Schéma représentant l'organisation des nanotubes d'IMO-OH et d'IMO-CH_3, définissant la cavité des imogolites, les micropores au sein des fagots et les mésopores entre les fagots, lors du séchage.

En étudiant l'évolution du spectre infrarouge en fonction de l'humidité relative, Liao *et al.* ont montré que les porosités à l'extérieur des tubes se remplissent progressivement, dans les deux systèmes, par taille de pore croissante.[100,101] Dans IMO-OH, l'eau pénètre tout d'abord dans la cavité puis dans les micropores intertubes et enfin dans les mésopores entre les fagots. Dans IMO-CH_3, la surface interne est recouverte de fonctions méthyles, rendant cet environnement hydrophobe. Il a été montré par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) que même immergée dans l'eau, la cavité ne se remplit pas. Ce sont donc les micropores intertubes qui se remplissent en premier suivi des mésopores inter-fagots.[75]

Notons que la désorption d'eau se fait plus facilement lorsque l'eau est à l'extérieur des tubes que lorsqu'elle est confinée à l'intérieur dans IMO-OH. En effet, les surfaces extérieures (avec les fonctions aluminols) sont moins hydrophiles que les surfaces intérieures (avec les fonctions silanols). A cause du fort rayon de courbure, la densité de silanols est en effet bien plus importante que la densité de groupes aluminols.[102] Au sein du tube, l'eau forme un réseau fort de liaisons hydrogène. Cette eau est difficile à enlever. Le processus requiert des conditions de température et de pression drastiques.[98,103,104]

Comprendre l'interaction entre l'eau et les imogolites est un prérequis nécessaire pour aborder l'étude de la réactivité et du devenir des charges de l'imogolite, comme décrit au chapitre 4. C'est pourquoi le comportement des imogolites hydratées est plus amplement décrit en partie « 4.2. L'eau dans les imogolites ».

1.4.2. Les petites molécules organiques

Dans le cas d'IMO-OH, l'analyse des courbes de diffusion des rayons X selon le modèle des cylindres creux appliqué aux imogolites a permis de montrer que la densité électronique interne du tube est de 0,33 e.Å^{-3}, valeur identique à la densité électronique de l'eau (0,33 e.Å^{-3}).[73] Dans le cas de la cavité d'IMO-CH_3, elle est de 0,1 e.Å^{-3} Ces résultats indiquent donc que la cavité d'IMO-CH_3 n'est en effet pas saturée d'eau comme IMO-OH, mais qu'elle n'est pas vide pour autant. Une étude de spectroscopie infrarouge sur les imogolites hydratées indique que de possibles défauts du tapis de fonctions méthyles autorise la présence de molécules d'eau au sein d'IMO-CH_3. Par ailleurs, les petits alcools issus de la synthèse pourraient être présents dans la cavité.

Il est en effet possible d'adsorber des gaz ou d'encapsuler différentes molécules dans la cavité des imogolites. Les gaz connus pour s'adsorber dans la cavité de l'imogolite naturelle ou d'IMO-OH sont le dioxyde de carbone et le méthane.[103,105] Leurs isothermes d'adsorption ont été mesurés par Ackerman *et al.* Environ 40 cm^3 de dioxyde de carbone et 5 cm^3 de méthane sont adsorbés par gramme d'IMO-OH (Figure 1.21.a).[103]

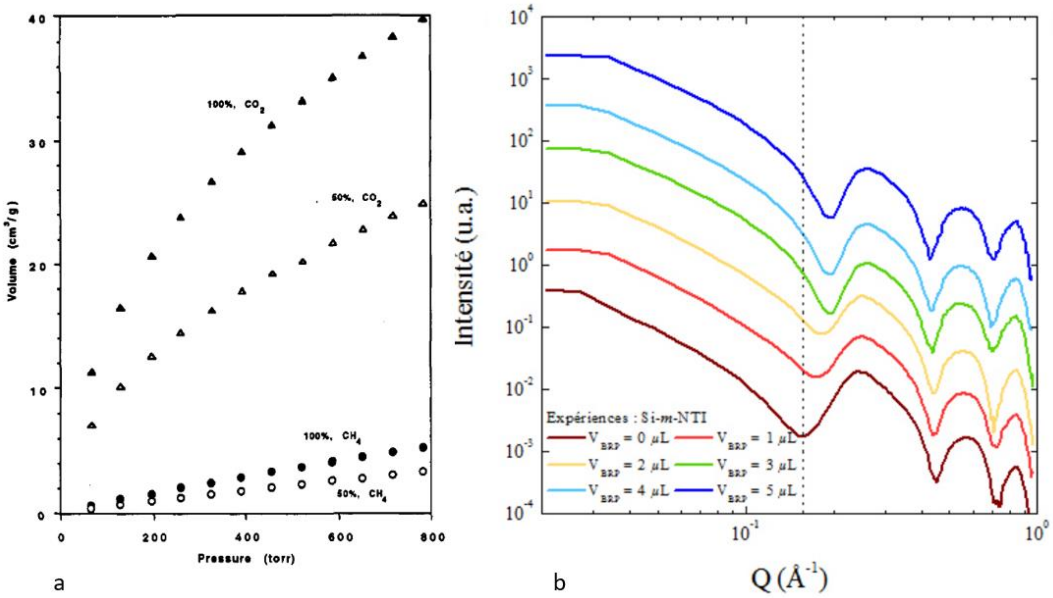

Figure 1.21. a. Isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone (CO_2, triangles) et du méthane (CH_4, cercles) pour les IMO-OH (notées 100% pour 100% Si, symboles remplis) et les imogolites substituées par du germanium (50% pour 50% Si et 50% Ge, symboles vides). Figure extraite de Ackerman et al.[103] b. Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles d'IMO-CH_3 (notée Si-m-INT pour des NanoTubes d'Imogolites Silicatés Méthylés) dans laquelle a été encapsulé le 3-bromo-1-propanol (BRP). Les différents volumes de BRP ajoutés sont précisés. Figure extraite de Amara et al.[73]

Amara *et al.* ont montré que l'encapsulation de petites molécules organiques est possible, avec le 3-bromo-1-propanol (BRP) (Figure 1.22.b). Les auteurs ont mis en évidence, en mesurant la densité électronique interne au tube par diffusion des rayons X aux petits angles selon le modèle des cylindres creux, que cet alcool remplit la cavité. Le premier minimum des oscillations (en pointillés pour IMO-CH_3 « vide ») permet de voir l'évolution de la densité électronique interne. Elle augmente ainsi vers les grands vecteurs de diffusion *Q* avec le volume de BRP.[73]

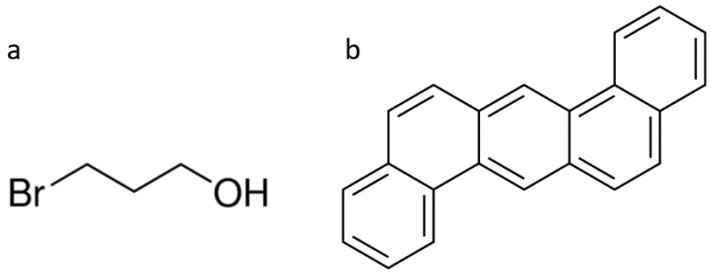

Figure 1.22. Formule chimique du 3-bromo-1-propanol (BRP, a) et du dibenzo[a,h]anthracène (DBAN, b).

Amara *et al.* ont choisi d'encapsuler le BRP car cette molécule présente une densité électronique importante, grâce à l'atome de brome (Figure 1.22).[73] D'autres molécules ont été encapsulées, comme le Rouge de Nil (1.2.4. La polarisation de la paroi des imogolites) et le du dibenzo[a,h]anthracène (DBAN, Figure 1.22.b).[83,106] Dans ce derniers cas, l'application envisagée était la dépollution de l'eau en utilisant l'imogolite comme nano-réacteur.[106]

Les imogolites représentent un modèle adapté pour comprendre la polarisation d'un matériau courbé ou en tant que nano-réacteur. Ce composé a d'ailleurs déjà été utilisé industriellement par l'entreprise Kodak Eastman en raison de ses propriétés géométriques. Nous présenterons quelques applications des imogolites dans la partie suivante.

1.5. Applications des imogolites

Les imogolites ont été utilisées industriellement dans les années 1990 par l'entreprise Kodak Eastman pour différentes applications. Cette dernière a été fondée en 1881 par George Eastman pour la fabrication de produits du domaine de la photographie, du cinéma, de la radiologie et de l'impression. Elle a fait faillite en 2012.

1.5.1. Applications industrielles des IMO-OH par Eastman Kodak

Pour l'utilisation à différentes étapes de ses procédés, l'entreprise Eastman Kodak a utilisé les imogolites (IMO-OH). Puisqu'il n'existait pas de fournisseur d'imogolites, l'industriel a entrepris de produire les IMO-OH synthétiques dans des réacteurs de 6 m^3 à partir de 1994. Le prix de production de ce matériau est alors de vingt dollars le kilogramme. Une recherche de diminution des coûts leur a permis de produire les imogolites à huit dollars le kilogramme, en synthétisant un mélange d'imogolites et d'allophanes suivi d'une séparation de ces composés. Ceci permet de confirmer qu'IMO-OH peut être produite à l'échelle industrielle à bas coût.[107] Nous prendrons deux exemples de l'utilisation d'IMO-OH par l'entreprise Kodak Eastman.

1.5.1.1. Revêtement antistatique

Dans le cas de la photographie argentique, le revêtement d'halogénures d'argent est déposé sur un substrat plastique. Lors de son utilisation, il subit des rotations à hautes vitesses. Cette étape présente des risques d'émission de décharges électrostatiques luminescentes (les halogénures d'argent étant sensibles à la lumière) et d'explosions en cas d'émissions électrostatiques dans un environnement saturé en alcools ou en cétones. La solution pour limiter ces risques est de rendre ce revêtement antistatique. Il est alors possible d'utiliser des particules de semi-conducteurs présentant un rapport de forme important pour atteindre le seuil de percolation des charges électrostatiques. Cependant, ce matériau doit être transparent dans le visible et résister dans des milieux basiques (dont le pH est supérieur à 11) et acides (dont le pH est inférieur à 4) nécessaires au processus de développement de la photographie. Les imogolites naturelles répondant à ces critères, Kodak Eastman a décidé de les incorporer dans ses revêtements.[107–109]

1.5.1.2. Dépollution d'eau riche en argent

L'entreprise Kodak, proposant des produits dans le domaine la santé et en particulier de la radiologie, introduit un appareil dit « multifiltre » destiné à être installé sur les processeurs de photographie à

rayons X. Ce module vise à dépolluer les effluents dont la concentration en argent excède les limites légales pour être rejeté dans les égouts. Les imogolites sont greffées avec des groupements thiols pour piéger l'argent sur leur surface externe.[107,110,111]

Les imogolites ont été utilisées pour au moins trois autres applications par l'entreprise Kodak Eastman, par exemple pour piéger l'acide acétique issu du vieillissement du support plastique de la pellicule. Elles ont aussi été intégrées dans les revêtements pour éviter la formation de bulles, dans le cas d'impressions plastifiées en piégeant les agents humectant qui stabilisent les encres. Enfin, elles ont servi à protéger les colorants du vieillissement, de la lumière et des gaz oxydants.[107,112–118]

Hormis dans les procédés de l'entreprise Kodak Eastman, les imogolites ont été étudiées pour diverses applications dans la littérature.[119–121] Nous discuterons dans ce travail de l'utilisation des imogolites pour la catalyse en raison de leur réactivité.

1.5.2. Catalyse

1.5.2.1. Activité catalytique des imogolites associées à des métaux

Les imogolites IMO-OH et IMO-CH_3 dopées au fer ont toutes deux été étudiées comme support de la réaction photo-assistée de Fenton entre l'eau oxygénée et l'ion ferrique sous lumière UV qui produit le radical $^{\bullet}OH$ (équation (1.R1)). Ce radical réagit avec des pigments azoïques (l'Acide Orange 7 et la tartrazine) (Figure 1.23) pour les décomposer et produire du dioxyde de carbone. Ce type de composé fait partie des contaminants des eaux usées de l'industrie textile et de la photographie. Ils représentent une source de pollution significative.[122–124]

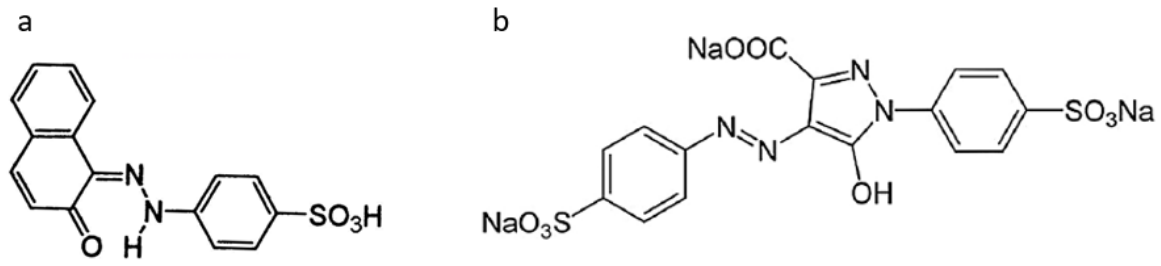

Figure 1.23. Formules chimiques de l'Acide Orange 7 (a) et de la tartrazine (b).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \xrightarrow{UV} Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH + {}^{-}OH \qquad (1.R1)$$

Le dopage au fer des imogolites se fait après la synthèse par échange d'ions. Le fer réalise une substitution isomorphique avec l'aluminium de la surface externe. La teneur en fer dans les imogolites varie entre 0,7% et 1,4% en masse. Ce dopage modifie la réactivité et la capacité d'adsorption de la

surface externe ainsi que l'énergie de bande interdite qui a une valeur de 2,4 eV dans le cas des deux teneurs en fer. Cette baisse permet une absorption de la lumière dans le domaine visible.[123,124] Cependant, il apparaît que l'imogolite méthylée (IMO-CH_3) non dopée possède également une activité catalytique en présence d'eau oxygénée pour la dégradation de la tartrazine.[123] Bahadori *et al.* avancent en effet que l'eau oxygénée réagit avec la surface externe d'IMO-CH_3 formée de fonctions aluminols pour produire des groupements AlOOH actifs pour la production de radicaux $^{\bullet}OH$.[123] De plus, nous pouvons supposer que l'imogolite absorbe la lumière UV et participe directement à la dégradation des polluants grâce aux réactions de transfert d'électrons.

1.5.2.2. Activité catalytique des imogolites pures

Les deux imogolites IMO-OH et IMO-CH_3 ont également montré une activité catalytique pour l'isomérisation du glucose en fructose. Ces derniers sont des sucres présentés en Figure 1.24. Puisque les deux imogolites sont capables de réaliser cette réaction, alors les sites catalytiques se trouvent sur la surface externe commune aux deux types de matériaux. L'utilisation d'IMO-CH_3 entraîne une baisse de l'activité catalytique par rapport à IMO-OH. Olson *et al.* expliquent cette diminution par la courbure plus faible de ce nanotube comparé à son analogue à base de fonctions silanols. Selon les auteurs, ce changement de courbure affecterait le nombre de sites actifs pour l'isomérisation tels que les sites d'acide de Lewis, de Brönsted et les sites de base de Brönsted. Il est également possible que l'accentuation de la courbure améliore la réactivité des sites réactionnels en raison de la polarisation de la paroi. Notons que la réutilisation de ce catalyseur est complexe car les espèces carbonées restent adsorbées à la surface. Une régénération à l'aide d'une base est donc nécessaire.[125]

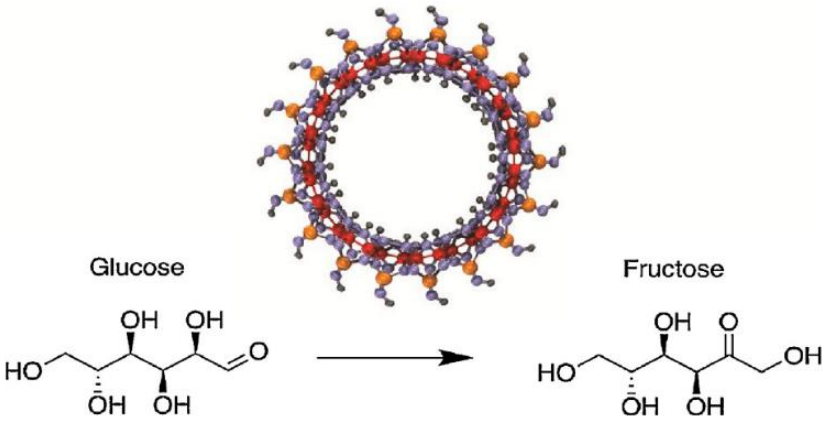

Figure 1.24. Isomérisation du glucose en fructose ainsi qu'une coupe d'imogolite IMO-OH. Figure extraite de Olson et al.[125]

L'imogolite naturelle a, elle aussi, été étudiée, après purification, pour ses propriétés catalytiques dans le cas où elle est chauffée à 400-500°C. Des sites d'acides forts se découvriraient dans ces conditions, permettant l'isomérisation du but-1-ène. Les sites acides actifs ont été quantifiés par adsorption d'ammoniac.[126] L'utilisation de ces conditions extrêmes pour faire apparaître le caractère catalytique de l'imogolite naturelle est a priori peu pertinente. De plus, les auteurs ne proposent pas de preuve expérimentale que la structure de l'imogolite soit maintenue à ces températures. En effet, selon Van der Gaast *et al.*, MacKenzie *et al.* et Kang *et al.*, l'imogolite est déshydroxylée autour de 450°C et la structure des imogolites est désorganisée à partir de 300°C avec destruction des tubes à 500°C.[127–129]

Parmi ces différentes applications proposées pour l'imogolite dans le domaine de la catalyse, le rôle de la polarisation de la paroi pour les échanges électroniques mis en jeu n'est pas discuté. L'objectif de ce travail est de mieux comprendre le transfert des charges au sein des imogolites en étudiant la polarisation de la paroi. Les imogolites IMO-OH et IMO-CH_3 sont utilisées comme modèle en raison de leur courbure importante et de leur composition. En effet, les éléments constituant ces matériaux sont abondants et peu toxiques. L'utilisation d'IMO-CH_3 permet d'offrir la possibilité d'encapsuler des molécules organiques dans la cavité pour obtenir un système capable d'absorber la lumière visible, par exemple. Ce remplissage du nanotube permet aussi de le considérer comme un nano-réacteur stable en solution aqueuse. Les objectifs de ce travail s'articulent en quatre parties :

- la mise en évidence et la quantification de la polarisation de la paroi ;
- la construction des diagrammes de bandes d'IMO-OH et d'IMO-CH_3 ;
- l'étude du devenir des charges générées dans ces matériaux grâce à l'irradiation ;
- l'étude préliminaire de l'encapsulation de molécules au sein de la cavité d'IMO-CH_3 et de leur propriétés d'oxydo-réduction pour mieux comprendre les transferts de charges mis en jeu entre le composé adsorbé et l'imogolite.

Dans la partie suivante, nous expliquerons la stratégie adoptée au cours de ce travail. Ces résultats constituent une étape pour l'analyse du potentiel des imogolites pour des applications dans le domaine de la photocatalyse.

1.6. Méthodologie de l'étude de l'effet de la courbure des imogolites

Dans le chapitre 2, nous commencerons par développer les méthodes et techniques utilisées au cours de ce travail. Dans le chapitre 3, nous proposerons la construction expérimentale des diagrammes de bandes des deux imogolites étudiées. Nous pourrons ainsi comparer ces matériaux avec des photocatalyseurs déjà étudiés dans la littérature. Nous montrerons l'existence de la polarisation à travers la paroi et présenterons une quantification de la différence de potentiel. Dans le chapitre 4, nous suivrons le devenir des charges générées dans le matériau par irradiation. Nous proposerons des mécanismes de radiolyse permettant de mieux comprendre la réactivité induite par l'irradiation dans ces systèmes. Enfin, dans le chapitre 5, nous montrerons l'encapsulation d'une molécule connue pour ses propriétés d'oxydo-réduction, le ferrocène. Elle nous permettra de commencer à déchiffrer l'influence de l'encapsulation dans la cavité d'IMO-CH_3 sur sa réactivité.

1.7. Bibliographie

(1) Guimarães, L.; Enyashin, A. N.; Frenzel, J.; Heine, T.; Duarte, H. A.; Seifert, G. Imogolite Nanotubes: Stability, Electronic, and Mechanical Properties. *ACS Nano* **2007**, *1* (4), 362–368. https://doi.org/10.1021/nn700184k.

(2) Guimarães, L.; Nunes Pinto, Y.; P. Lourenço, M.; A. Duarte, H. Imogolite-like Nanotubes : Structure, Stability, Electronic and Mechanical Properties of the Phosphorous and Arsenic Derivatives. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (12), 4303–4309. https://doi.org/10.1039/C3CP44250K.

(3) Thill, A.; Guiose, B.; Bacia-Verloop, M.; Geertsen, V.; Belloni, L. How the Diameter and Structure of (OH)3Al2O3SixGe1–XOH Imogolite Nanotubes Are Controlled by an Adhesion versus Curvature Competition. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (51), 26841–26849. https://doi.org/10.1021/jp310547k.

(4) Krasilin, A. A. Energy modeling of competition between tubular and platy morphologies of chrysotile and halloysite layers. *Clays Clay Miner.* **2020**, *68* (5), 436–445. https://doi.org/10.1007/s42860-020-00086-6.

(5) Krasilin, A. A.; Khrapova, E. K.; Maslennikova, T. P. Cation Doping Approach for Nanotubular Hydrosilicates Curvature Control and Related Applications. *Crystals* **2020**, *10* (8), 654. https://doi.org/10.3390/cryst10080654.

(6) Krasilin, A. A.; Gusarov, V. V. Energy of Formation of Chrysotile Nanotubes. *Russ. J. Gen. Chem.* **2014**, *84* (12), 2359–2363. https://doi.org/10.1134/S1070363214120019.

(7) Krasilin, A. A.; Gusarov, V. V. Energy Model of Bilayer Nanoplate Scrolling: Formation of Chrysotile Nanoscroll. *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, *85* (10), 2238–2241. https://doi.org/10.1134/S1070363215100047.

(8) Brossard, R.; Luchnikov, V.; Guenoun, P.; Malloggi, F. Patterning of Spontaneous Rolling Thin Polymer Films for Versatile Microcapillaries. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2017**, *55* (9), 721–728. https://doi.org/10.1002/polb.24322.

(9) Brossard, R. Spontaneous Curvature of Polydimethylsiloxane Thin Films : Mechanisms and Applications : A New Route for the Low Cost Fabrication of New Functionalities for Microfluidics. phdthesis, Université Paris Saclay (COmUE), 2017.

(10) Witvrouw, A.; Spaepen, F. Determination of the Plane Stress Elastic Constants of Thin Films from Substrate Curvature Measurements: Applications to Amorphous Metals. *J. Appl. Phys.* **1993**, *73* (11), 7344–7350. https://doi.org/10.1063/1.354025.

(11) Reiss, H. The Fermi Level and the Redox Potential. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89* (18), 3783–3791. https://doi.org/10.1021/j100264a005.

(12) Xiao, M.; Wang, Z.; Lyu, M.; Luo, B.; Wang, S.; Liu, G.; Cheng, H.-M.; Wang, L. Hollow Nanostructures for Photocatalysis: Advantages and Challenges. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (38), 1801369. https://doi.org/10.1002/adma.201801369.

(13) Tachibana, Y.; Vayssieres, L.; Durrant, J. R. Artificial Photosynthesis for Solar Water-Splitting. *Nat. Photonics* **2012**, *6* (8), 511–518. https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.175.

(14) Wollman, F.-A.; Minai, L.; Nechushtai, R. The Biogenesis and Assembly of Photosynthetic Proteins in Thylakoid Membranes. *Biochim. Biophys. Acta BBA - Bioenerg.* **1999**, *1411*.

(15) Bursill, L. A.; Peng, J. L.; Bourgeois, L. N. Imogolite: An Aluminosilicate Nanotube Material. *Philos. Mag. A* **2000**, *80* (1), 105–117. https://doi.org/10.1080/01418610008212043.

(16) Mukherjee, S.; Bartlow, V. M.; Nair, S. Phenomenology of the Growth of Single-Walled Aluminosilicate and Aluminogermanate Nanotubes of Precise Dimensions. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (20), 4900–4909. https://doi.org/10.1021/cm0505852.

(17) Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M. Synthesis of Imogolite: A Tubular Aluminium Silicate Polymer. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, *0* (13), 462–463. https://doi.org/10.1039/C39770000462.

(18) Poli, E.; Elliott, J. D.; Ratcliff, L. E.; Andrinopoulos, L.; Dziedzic, J.; Hine, N. D. M.; Mostofi, A. A.; Skylaris, C.-K.; Haynes, P. D.; Teobaldi, G. The Potential of Imogolite Nanotubes as (Co-)Photocatalysts: A Linear-Scaling Density Functional Theory Study. *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, *28* (7), 074003. https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/7/074003.

(19) Rossi, M. Catalysis by Gold Geoffrey C Bond, Catherine Louis, David T Thompson. *Gold Bull.* **2006**, *39* (4), 237–237. https://doi.org/10.1007/BF03215560.

(20) Tufani, A.; Qureshi, A.; Niazi, J. H. Iron Oxide Nanoparticles Based Magnetic Luminescent Quantum Dots (MQDs) Synthesis and Biomedical/Biological Applications: A Review. *Mater. Sci. Eng. C* **2021**, *118*, 111545. https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111545.

(21) Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, *354* (6348), 56–58. https://doi.org/10.1038/354056a0.

(22) Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T.-W. Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review. *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61* (13), 1899–1912. https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00094-X.

(23) Belin, T.; Epron, F. Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review. *Mater. Sci. Eng. B* **2005**, *119* (2), 105–118. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.046.

(24) Ajayan, P. M.; Ebbesen, T. W. Nanometre-Size Tubes of Carbon. *Rep. Prog. Phys.* **1997**, *60* (10), 1025–1062. https://doi.org/10.1088/0034-4885/60/10/001.

(25) Li, W. Z.; Xie, S. S.; Qian, L. X.; Chang, B. H.; Zou, B. S.; Zhou, W. Y.; Zhao, R. A.; Wang, G. Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes. *Science* **1996**, *274* (5293), 1701–1703. https://doi.org/10.1126/science.274.5293.1701.

(26) Remskar, M. Inorganic Nanotubes. In *Molecular- and Nano-Tubes*; Hayden, O., Nielsch, K., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2011; pp 391–412. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9443-1_11.

(27) Serra, M.; Arenal, R.; Tenne, R. An Overview of the Recent Advances in Inorganic Nanotubes. *Nanoscale* **2019**, *11* (17), 8073–8090. https://doi.org/10.1039/C9NR01880H.

(28) Zhang, S.; Peng, L.-M.; Chen, Q.; Du, G. H.; Dawson, G.; Zhou, W. Z. Formation Mechanism of $H_2Ti_3O_7$ Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91* (25), 256103. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.256103.

(29) Krumeich, F.; Muhr, H.-J.; Niederberger, M.; Bieri, F.; Schnyder, B.; Nesper, R. Morphology and Topochemical Reactions of Novel Vanadium Oxide Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (36), 8324–8331. https://doi.org/10.1021/ja991085a.

(30) Remškar, M.; Mrzel, A.; Viršek, M.; Jesih, A. Inorganic Nanotubes as Nanoreactors: The First MoS2 Nanopods. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (23), 4276–4278. https://doi.org/10.1002/adma.200701784.

(31) Yoshinaga, N.; Aomine, S. Imogolite in Some Ando Soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* **1962**, *8* (3), 22–29. https://doi.org/10.1080/00380768.1962.10430993.

(32) Bailey, S. W.; Brindley, G. W.; Johns, W. D.; Martin, R. T.; Ross, M. Summary of National and International Recommendations on Clay Mineral Nomenclature. *Clays Clay Miner.* **1971**, *19* (2), 129–132. https://doi.org/10.1346/CCMN.1971.0190210.

(33) Tait, J. M.; Yoshinaga, N.; Mitchell, B. D. The Occurrence of Imogolite in Some Scottish Soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* **1978**, *24* (1), 145–151. https://doi.org/10.1080/00380768.1978.10433089.

(34) Besoain, E. Imogolite in Volcanic Soils of Chile. *Geoderma* **1969**, *2* (2), 151–169. https://doi.org/10.1016/0016-7061(69)90020-2.

(35) Gense, C. Conditions de Formation de l'Imogolite dans les Produits d'Altération de Roches Volcaniques Basiques de l'Ile de la Réunion. *Bull. Groupe Fr. Argiles* **1973**, *25* (1), 79–84. https://doi.org/10.3406/argil.1973.1181.

(36) Yoshinaga, N.; Tait, J. M.; Soong, R. Occurrence of Imogolite in Some Volcanic Ash Soils of New Zealand. *Clay Miner.* **1973**, *10* (2), 127–130. https://doi.org/10.1180/claymin.1973.010.2.07.

(37) Parfitt, R.; WJ, M. Imogolite from New Guinea. *Imogolite N. Guin.* **1974**.

(38) Violante, P.; Tait, J. M. Identification of Imogolite in Some Volcanic Soils from Italy. *Clay Miner.* **1979**, *14* (2), 155–158. https://doi.org/10.1180/claymin.1979.014.2.07.

(39) Ross, G.; H, K. Evidence for imogolite in canadian soils. *Evid. Imogolite Can. Soils* **1979**.

(40) Dahlgren, R. A.; Ugolini, F. C. Formation and Stability of Imogolite in a Tephritic Spodosol, Cascade Range, Washington, U.S.A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1989**, *53* (8), 1897–1904. https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90311-6.

(41) Bishop, J. L.; Fairén, A. G.; Michalski, J. R.; Gago-Duport, L.; Baker, L. L.; Velbel, M. A.; Gross, C.; Rampe, E. B. Surface Clay Formation during Short-Term Warmer and Wetter Conditions on a Largely Cold Ancient Mars. *Nat. Astron.* **2018**, *2* (3), 206–213. https://doi.org/10.1038/s41550-017-0377-9.

(42) Ma, W.; Yah, W. O.; Otsuka, H.; Takahara, A. Surface Functionalization of Aluminosilicate Nanotubes with Organic Molecules. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 82–100. https://doi.org/10.3762/bjnano.3.10.

(43) Wada, K.; Yoshinaga, N.; Yotsumoto, H.; Ibe, K.; Aida, S. High Resolution Electron Micrographs of Imogolite. *Clay Miner.* **1970**, *8* (4), 487–489. https://doi.org/10.1180/claymin.1970.008.4.11.

(44) Cradwick, P. D. G.; Farmer, V. C.; Russell, J. D.; Masson, C. R.; Wada, K.; Yoshinaga, N. Imogolite, a Hydrated Aluminium Silicate of Tubular Structure. *Nat. Phys. Sci.* **1972**, *240* (104), 187–189. https://doi.org/10.1038/physci240187a0.

(45) Lee, S. U.; Choi, Y. C.; Youm, S. G.; Sohn, D. Origin of the Strain Energy Minimum in Imogolite Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (13), 5226–5231. https://doi.org/10.1021/jp108629z.

(46) Demichelis, R.; Noël, Y.; D'Arco, P.; Maschio, L.; Orlando, R.; Dovesi, R. Structure and Energetics of Imogolite: A Quantum Mechanical Ab Initio Study with B3LYP Hybrid Functional. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (46), 10417–10425. https://doi.org/10.1039/C0JM00771D.

(47) Yucelen, G. I.; Choudhury, R. P.; Vyalikh, A.; Scheler, U.; Beckham, H. W.; Nair, S. Formation of Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes from Molecular Precursors and Curved Nanoscale Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (14), 5397–5412. https://doi.org/10.1021/ja111055q.

(48) Abidin, Z.; Matsue, N.; Henmi, T. Differential Formation of Allophane and Imogolite: Experimental and Molecular Orbital Study. *J. Comput.-Aided Mater. Des.* **2007**, *14* (1), 5–18. https://doi.org/10.1007/s10820-006-9022-0.

(49) Barron, P. F.; Wilson, M. A.; Campbell, A. S.; Frost, R. L. Detection of Imogolite in Soils Using Solid State ^{29}Si NMR. *Nature* **1982**, *299* (5884), 616–618. https://doi.org/10.1038/299616a0.

(50) Picot, P.; Liao, Y.; Barruet, E.; Gobeaux, F.; Coradin, T.; Thill, A. Exploring Hybrid Imogolite Nanotube Formation via Si/Al Stoichiometry Control. *Langmuir* **2018**, *34* (44), 13225–13234. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01075.

(51) Thill, A.; Maillet, P.; Guiose, B.; Spalla, O.; Belloni, L.; Chaurand, P.; Auffan, M.; Olivi, L.; Rose, J. Physico-Chemical Control over the Single- or Double-Wall Structure of Aluminogermanate Imogolite-like Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (8), 3780–3786. https://doi.org/10.1021/ja209756j.

(52) Farmer, V. C.; Fraser, A. R. Synthetic Imogolite, A Tubular Hydroxyaluminium Silicate. In *Developments in Sedimentology*; Mortland, M. M., Farmer, V. C., Eds.; International Clay Conference 1978; Elsevier, 1979; Vol. 27, pp 547–553. https://doi.org/10.1016/S0070-4571(08)70753-2.

(53) Levard, C.; Doelsch, E.; Basile-Doelsch, I.; Abidin, Z.; Miche, H.; Masion, A.; Rose, J.; Borschneck, D.; Bottero, J.-Y. Structure and Distribution of Allophanes, Imogolite and Proto-Imogolite in Volcanic Soils. *Geoderma* **2012**, *183–184*, 100–108. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.03.015.

(54) Parfitt, R. L.; Kimble, J. M. Conditions for Formation of Allophane in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1989**, *53* (3), 971–977. https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300030057x.

(55) Alvarez-Ramírez, F. Theoretical Study of (OH)3N2O3 MOH, M = C, Si, Ge, Sn and N = Al, Ga, In, with Imogolite-Like Structure. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2009**, *6* (5), 1120–1124. https://doi.org/10.1166/jctn.2009.1152.

(56) Popov, I. S.; Enyashin, A. N. Imogolite: Curvature-Induced Hospitality for Trivalent Dopants. *Phys. Status Solidi B n/a* (n/a), 2100188. https://doi.org/10.1002/pssb.202100188.

(57) Rotoli, B. M.; Guidi, P.; Bonelli, B.; Bernardeschi, M.; Bianchi, M. G.; Esposito, S.; Frenzilli, G.; Lucchesi, P.; Nigro, M.; Scarcelli, V.; Tomatis, M.; Zanello, P. P.; Fubini, B.; Bussolati, O.; Bergamaschi, E. Imogolite: An Aluminosilicate Nanotube Endowed with Low Cytotoxicity and Genotoxicity. *Chem. Res. Toxicol.* **2014**, *27* (7), 1142–1154. https://doi.org/10.1021/tx500002d.

(58) Wada, S.; Wada, K. Effects on Substitution of Germanium for Silicon in Imogolite. *Clays Clay Miner.* **1982**, *30* (2), 123–128.

(59) Lourenço, M. P.; Guimarães, L.; da Silva, M. C.; de Oliveira, C.; Heine, T.; Duarte, H. A. Nanotubes With Well-Defined Structure: Single- and Double-Walled Imogolites. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (11), 5945–5953. https://doi.org/10.1021/jp411086f.

(60) Maillet, P.; Levard, C.; Larquet, E.; Mariet, C.; Spalla, O.; Menguy, N.; Masion, A.; Doelsch, E.; Rose, J.; Thill, A. Evidence of Double-Walled Al−Ge Imogolite-Like Nanotubes. A Cryo-TEM and SAXS Investigation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (4), 1208–1209. https://doi.org/10.1021/ja908707a.

(61) Maillet, P.; Levard, C.; Spalla, O.; Masion, A.; Rose, J.; Thill, A. Growth Kinetic of Single and Double-Walled Aluminogermanate Imogolite-like Nanotubes: An Experimental and Modeling Approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (7), 2682–2689. https://doi.org/10.1039/C0CP01851A.

(62) Levard, C.; Rose, J.; Masion, A.; Doelsch, E.; Borschneck, D.; Olivi, L.; Dominici, C.; Grauby, O.; Woicik, J. C.; Bottero, J.-Y. Synthesis of Large Quantities of Single-Walled Aluminogermanate Nanotube. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (18), 5862–5863. https://doi.org/10.1021/ja801045a.

(63) Mukherjee, S.; Kim, K.; Nair, S. Short, Highly Ordered, Single-Walled Mixed-Oxide Nanotubes Assemble from Amorphous Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (21), 6820–6826. https://doi.org/10.1021/ja070124c.

(64) Shafia, E.; Esposito, S.; Manzoli, M.; Chiesa, M.; Tiberto, P.; Barrera, G.; Menard, G.; Allia, P.; Freyria, F. S.; Garrone, E.; Bonelli, B. Al/Fe Isomorphic Substitution versus Fe2O3 Clusters Formation in Fe-Doped Aluminosilicate Nanotubes (Imogolite). *J. Nanoparticle Res.* **2015**, *17* (8), 1–14. https://doi.org/10.1007/s11051-015-3130-2.

(65) Poli, E.; Elliott, J. D.; Hine, N. D. M.; Mostofi, A. A.; Teobaldi, G. Large-Scale Density Functional Theory Simulation of Inorganic Nanotubes: A Case Study on Imogolite Nanotubes. *Mater. Res. Innov.* **2015**, *19* (sup4), S272–S282. https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001560.

(66) Johnson, L. M.; Pinnavaia, T. J. Silylation of a Tubular Aluminosilicate Polymer (Imogolite) by Reaction with Hydrolyzed (.Gamma.-Aminopropyl)Triethoxysilane. *Langmuir* **1990**, *6* (2), 307–311. https://doi.org/10.1021/la00092a003.

(67) Johnson, L. M.; Pinnavaia, T. J. Hydrolysis of (.Gamma.-Aminopropyl)Triethoxysilane-Silylated Imogolite and Formation of a Silylated Tubular Silicate-Layered Silicate Nanocomposite. *Langmuir* **1991**, *7* (11), 2636–2641. https://doi.org/10.1021/la00059a040.

(68) Yamamoto, K.; Otsuka, H.; Wada, S.-I.; Sohn, D.; Takahara, A. Transparent Polymer Nanohybrid Prepared by in Situ Synthesis of Aluminosilicate Nanofibers in Poly(Vinyl Alcohol) Solution. *Soft Matter* **2005**, *1* (5), 372–377. https://doi.org/10.1039/B508669H.

(69) Yamamoto, K.; Otsuka, H.; Wada, S.-I.; Takahara, A. Surface Modification of Aluminosilicate Nanofiber "Imogolite." *Chem. Lett.* **2001**, *30* (11), 1162–1163. https://doi.org/10.1246/cl.2001.1162.

(70) Yamamoto, K.; Otsuka, H.; Takahara, A.; Wada, S.-I. Preparation of a Novel (Polymer/Inorganic Nanofiber) Composite through Surface Modification of Natural Aluminosilicate Nanofiber. *J. Adhes.* **2002**, *78* (7), 591–602. https://doi.org/10.1080/00218460213740.

(71) Kang, D.-Y.; Zang, J.; Jones, C. W.; Nair, S. Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes with Organic-Modified Interiors. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (15), 7676–7685. https://doi.org/10.1021/jp2010919.

(72) Bottero, I.; Bonelli, B.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A.; Zhou, W.; Tagliabue, M.; Armandi, M.; Garrone, E. Synthesis and Characterization of Hybrid Organic/Inorganic Nanotubes of the Imogolite Type and Their Behaviour towards Methane Adsorption. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *13* (2), 744–750. https://doi.org/10.1039/C0CP00438C.

(73) Amara, M. S.; Paineau, E.; Rouzière, S.; Guiose, B.; Krapf, M.-E. M.; Taché, O.; Launois, P.; Thill, A. Hybrid, Tunable-Diameter, Metal Oxide Nanotubes for Trapping of Organic Molecules. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (5), 1488–1494. https://doi.org/10.1021/cm503428q.

(74) Bottero, I.; Bonelli, B.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A.; Zhou, W.; Tagliabue, M.; Armandi, M.; Garrone, E. Synthesis and Characterization of Hybrid Organic/Inorganic Nanotubes of the Imogolite Type and Their Behaviour towards Methane Adsorption. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *13* (2), 744–750. https://doi.org/10.1039/C0CP00438C.

(75) Liao, Y.; Picot, P.; Lainé, M.; Brubach, J.-B.; Roy, P.; Thill, A.; Caër, S. L. Tuning the Properties of Confined Water in Standard and Hybrid Nanotubes: An Infrared Spectroscopic Study. *Nano Res.* **2018**, 1–15. https://doi.org/10.1007/s12274-018-2060-6.

(76) Sidorkin, V. F.; Shagun, V. A.; Pestunovich, V. A. Stereoelectronic Effects and the Problem of the Choice of Model Compounds for Organic Derivatives of a Pentacoordinated Silicon Atom (Taking Silatranes as an Example). *Russ. Chem. Bull.* **1999**, *48* (6), 1049–1053. https://doi.org/10.1007/BF02495999.

(77) Konduri, S.; Mukherjee, S.; Nair, S. Strain Energy Minimum and Vibrational Properties of Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2006**, *74* (3), 033401. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.033401.

(78) Gustafsson, J. P. The Surface Chemistry of Imogolite. *Clays Clay Miner.* **2001**, *49* (1), 73–80. https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490106.

(79) Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H.; Bolt, G. H. Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (Hydr)Oxides: A New Approach: I. Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *133* (1), 91–104. https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90284-1.

(80) Su, C.; Harsh, J. B.; Bertsch, P. M. Sodium and Chloride Sorption by Imogolite and Allophanes. *Clays Clay Miner.* **1992**, *40* (3), 7.

(81) Clark, C. J.; McBride, M. B. Cation and Anion Retention by Natural and Synthetic Allophane and Imogolite. *Clays Clay Miner.* **1984**, *32* (4), 291–299. https://doi.org/10.1346/CCMN.1984.0320407.

(82) Harsh, J.; Traina, S.; Boyle, J.; YANG, Y. Adsorption of Cations on Imogolite and Their Effect on Surface Charge Characteristics1. *Clays Clay Miner. - CLAYS CLAY Min.* **1992**, *40*, 700–706. https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400609.

(83) Picot, P.; Gobeaux, F.; Coradin, T.; Thill, A. Dual Internal Functionalization of Imogolite Nanotubes as Evidenced by Optical Properties of Nile Red. *Appl. Clay Sci.* **2019**, *178*, 105133. https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105133.

(84) Picot, P. Nanotube Inorganique d'imogolite à Cavité Interne Hydrophobe : Synthèse, Fonctionnalisation et Encapsulation de Molécules Organiques. These de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE), 2019.

(85) Hazra, P.; Chakrabarty, D.; Chakraborty, A.; Sarkar, N. Intramolecular Charge Transfer and Solvation Dynamics of Nile Red in the Nanocavity of Cyclodextrins. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388* (1), 150–157. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.02.078.

(86) Dutta, A. K.; Kamada, K.; Ohta, K. Spectroscopic Studies of Nile Red in Organic Solvents and Polymers. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **1996**, *93* (1), 57–64. https://doi.org/10.1016/1010-6030(95)04140-0.

(87) Camargo Dias, L.; Custodio, R.; Pessine, F. B. T. Theoretical Studies of Nile Red by Ab Initio and Semiempirical Methods. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *302* (5), 505–510. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00145-1.

(88) Jose, J.; Burgess, K. Benzophenoxazine-Based Fluorescent Dyes for Labeling Biomolecules. *Tetrahedron* **2006**, *62* (48), 11021–11037. https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.08.056.

(89) Teobaldi, G.; Beglitis, N. S.; Fisher, A. J.; Zerbetto, F.; Hofer, W. A. Hydroxyl Vacancies in Single-Walled Aluminosilicate and Aluminogermanate Nanotubes. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21* (19), 195301. https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/19/195301.

(90) Zhao, M.; Xia, Y.; Mei, L. Energetic Minimum Structures of Imogolite Nanotubes: A First-Principles Prediction. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (33), 14834–14837. https://doi.org/10.1021/jp9056169.

(91) Liz-Marzan, L. M.; Philipse, A. P. Stable Hydrosols of Metallic and Bimetallic Nanoparticles Immobilized on Imogolite Fibers. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (41), 15120–15128. https://doi.org/10.1021/j100041a031.

(92) Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M. Synthesis of Imogolite: A Tubular Aluminium Silicate Polymer. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, *0* (13), 462–463. https://doi.org/10.1039/C39770000462.

(93) Wada, S.-I.; Eto, A.; Wada, K. Synthetic Allophane and Imogolite. *J. Soil Sci.* **1979**, *30* (2), 347–355. https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1979.tb00991.x.

(94) Barrett, S. M.; Budd, P. M.; Price, C. The Synthesis and Characterization of Imogolite. *Eur. Polym. J.* **1991**, *27* (7), 609–612. https://doi.org/10.1016/0014-3057(91)90144-D.

(95) Boyer, M.; Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Thill, A. Aqueous Dispersion State of Amphiphilic Hybrid Aluminosilicate Nanotubes. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *96*, 45–49. https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.022.

(96) Farmer, V. C.; Adams, M. J.; Fraser, A. R.; Palmieri, F. Synthetic Imogolite: Properties, Synthesis, and Possible Applications. *Clay Miner.* **1983**, *18*, 459–472. https://doi.org/10.1002/chin.198427353.

(97) Pohl, P. I.; Faulon, J.-L.; Smith, D. M. Pore Structure of Imogolite Computer Models. *Langmuir* **1996**, *12* (18), 4463–4468. https://doi.org/10.1021/la9600715.

(98) Liao, Y.; Picot, P.; Brubach, J.-B.; Roy, P.; Le Caër, S.; Thill, A. Self-Supporting Thin Films of Imogolite and Imogolite-like Nanotubes for Infrared Spectroscopy. *Appl. Clay Sci.* **2017**. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.005.

(99) Paineau, E.; Amara, M. S.; Monet, G.; Peyre, V.; Rouzière, S.; Launois, P. Effect of Ionic Strength on the Bundling of Metal Oxide Imogolite Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (39), 21740–21749. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07391.

(100) Neimark, A. V. Percolation Theory of Capillary Hysteresis Phenomena and Its Application for Characterization of Porous Solids. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Unger, K. K., Eds.; Characterization of Porous Solids II; Elsevier, 1991; Vol. 62, pp 67–74. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61310-5.

(101) Sing, K. S. W.; Williams, R. T. Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2004**, *22* (10), 773–782. https://doi.org/10.1260/0263617053499032.

(102) González, R. I.; Rojas-Nunez, J.; Valencia, F. J.; Munoz, F.; Baltazar, S. E.; Allende, S.; Rogan, J.; Valdivia, J. A.; Kiwi, M.; Ramírez, R.; Greathouse, J. A. Imogolite in Water: Simulating the Effects of Nanotube Curvature on Structure and Dynamics. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *191*, 105582. https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105582.

(103) Ackerman, W. C.; Smith, D. M.; Huling, J. C.; Kim, Y. W.; Bailey, J. K.; Brinker, C. J. Gas/Vapor Adsorption in Imogolite: A Microporous Tubular Aluminosilicate. *Langmuir* **1993**, *9* (4), 1051–1057. https://doi.org/10.1021/la00028a029.

(104) Caër, S. L.; Pignié, M.-C.; Berrod, Q.; Grzimek, V.; Russina, M.; Carteret, C.; Thill, A.; Zanotti, J.-M.; Teixeira, J. Dynamics in Hydrated Inorganic Nanotubes Studied by Neutron Scattering: Towards Nanoreactors in Water. *Nanoscale Adv.* **2021**, *3* (3), 789–799. https://doi.org/10.1039/D0NA00765J.

(105) Ohashi, F.; Tomura, S.; Akaku, K.; Hayashi, S.; Wada, S.-I. Characterization of Synthetic Imogolite Nanotubes as Gas Storage. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39* (5), 1799–1801. https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000016188.04444.36.

(106) Patra, S.; Schaming, D.; Picot, P.; Pignié, M.-C.; Brubach, J.-B.; Sicard, L.; Caër, S. L.; Thill, A. Inorganic Nanotubes with Permanent Wall Polarization as Dual Photo-Reactors for Wastewater Treatment with Simultaneous Fuel Production. *Environ. Sci. Nano* **2021**. https://doi.org/10.1039/D1EN00405K.

(107) *Nanosized Tubular Clay Minerals: Halloysite and Imogolite*; Elsevier, 2016.

(108) Poncelet, O. J.; Desrousseaux, S. V. Method for Preparing a Hybrid Aluminosilicate Polymer and the Polymer Resulting from This Method. US7507392B2, March 24, 2009.

(109) Savage, D. J.; Majumdar, D.; Freedman, G. S. Conductive Polymers on Acicular Substrates. US7163746B2, January 16, 2007.

(110) Wettling, D. M.; Poncelet, O. J. Material and Method for Treating Photographic Effluents. US6620397B2, September 16, 2003.

(111) Poncelet, O. J.; Wettling, D. M. Composite Material for Treating Photographic Effluents. US6680066B2, January 20, 2004.

(112) Bringley, J. F.; Poncelet, O. J.; Friour, G.; Shaw-Klein, L. Ink Jet Recording Element with Core Shell Particles. US7223454B1, May 29, 2007.

(113) Jr, C. E. R.; Kapusniak, R. J.; Shaw-Klein, L. J.; Schultz, T. C.; Ghyzel, P. J. Ink Jet Recording Element and Printing Method. US7083836B2, August 1, 2006.

(114) Romano, C. Inkjet Recording Element with Improved Interlayer Adhesion and a Method of Printing. US20060044383A1, March 2, 2006.

(115) Kapusniak, R. J.; Jr, C. E. R.; Shaw-Klein, L. J.; Ghyzel, P. J.; Schultz, T. C. Inkjet Recording Element Comprising Subbing Layer and Printing Method. US7052749B2, May 30, 2006.

(116) Romano, C. Inkjet Recording Element Comprising Aluminosilicate and Acetoacetylated Poly(Vinyl Alcohol). US20060044384A1, March 2, 2006.

(117) Kapusniak, R. J.; Jr, C. E. R.; Ghyzel, P. J.; Schultz, T. C.; Shaw-Klein, L. J. Non-Porous Inkjet Recording Element and Printing Method. US7056562B2, June 6, 2006.

(118) Friour, G. A.; Poncelet, O. J. Ink for Inkjet Printing. US7384139B2, June 10, 2008.

(119) Paineau, E. Imogolite Nanotubes: A Flexible Nanoplatform with Multipurpose Applications. *Appl. Sci.* **2018**, *8* (10), 1921. https://doi.org/10.3390/app8101921.

(120) Poncelet, O.; Skrzypski, J. Chapter 27 - Industrial Implications in the Uses of Tubular Clay Minerals. In *Developments in Clay Science*; Yuan, P., Thill, A., Bergaya, F., Eds.; Nanosized Tubular Clay Minerals; Elsevier, 2016; Vol. 7, pp 726–734. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00027-3.

(121) Govan, J.; Arancibia-Miranda, N.; Escudey, M.; Bonelli, B.; Tasca, F. Imogolite: A Nanotubular Aluminosilicate: Synthesis, Derivatives, Analogues, and General and Biological Applications. *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5* (18), 6779–6802. https://doi.org/10.1039/D1QM00617G.

(122) Freyria, F. S.; Bonelli, B.; Sethi, R.; Armandi, M.; Belluso, E.; Garrone, E. Reactions of Acid Orange 7 with Iron Nanoparticles in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (49), 24143–24152. https://doi.org/10.1021/jp204762u.

(123) Bahadori, E.; Vaiano, V.; Esposito, S.; Armandi, M.; Sannino, D.; Bonelli, B. Photo-Activated Degradation of Tartrazine by H2O2 as Catalyzed by Both Bare and Fe-Doped Methyl-Imogolite Nanotubes. *Catal. Today* **2018**, *304*, 199–207. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.003.

(124) Shafia, E.; Esposito, S.; Armandi, M.; Bahadori, E.; Garrone, E.; Bonelli, B. Reactivity of Bare and Fe-Doped Alumino-Silicate Nanotubes (Imogolite) with H2O2 and the Azo-Dye Acid Orange 7. *Catal. Today* **2016**, *277*, 89–96. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.011.

(125) Olson, N.; Deshpande, N.; Gunduz, S.; Ozkan, U. S.; Brunelli, N. A. Utilizing Imogolite Nanotubes as a Tunable Catalytic Material for the Selective Isomerization of Glucose to Fructose. *Catal. Today* **2019**, *323*, 69–75. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.059.

(126) Imamura, S.; Hayashi, Y.; Kajiwara, K.; Hoshino, H.; Kaito, C. Imogolite: A Possible New Type of Shape-Selective Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32* (4), 600–603. https://doi.org/10.1021/ie00016a005.

(127) Van der Gaast, S. J.; Wada, K.; Wada, S.-I.; Kakuto, Y. Small-Angle X-Ray Powder Diffraction, Morphology, and Structure of Allophane and Imogolite. *Clays Clay Miner.* **1985**, *33* (3), 237–243. https://doi.org/10.1346/CCMN.1985.0330310.

(128) Mackenzie, K.; E. Bowden, M.; Brown, I. Structure and Thermal Transformations of Imogolite Studied by ^{29}Si and ^{27}Al High-Resolution Solid-State Nuclear Magnetic Resonance. *Clays Clay Miner.* **1989**, *37*, 317–324. https://doi.org/10.1346/CCMN.1989.0370404.

(129) Kang, D.-Y.; Zang, J.; Wright, E. R.; McCanna, A. L.; Jones, C. W.; Nair, S. Dehydration, Dehydroxylation, and Rehydroxylation of Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes. *ACS Nano* **2010**, *4* (8), 4897–4907. https://doi.org/10.1021/nn101211y.

Chapitre 2
Matériels & méthodes

Les méthodes et techniques utilisées dans ce travail de thèse sont développées dans ce chapitre. En premier lieu, la synthèse et les techniques de caractérisation usuelles des imogolites seront décrites, telles que la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR), la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) des solides. Les méthodes utiles à la caractérisation de l'interaction entre l'eau et les imogolites, telles que les mesures d'isothermes d'adsorption et l'analyse thermogravimétrique (ATG), seront décrites. Nous aborderons les techniques de quantification de molécules encapsulées dans la cavité que sont la spectrométrie de masse à couplage inductif (ICP-MS) et la spectroscopie d'émission atomique de plasma inductif (ICP-AES). Nous expliciterons ensuite les méthodes nécessaires à la construction du diagramme de bandes (Chapitre 3) comme la réflexion diffuse, la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et la microscopie à sonde Kelvin (KPFM). Les moyens d'irradiation et les méthodes de mesure des gaz produits (Chapitre 4) seront présentés dans un troisième temps avec la quantification des gaz produits par radiolyse par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse. Enfin, la voltamétrie cyclique (Chapitre 5), utilisée pour étudier l'effet de l'encapsulation du ferrocène sur ses propriétés redox, sera détaillée.

2.1. SYNTHESE DES IMOGOLITES 70

2.1.1. PROTOCOLE DE SYNTHESE DES IMOGOLITES IMO-OH 70

2.1.2. PROTOCOLE DE SYNTHESE DES IMOGOLITES METHYLEES IMO-CH_3 71

2.1.3. PURIFICATION DE LA SUSPENSION D'IMOGOLITE 71

2.1.4. OBTENTION DE POUDRES D'IMOGOLITE 74

2.1.5. OBTENTION DE FILMS AUTOPORTES D'IMOGOLITES 75

2.2. METHODES DE CARACTERISATION DES IMOGOLITES 77

2.2.1. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FT-IR) 77

2.2.2. DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES (SAXS) 79

2.2.2.1. PRINCIPE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES (SAXS) ET METHODE EXPERIMENTALE 79

2.2.2.2. APPLICATION DE LA DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES AUX IMOGOLITES 81

2.2.3. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) DU SOLIDE 83

2.2.3.1. PRINCIPE DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) ET METHODE EXPERIMENTALE 83

2.2.3.2. LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE APPLIQUEE AUX IMOGOLITES 84

2.2.4. MESURE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION 86

2.2.5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE 86

2.2.6. QUANTIFICATION DES MOLECULES ENCAPSULEES PAR PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF 88

2.2.6.1. SPECTROMETRIE DE MASSE DE PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF (ICP-MS) POUR LA QUANTIFICATION DE L'EOSINE Y 88

2.2.6.2. SPECTROSCOPIE D'EMISSION ATOMIQUE DE PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF POUR LA QUANTIFICATION DE FERROCENE 89

2.3. LA SPECTROSCOPIE DE REFLEXION DIFFUSE 91

2.3.1. ENERGIE DE BANDE INTERDITE ET TRANSITIONS ELECTRONIQUES 91

2.3.2. PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE DE REFLEXION DIFFUSE 92

2.3.3. MONTAGE EXPERIMENTAL DE MESURES DE REFLEXION DIFFUSE 93

2.4. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS) 95

2.4.1. PRINCIPE DE L'XPS 95

2.4.2. XPS DE SURFACE 98

2.4.3. XPS SUR AEROSOLS D'ECHANTILLON 99

2.5. MICROSCOPIE A SONDE DE KELVIN (KPFM) 104

2.5.1. PRINCIPE DE LA KPFM **104**

2.5.2. METHODE DE MESURE ET MATERIAUX SUPPORTS **106**

2.5.3. CALIBRATION POUR L'EXTRACTION DU TRAVAIL DE SORTIE **107**

2.6. METHODES D'IRRADIATION **109**

2.6.1. PLATEFORME ELYSE – ACCELERATEUR D'ELECTRONS PICOSECONDE POUR LA RADIOLYSE PULSEE **109**

2.6.2. ALIENOR - ACCELERATEUR LINEAIRE D'ELECTRONS (LINEAR ACCELERATOR LINAC) **111**

2.6.3. CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS D'IMOGOLITE A IRRADIER **113**

2.6.3.1. METHODE D'EQUILIBRATION AUX DIFFERENTES HUMIDITES RELATIVES 113

2.6.3.2. CONDITIONNEMENT DES FILMS D'IMOGOLITE IRRADIES SUR LA PLATEFORME ELYSE 114

2.6.3.3. PREPARATION DES AMPOULES A IRRADIER POUR L'ETUDE DES POUDRES D'IMOGOLITE 114

2.7. QUANTIFICATION DES GAZ PRODUITS PAR RADIOLYSE **115**

2.7.1. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE **115**

2.7.2. SPECTROMETRIE DE MASSE POUR L'IDENTIFICATION ET LA QUANTIFICATION DES GAZ DE RADIOLYSE **118**

2.7.2.1. SPECTROMETRE DE MASSE « R30 » AU LRMO 118

2.7.2.2. METHODE DE MESURE 120

2.8. VOLTAMETRIE CYCLIQUE **121**

2.9. BIBLIOGRAPHIE **123**

2.1. Synthèse des imogolites

Cette première partie traite de la synthèse et de la purification des matériaux sujets de cette étude. Nous avons utilisé deux types d'imogolites, une imogolite synthétique analogue de l'imogolite naturelle appelée IMO-OH et une imogolite modifiée dont la surface interne est recouverte de fonctions méthyles, appelée IMO-CH_3.

Comme discuté dans le Chapitre 1, plusieurs synthèses sont disponibles pour produire IMO-OH et IMO-CH_3. Pour IMO-OH, la synthèse à base de sels d'aluminium et d'alcoxydes de silicium en concentration millimolaire est sélectionnée car elle est inspirée du premier protocole établi par Farmer *et al.* en 1977.[1] De plus, elle donne des IMO-OH de bonne qualité de manière reproductible. Elle est décrite dans la partie « 2.1.1. Protocole de synthèse des imogolites IMO-OH ». La synthèse d'IMO-CH_3 est basée sur des précurseurs alcoxydes de silicium et d'aluminium. Elle est décrite en partie « 2.1.2. Protocole de synthèse des imogolites méthylées IMO-CH_3 ». Cette synthèse provient du premier protocole publié par Bottero *et al.* en 2010.[2] Les travaux ultérieurs de Boyer *et al.* en 2014[3] et la thèse de Pierre Picot en 2019[4] étudient la qualité des nanotubes obtenus et permettent d'optimiser la pureté de la synthèse.

Le même protocole de synthèse est appliqué à tous les lots d'IMO-OH et d'IMO-CH_3 nécessaires à ce travail de thèse. Les lots sont par ailleurs systématiquement caractérisés selon les méthodes décrites ci-dessous, à savoir la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier et la diffusion des rayons X aux petits angles. De plus, la concentration massique obtenue par masse sèche est mesurée pour chaque lot.

2.1.1. Protocole de synthèse des imogolites IMO-OH

Le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) est dissous dans l'eau MilliQ à une concentration de 2 mmol.L^{-1} en présence de tétraéthoxysilane (TEOS, $Si(OCH_2CH_3)_4$) avec un rapport molaire Si/Al de 0,55. Le rapport molaire de la structure locale des imogolites est de 0,5. Ce léger excès de silicium est imposé afin d'éviter la formation d'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$), qui donne un aspect turbide à la suspension obtenue.[5] En maintenant une agitation constante, la soude est ajoutée à un débit de 0,5 mmol.L^{-1}.min^{-1} jusqu'à obtenir un rapport molaire OH^-/Al de deux. L'équation-bilan de la réaction est présentée ci-dessous (2.R1). La solution est ensuite chauffée à 90 °C pendant 5 jours. Après ce traitement thermique, la solution est concentrée par ultrafiltration tangentielle (100 kDa), permettant d'obtenir des suspensions d'IMO-OH ($(OH)_3Al_2O_3Si(OH)$) de concentration massique variant de 7 à 8 g.L^{-1}.

$$2\ AlCl_3 + (Si(OCH_2CH_3)_4) + 4\ NaOH + H_2O \rightarrow (OH)_3Al_2O_3SiOH + 4\ HOCH_2CH_3 + 4\ NaCl + 2\ HCl \quad (2.R1)$$

2.1.2. Protocole de synthèse des imogolites méthylées IMO-CH_3

Pour synthétiser l'imogolite méthylée ($(OH)_3Al_2O_3SiCH_3$), appelée IMO-CH_3, 15 à 17 g d'aluminium tri-sec-butoxyde (ASB, $Al[OCH(CH_3)(C_2H_5)]_3$) sont solubilisés dans 800 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration de 4.10^{-2} mol.L^{-1} environ. Une masse prédéfinie d'ASB est difficile à obtenir car le composé devient rapidement solide au contact de l'humidité de l'air. La concentration d'acide chlorhydrique est donc adaptée pour parvenir à un rapport molaire Al/H^+ de deux. Le choix de l'acide chlorhydrique est motivé par les travaux de Boyer *et al.* portant sur l'optimisation de la synthèse d'IMO-CH_3.[3] Comparé aux acides perchlorique et acétique, l'acide chlorhydrique donne la synthèse la moins turbide (associé à une faible proportion en hydroxydes d'aluminium) et présentant le meilleur rendement.

La solution est ensuite agitée vigoureusement à la main puis à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une heure. L'agitation permet l'hydrolyse de l'ASB et limite la formation irréversible d'hydroxyde d'aluminium. Le triméthoxyméthylsilane (TMMS, $CH_3Si(OCH_3)_3$) est ensuite ajouté goutte à goutte jusqu'à l'obtention du rapport molaire Si/Al de 0,6**.** Ce léger excès de silicium comparé au rapport stœchiométrique 0,5 permet d'éviter la formation indésirable d'hydroxyde d'aluminium. L'équation-bilan de la réaction est présentée ci-dessous (2.R1). L'acide chlorhydrique sert de catalyseur et n'apparait pas dans l'équation bilan. Le traitement thermique à 90 °C dure cinq jours. La suspension obtenue présente une concentration en imogolite variant de 7 à 8 g.L^{-1}.

$$2\ Al(OCH(CH_3)(C_2H_5))_3 + CH_3Si(OCH_3)_3 + 6\ H_2O \rightarrow (OH)_3Al_2O_3SiCH_3 + 6\ HOCHCH_3C_2H_5 + 3\ HOCH_3 \quad (2.R2)$$

2.1.3. Purification de la suspension d'imogolite

Comme le montrent les équations bilan (2.R1) et (2.R2), les suspensions d'IMO-OH et d'IMO-CH_3 comportent toujours des ions et des alcools issus de l'hydrolyse des précurseurs d'aluminium ou de silicium. Pour diminuer leur concentration, les suspensions sont dialysées avec des membranes de 10 kDa contre de l'eau MilliQ changée toutes les douze heures. Pour les premières synthèses, la dialyse est suivie par conductimétrie. L'objectif est d'établir un protocole de dialyse reproductible pour les lots suivants. La conductivité de la phase externe diminue rapidement lors des premiers changements d'eau puis se stabilise. Au bout de six changements d'eau, la conductivité de l'eau de dialyse vaut environ 5 µS.cm^{-1} pour IMO-OH et IMO-CH_3. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle

trouvée en fin de dialyse dans la phase externe par Picot *et al.* (2 µS.cm^{-1} pour IMO-CH_3).[5] Lorsque la dialyse est poursuivie trop longtemps, les suspensions d'imogolites deviennent turbides. Cela est attribué à la dégradation des tubes. C'est pourquoi, une dialyse adaptée consiste à trouver le bon compromis entre la diminution des co-produits (allophanes, proto-imogolites et hydroxydes d'aluminium) et la dégradation des tubes.

Au cours de ce travail, des tests d'optimisation de la purification de la synthèse ont été entrepris. L'objectif a été de diminuer la quantité de proto-imogolite et d'allophanes (Figure 2.1 à gauche), co-produits présents en proportions massiques de l'ordre de 30 %.[5] Comme discuté dans le Chapitre 1, ces co-produits présente la même structure locale que l'imogolite correspondante. Pour IMO-CH_3, la purification consiste aussi à diminuer la quantité d'hydroxydes d'aluminium en suspension. Leur présence est attestée à l'œil nu par la turbidité de la solution. En effet ce composé diffuse la lumière de par leur géométrie en plaquettes (d'une longueur de quelques centaines de nanomètres). Des tests de centrifugation à plusieurs vitesses se sont avérés infructueux pour diminuer la quantité de ce co-produit car les nanotubes d'IMO-CH_3 sont agrégés en fagots comme attesté par les images acquises en cryo-microscopie électronique à transmission (Cryo-TEM) (Figure 2.1 à droite). Il est donc difficile de séparer les plaquettes d'hydroxyde d'aluminium des fagots d'IMO-CH_3. Les images de Cryo-TEM ont été acquises sur un microscope ThermoFischer Titan Themis 300 au Laboratoire de la Matière condensée à l'Ecole Polytechnique par Eric Larquet. Cette technique consiste à vitrifier l'eau comprise dans les échantillons en les refroidissant rapidement. Les échantillons sont ensuite étudiés par microscopie électronique à transmission. Les grilles de microscopie sont obtenues en déposant une goutte de 4 µL, en épongeant l'excès puis en plongeant la grille dans l'éthane liquide à l'aide d'une guillotine.

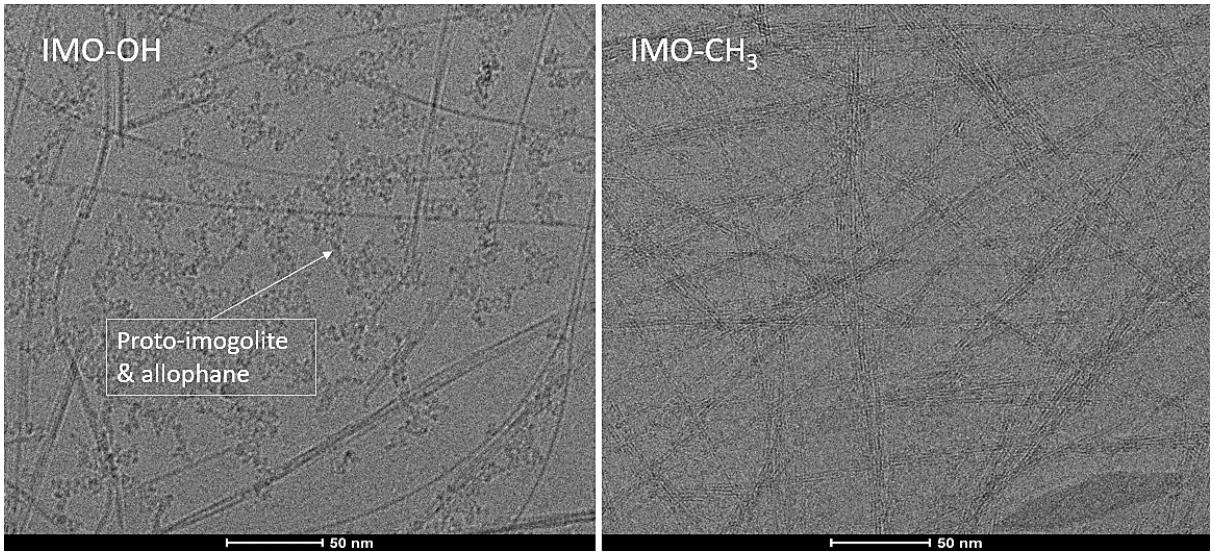

Figure 2.1. Images de cryo-microscopie électronique à transmission acquises au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (Ecole Polytechnique) par Eric Larquet. A gauche se trouve une image d'IMO-OH diluée dix fois. Les impuretés de proto-imogolite et d'allophane sont visibles. A droite se trouve une image d'IMO-CH_3 diluée quatre fois. Les impuretés ne sont pas visibles, cependant les nanotubes s'agrègent en fagots.

Des tests de purification de la synthèse d'IMO-OH à l'aide d'ultrafiltration tangentielle utilisant des membranes de 100 kDa sont réalisés. Cette méthode est déjà utilisée pour concentrer la suspension jusqu'à 6 – 8 $g.L^{-1}$. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (décrite en partie « 2.2.1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR) ») est utilisée sur les résidus secs des solutions de filtrat et de rétentat (Figure 2.2). Le détail des attributions des différentes bandes est discuté par la suite. L'impact de l'ultrafiltration est principalement visible sur la bande à 940 – 990 cm^{-1} caractéristique de l'élongation de la liaison Si-O. Elle caractérise ainsi les liaisons Si-O-Al.

Si le tétraèdre de silicium est isotrope, toutes ses liaisons sont équivalentes, la géométrie résultante du matériau est sphérique et un seul pic est observable en spectroscopie infrarouge. En revanche, si une des trois liaisons Si-O-Al est de longueur différente, le tétraèdre de silicium est anisotrope, la géométrie résultante pour le matériau est un cylindre et un doublet est observable en spectroscopie infrarouge. C'est la géométrie des imogolites. Le doublet est donc caractéristique de la forme tubulaire de ces argiles.

Dans le cas du rétentat, le doublet est observé. Les imogolites y sont donc présentes. Pour le filtrat, seul un pic est présent (Figure 2.2). Des impuretés de géométrie sphérique (les allophanes et les proto-imogolites) ont donc été filtrées. L'ultrafiltration tangentielle fonctionne pour purifier la suspension. Cependant, les nanotubes d'imogolites obstruent petit à petit la membrane ce qui rend cette méthode

difficile à mettre en œuvre pour les suspensions de concentration 6-8 g.L^{-1}. Elle n'a donc pas été retenue pour la préparation des lots suivants.

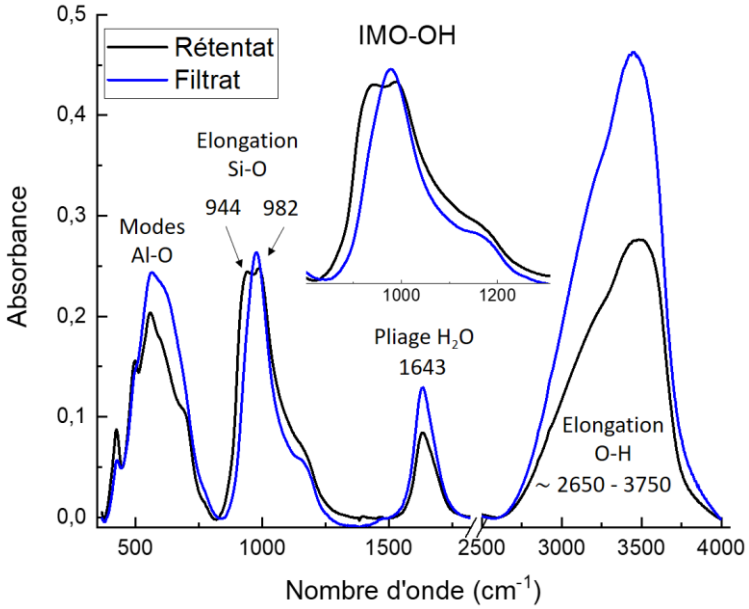

Figure 2.2. Spectres infrarouge à transformée de Fourier, sur des pastilles composées à 95 % massique de bromure de potassium, des filtrat (en bleu) et rétentat (en noir) d'IMO-OH traitée par ultrafiltration tangentielle. La membrane utilisée est de 100 kDa. Ligne de base est déterminée à l'aide d'une pastille de bromure de potassium pur.

2.1.4. Obtention de poudres d'imogolite

Pour les mesures de réflexion diffuse (« 2.3. La spectroscopie de réflexion diffuse ») et pour l'étude de la radiolyse des imogolites à l'aide du LINAC (« 2.6.2. ALIENOR - Accélérateur linéaire d'électrons (LINear ACcelerator LINAC) »), les imogolites sont utilisées sous forme de poudre. La lyophilisation sous vide à -55 °C de la suspension permet d'obtenir un solide ressemblant à du coton. Il est broyé manuellement. Dans l'étude de la radiolyse de l'imogolite, maîtriser l'eau présente dans la poudre est essentiel. Avant d'équilibrer les poudres à différentes humidités relatives, elles sont traitées thermiquement à 110 °C pour IMO-CH_3 et à 220 °C pour IMO-OH pendant douze heures à pression ambiante. Cette température est suffisante pour éliminer l'eau présente dans la poudre comme discuté dans les travaux de Ackerman *et al.* pour IMO-OH.[6] Pour IMO-CH_3, sa cavité étant hydrophobe, l'eau se situe à l'extérieur des nanotubes. Nous considérons que la température de 110 °C est suffisante pour retirer l'eau présente dans la poudre correspondante. La relation entre imogolite et eau est discutée en détails au Chapitre 4.

2.1.5. Obtention de films autoportés d'imogolites

L'étude des imogolites par radiolyse pulsée sur la plateforme ELYSE (« 2.6.1. Plateforme ELYSE – Accélérateur d'électrons picoseconde pour la radiolyse pulsée ») est réalisée sur des films autoportés. Ils ont pour objectif d'être le plus épais possible tout en étant transparents pour permettre les mesures de spectroscopie UV-Visible nécessaires aux expériences de radiolyse pulsée.

Les films sont produits à partir de suspensions d'imogolites et d'un système Büchner présentant un filtre dont les pores ont un diamètre de 0,22 µm. Ils sont ensuite séchés à l'air libre (Figure 2.3). Ils présentent un diamètre de 25 mm et une épaisseur de 150 à 300 µm selon les conditions expérimentales et les systèmes. L'épaisseur dépend de l'humidité relative à laquelle les films sont soumis. L'épaisseur des films est déterminée à l'aide d'un pied à coulisse. Les films d'IMO-CH_3 présentent une épaisseur de 280 et 290 µm pour les humidités relatives de 3 et 43 % respectivement. L'épaisseur des films d'IMO-OH est de 150 µm pour les humidités relatives de 11 et 43 %. La surface massique des films est similaire pour IMO-OH et IMO-CH_3 quelle que soit l'humidité relative. Elle vaut environ 200 $g.m^{-2}$.

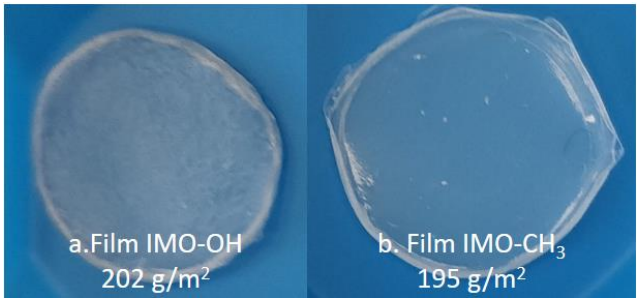

Figure 2.3. Photographie de films autoportés d'IMO-OH (a) et d'IMO-CH_3 (b) préparés à l'aide d'un fritté et d'un filtre dont les pores présentent un diamètre de 0,22 µm.

Puisque la différence d'épaisseur entre les films d'IMO-CH_3 et d'IMO-OH varie d'un facteur deux alors que leur surface massique est similaire, cela signifie que la porosité d'IMO-CH_3 est plus importante qu'IMO-OH. Il est estimé que 37 % du volume est occupé par l'imogolite dans le premier cas contre 50 % dans le second. Cette différence s'explique par la flexibilité des nanotubes. IMO-OH est entourée d'eau sur la surface externe et sa cavité est remplie d'eau. Les tensions interfaciales imposées sur le tube justifient sa flexibilité. Lors de la production du film, les nanotubes s'entremêlent pour former un réseau qui peut être apparenté à « un plat de spaghettis cuits ». La flexibilité d'IMO-OH est visible sur l'image cryo-TEM de la Figure 2.1 (à gauche). IMO-CH_3 est aussi entourée d'eau mais sa cavité est hydrophobe. Les tensions interfaciales imposent dont qu'elle soit rigide. Le réseau formé par les

nanotubes d'IMO-CH_3 dans le film ressemble donc à « un plat de spaghettis crus ». Il est d'ailleurs clairement visible dans l'image cryo-TEM de la Figure 2.1 (à droite).

2.2. Méthodes de caractérisation des imogolites

Après leur synthèse et leur purification, les imogolites sont caractérisées à l'aide de la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR), de la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et de la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide. Les deux premières techniques sont systématiquement utilisées comme outil d'appréciation de la qualité de synthèse. La RMN est adaptée à l'étude des défauts au niveau de la structure locale et nous sert à définir les défauts produits sous irradiation. Cette discussion sera détaillée dans le Chapitre 4. D'autres méthodes ont été essentielles à notre étude. La spectrométrie de masse (ICP-MS) et la spectroscopie d'émission (ICP-AES) atomique à plasma inductif permettent de quantifier les molécules encapsulées dans la cavité d'IMO-CH_3, à savoir le ferrocène et l'éosine Y. L'analyse thermogravimétrique (ATG) et la mesure d'isothermes d'adsorption de l'eau caractérisent l'interaction entre eau et imogolite. Les isothermes d'adsorption de l'eau dans les imogolites quantifient l'hydratation en fonction de l'humidité relative et informent sur l'affinité entre l'eau et ces échantillons. L'ATG confirme que les échantillons à différentes humidités relatives sont à l'équilibre en mesurant la quantité d'eau évaporée en fonction de la température.

2.2.1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie FT-IR est une méthode rapide d'appréciation de la synthèse (Figure 2.4). Elle exploite l'existence de fréquences spécifiques de vibrations (modes vibratoires) des groupements chimiques présents dans une molécule ou dans un matériau. Elle permet ainsi de montrer la présence d'un groupement fonctionnel ou d'une liaison chimique. Un mode vibratoire est actif dans le domaine de l'infrarouge s'il est associé à une modification du moment dipolaire de la molécule. Quand une fréquence du rayonnement incident est identique à une fréquence de vibration de la liaison et si la vibration considérée induit une modification de la distribution des charges électriques entraînant une variation du moment dipolaire de la molécule, alors il y a absorption d'énergie.

Il est souvent d'usage de distinguer les mouvements d'élongation, notés ν, pour lesquels les longueurs des liaisons varient mais les angles restent les mêmes, des mouvements de déformation, notés σ, pour lesquels les longueurs de liaison restent les mêmes, mais les angles varient.

Les mesures de FT-IR sont réalisées en transmission en utilisant des pastilles (100 mg). Elles sont préparées en diluant 1 % en masse de l'échantillon dans le bromure de potassium (KBr). La poudre obtenue est pressée avec une pression de 10 tonnes, ce qui permet d'obtenir la pastille. La ligne de base est mesurée en utilisant une pastille de KBr pur. Par ailleurs, le KBr est hygroscopique, ce qui rend la quantification de l'eau dans les imogolites par cette méthode impossible. L'appareil utilisé est le

spectromètre Tensor 27 FT-IR de marque Bruker. Les spectres infrarouge sont enregistrés, sur une gamme de nombres d'onde allant de 4000 à 370 cm^{-1} et en accumulant 100 acquisitions. La résolution est de 4 cm^{-1}.

Comme discuté dans la partie « 2.1.3. Purification de la suspension d'imogolite », la présence d'un doublet (à 944 et 982 cm^{-1} pour IMO-OH et 910 et 961 cm^{-1} pour IMO-CH_3)[7] du mode d'élongation Si-O est caractéristique de la géométrie tubulaire. Un doublet indique que les liaisons Si-O-Al du tétraèdre de silicium ne sont pas équivalentes révélant un environnement anisotrope. C'est une condition nécessaire pour obtenir un tube. IMO-CH_3 et IMO-OH présentent le doublet attendu. La forme tubulaire des échantillons est ainsi avérée. La diffusion des rayons X aux petits angles est une méthode d'analyse complémentaire permettant de confirmer la géométrie tubulaire des échantillons.

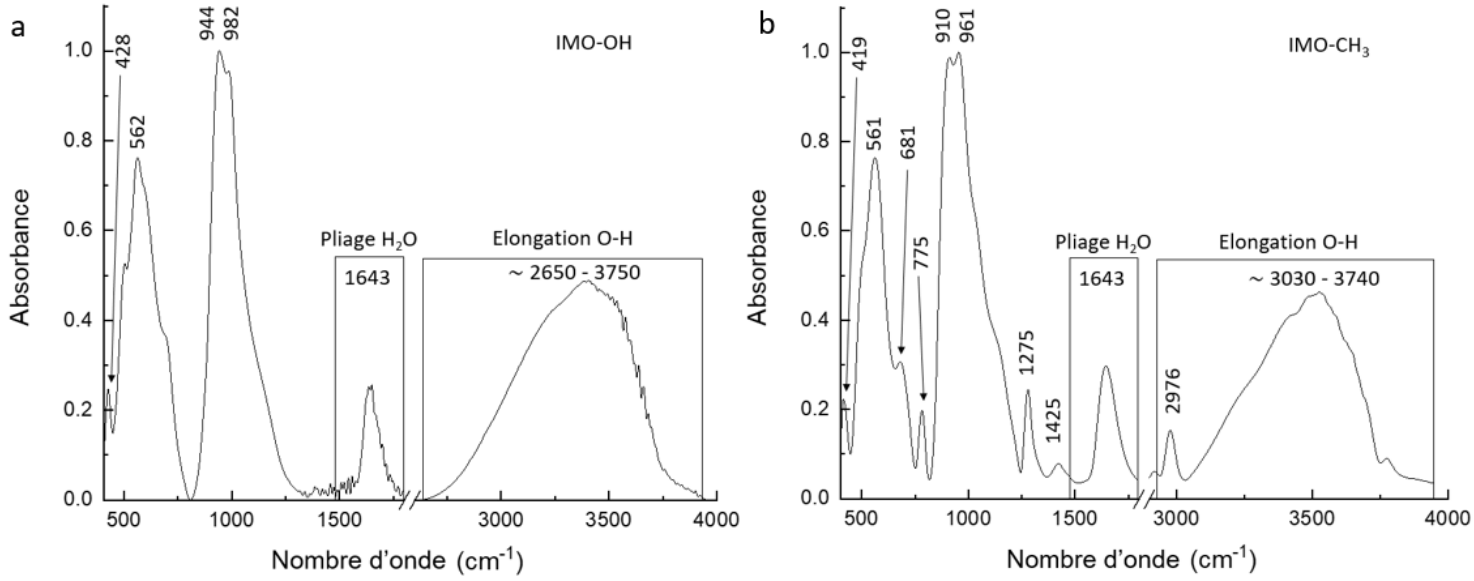

Figure 2.4. Spectres infrarouge d'IMO-OH (a) et d'IMO-CH_3 (b). L'attribution des bandes provient de l'étude réalisée par Liao et al.[7]

Les bandes d'élongation asymétrique CH_3 à 2976 cm^{-1}, de basculement CH_3 et de déformation Si-C à 775 cm^{-1} démontrent la présence des fonctions méthyles dans IMO-CH_3. La présence de liaisons hydroxyles est montrée dans les spectres infra-rouge d'IMO-OH.[7] A 1643 cm^{-1}, la bande de pliage de l'eau est présente pour les deux imogolites.[7] Les échantillons sont donc hydratés. La bande d'élongation O-H, apparaît large et intense pour les deux imogolites. Un résumé de l'attribution des bandes est proposé en Tableau 2.1.

Attribution des bandes	Nombre d'onde (cm^{-1})	
	IMO-OH	IMO-CH_3
Elongation asymétrique CH_3	-	2976
Déformation symétrique du groupement méthyle dans Si-CH_3	-	1275
Basculement CH_3 & élongation Si-C	-	775
Elongation Si-O	944 & 982	910 & 961
Modes Al-O	562	561
Pliage de H_2O	1643	1643
Elongation O-H	3030 - 3740	3030 - 3740

Tableau 2.1. Tableau récapitulant les bandes de vibration et les nombres d'onde correspondants pour IMO-OH et IMO-CH_3.[7]

En résumé, le doublet observé vers 960 cm^{-1} est une conséquence de la forme tubulaire. Il est présent pour les deux imogolites. La présence de fonctions méthyles liées à des atomes de silicium est démontrée par la spectroscopie infra-rouge pour IMO-CH_3. L'analyse de courbes de SAXS est complémentaire pour quantifier les paramètres de la géométrie tubulaire telle que le diamètre ou le remplissage de la cavité.

2.2.2. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

2.2.2.1. Principe de la Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et méthode expérimentale

La diffusion des rayons X aux petits angles est une technique basée sur l'interaction élastique entre un faisceau de photons et les nuages électroniques de l'échantillon. Ce sont les inhomogénéités de densité électronique du matériau qui vont permettre la diffusion et qui vont donc être étudiées ici.[8] La diffusion aux petits angles permet l'étude de la forme, de la taille et de la dispersion de matériaux aux tailles caractéristiques comprises entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres.

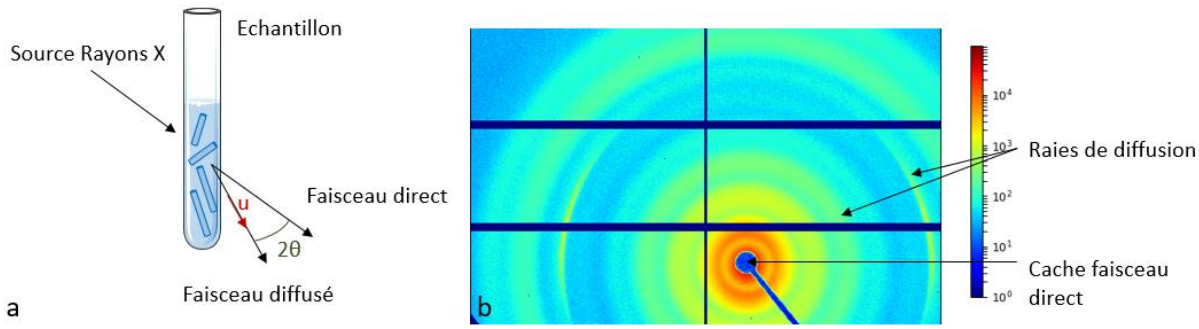

Figure 2.5. a. Principe de la diffusion des rayons X. b. Image de diffusion obtenue par SAXS d'IMO-CH_3.

Lorsqu'un rayonnement cohérent de rayons X de flux N_0 (en coups.s^{-1}) irradie un matériau, celui-ci diffuse une partie ΔN du flux dans la direction $\vec{u}$ avec un angle solide $\Delta\Omega$ selon l'équation (2.1). Dans cette formule, ΔN est le flux diffusé, T la transmission, V le volume, e_s l'épaisseur de l'échantillon et $\frac{d\sigma}{d\Omega}\,\vec{u}$ la section efficace de diffusion après l'interaction entre le matériau et les rayons X.[9] Cette section efficace est caractéristique de l'échantillon.

$$\Delta N = N_0 T \frac{e_s}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}\,\vec{u}\,\Delta\Omega \tag{2.1}$$

Le flux diffusé dépend des paramètres expérimentaux liés à l'échantillon et au montage expérimental. Pour s'en affranchir, l'intensité diffusée I est utilisée plutôt que le flux diffusé. Dans le cas où les flux direct et diffusé sont mesurés sur un même appareil, l'intensité diffusée est définie comme la section efficace de diffusion par unité de volume (équation (2.2)) issue de l'équation (2.1).

$$I = \frac{1}{V}\frac{d\sigma}{d\Omega}\,\vec{u} = \frac{\Delta N}{N_0 T e_s \Delta\Omega} \tag{2.2}$$

L'intensité diffusée est obtenue en fonction de l'angle ϑ (Figure 2.5). Ce dernier dépend de la longueur d'onde du rayonnement incident λ. Il est possible de s'en affranchir en utilisant le vecteur de diffusion q, défini dans équation (2.53). Il dépend ainsi de d, la distance entre l'échantillon et le détecteur et p la distance entre le pixel du détecteur considéré et le centre du faisceau direct.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta) = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\left(\frac{1}{2}tan^{-1}(\frac{p}{d})\right) \tag{2.3}$$

La distance d est déterminée en mesurant un échantillon de référence dont les pics de diffusion sont connus. La référence utilisée pour notre étude est le tétradécanol. C'est un alcool primaire de la famille des alcools gras saturés. Il forme des phases lamellaires bien organisées. Ses pics de diffusion sont utilisés pour la calibration. La distance p est déterminée par rapport à la position du faisceau direct en mesurant son image.

Le résultat de la mesure apparaît sous la forme d'une image de diffusion (Figure 2.5.b). Une courbe de diffusion est ensuite obtenue par regroupement radial.

La diffusion des rayons X se fait sous vide avec un appareil Xeuss 2.0 (Xenocs). L'échelle des vecteurs de diffusion mesurée varie de 0,03 $Å^{-1}$ à 1,6 $Å^{-1}$. Lorsqu'ils sont liquides, les échantillons sont placés dans des capillaires en verre scellés de diamètre 1,5 mm. Pour soustraire la contribution des capillaires et de l'eau (pour ne mesurer que la diffusion des imogolites), un capillaire identique rempli d'eau est mesuré. Sa contribution est retirée à la courbe de diffusion des imogolites. Il est possible de mesurer les échantillons sous forme de poudre. Dans ce cas, la poudre est placée dans un capillaire en kapton. Un capillaire vide identique est aussi mesuré pour soustraire sa contribution à la courbe de diffusion.

2.2.2.2. Application de la diffusion des rayons X aux petits angles aux imogolites

Les courbes SAXS présentées en Figure 2.6 sont obtenues pour des suspensions d'imogolite. Aux grand vecteurs de diffusion (pour q supérieur à 0,1 $Å^{-1}$), des oscillations apparaissent clairement pour IMO-CH_3, indiquant une géométrie tubulaire selon le modèle analytique de diffusion développé par Amara *et al.*[10] Ce modèle s'appuie sur la géométrie d'un cylindre creux. Les positions de ces oscillations sont cohérentes avec un tube de rayon 10 Å et une épaisseur de paroi de 5,5 Å, valeurs correspondant à la géométrie attendue pour IMO-CH_3. Les paramètres utilisés dans ce modèle sont résumés dans le Tableau 2.2.

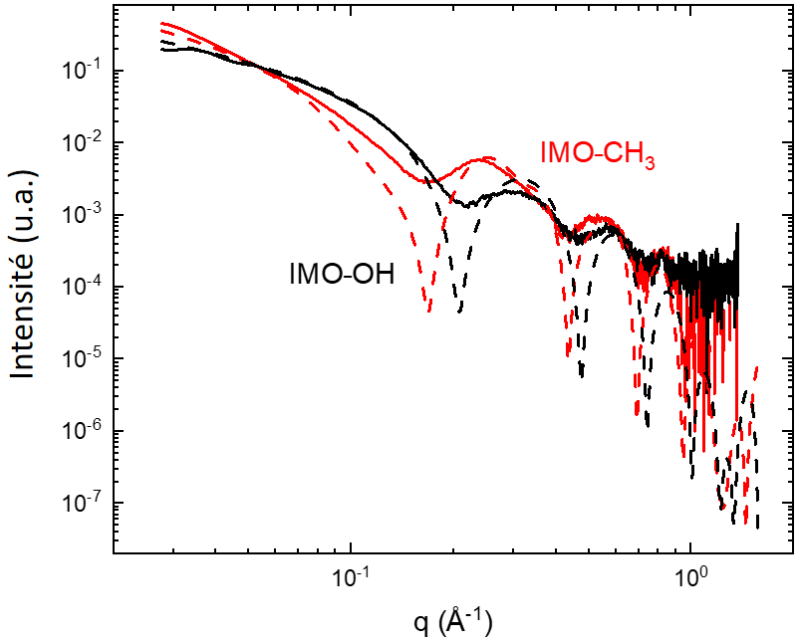

Figure 2.6. Courbes d'intensité normalisées en fonction du vecteur de diffusion q de suspensions d'IMO-OH (ligne noire pleine) et d'IMO-CH_3 (ligne rouge pleine). Les courbes pointillées représentent les courbes de diffusion simulées.

La courbe de diffusion pour IMO-OH présente des oscillations atténuées comparées à celles mesurées pour IMO-CH_3. Cette atténuation peut être interprétée par la présence d'inhomogénéités dans la suspension. En effet, la synthèse d'imogolite s'accompagne de co-produits tels que l'allophane et les proto-imogolites.[5] Le modèle développé par Amara *et al.*,[10] basé sur le cylindre creux, est aussi appliqué dans le cas d'IMO-OH. Les positions des oscillations sont cohérentes avec ce modèle dont les paramètres définissent une épaisseur de paroi 5,5 Å et un rayon interne de 9 Å. Cette dernière valeur est supérieure à la géométrie attendue pour IMO-OH. Cette incohérence peut être expliquée par la présence de co-produits comme l'allophane dont le rayon est plus élevé que l'imogolite. Les paramètres de ce modèle sont résumés dans le Tableau 2.2.

Paramètres simulés	**IMO-OH**	**IMO-CH_3**
Rayon interne (Å)	9	10
Epaisseur de la paroi (Å)	5,5	
Nombre d'atomes de Si par unité structurale	14	16
Paramètre de maille (Å)	4,3	
Densité électronique interne (e^-. $Å^{-3}$)	0,33	0,18
Densité électronique externe (e^-. $Å^{-3}$)	0,33	

Tableau 2.2. Paramètres de la géométrie des imogolites utilisés lors de l'application du modèle du cylindre creux décrit par Amara et al.[10] pour obtenir les courbes simulées dessinées en Figure 2.6.

La position des oscillations pour IMO-OH et IMO-CH_3 confirme donc la monodispersité en rayon des tubes et ainsi la qualité des synthèses.

En plus de la caractérisation de la géométrie des nanotubes, la diffusion des rayons X est adaptée pour quantifier les différences de contraste électronique entre l'intérieur, la paroi et l'extérieur des nanotubes. En effet, ce sont les inhomogénéités de contraste électronique qui permettent la diffusion. La densité électronique interne de l'IMO-OH est égale à la densité électronique externe, correspondant à celle de l'eau. Dans le cas d'IMO-CH_3, la densité électronique interne n'est pas nulle malgré l'hydrophobicité de la cavité. Une étude de spectroscopie infrarouge sur l'eau dans les imogolites indique la présence de molécules d'eau dans la cavité d'IMO-CH_3 en raison de possibles défauts des fonctions méthyles.[11] De plus, la synthèse entraine la production d'alcools qui peuvent aussi pénétrer la cavité (« 2.1.2. Protocole de synthèse des imogolites méthylées IMO-CH_3 »). Cela peut expliquer la valeur non nulle de la densité électronique interne.

Le premier minimum d'intensité diffusée est directement lié à la densité électronique interne du nanotube. L'étude de ce minimum permet ainsi d'étudier le remplissage des tubes par des molécules organiques comme le 3-bromo-1-propanol, décrit par Amara *et al.*[10] ou le colorant *Nile red* décrit par Picot *at al.*[12] Dans ce travail de thèse, l'encapsulation de l'éosine Y (Chapitre 3) et du ferrocène (Chapitre 5) est étudiée. La diffusion des rayons X offre alors la possibilité de mesurer la quantité de molécules situées dans la cavité.

En plus de la spectroscopie infrarouge et de la diffusion des rayons X aux petits angles, la résonance magnétique nucléaire à l'état solide est utilisée afin de caractériser les imogolites, en particulier leur structure locale. En effet, les spectres obtenus permettent d'étudier l'environnement chimique des noyaux étudiés.

2.2.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide

La résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide est une technique qui permet de décrire la structure locale des échantillons et la présence d'impuretés. Les noyaux étudiés pour la caractérisation des imogolites sont ^{27}Al, ^{29}Si et ^{1}H.

2.2.3.1. Principe de la résonance magnétique nucléaire (RMN) et méthode expérimentale

La RMN s'applique aux noyaux ayant un spin non nul. En l'absence de champ magnétique externe, les moments de spin des noyaux sont distribués uniformément, et le moment magnétique total $\vec{M}$ est nul. En présence d'un champ magnétique, il y a une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques (effet Zeeman). L'échantillon est excité par un champ magnétique. Les spins nucléaires vont alors précesser autour de l'axe de ce champ (Figure 2.7). Le retour à l'équilibre s'accompagne d'un signal de relaxation. Grâce à une transformée de Fourier, le spectre est obtenu en fonction de la fréquence. Dans un matériau, plusieurs ensembles de spins vont donner des fréquences différentes, conduisant à la présence de plusieurs pics dans le spectre, caractérisés par leur déplacement chimique (en ppm).

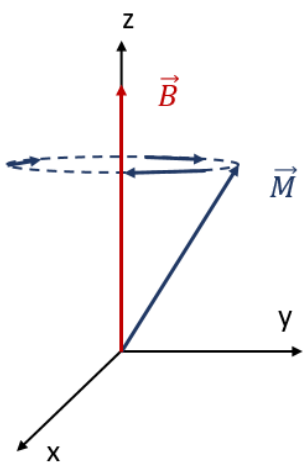

Figure 2.7. Schéma représentant la précession du moment magnétique total $\vec{M}$ autour du champ magnétique $\vec{B}$. La précession suit la levée de dégénérescence des niveaux énergétiques. Le signal de relaxation obtenu permet l'obtention du spectre de RMN.

En RMN du solide, pour annuler l'anisotropie du déplacement chimique présent dans les échantillons solides, le « Magic Angle » Spinning (MAS) est utilisé. Les échantillons sont placés à 54,7° de l'axe du champ magnétique et tournent à grande vitesse. Dans le cas des noyaux à faible signal de résonance et/ou faible abondance naturelle, comme le ^{29}Si, la polarisation croisée combinée avec le MAS est utilisée, et est appelée CP-MAS. Ainsi, l'aimantation élevée du ^{1}H est transférée au ^{29}Si par interaction dipolaire.

Les données RMN présentées dans ce travail de thèse sont enregistrées au Laboratoire Structure et Dynamique par Résonance Magnétique (LSDRM, dépendant du CEA/NIMBE) par Mélanie Moskura et Thibault Charpentier. Le spectromètre utilisé est un modèle Bruker AVANCE II 500WB fonctionnant avec un champ magnétique de 11,72 T. Les rotors utilisés pour la mesure des poudres présentent un diamètre externe de 4 mm et sont en oxyde de zirconium. La sonde CP-MAS utilisée est un modèle Bruker fonctionnant à une vitesse de rotation de 12 500 Hz. Les spectres MAS ^{27}Al (I = 5/2, où I est le spin) sont enregistrés avec une unique impulsion d'excitation de 1 µs. Les spectres ^{29}Si (I = 1/2) sont enregistrés par polarisation croisée avec ^{1}H avec un temps de contact de 2 ms. Le temps de contact permet l'interaction dipolaire entre les noyaux ^{1}H et ^{29}Si. Les données RMN sont analysées à l'aide d'un code écrit au LSDRM.

2.2.3.2. La résonance magnétique nucléaire appliquée aux imogolites

IMO-OH présente un unique pic fin à -78,8 ppm pour la RMN du ^{29}Si (Figure 2.8.a) qui est caractéristique du silicium tétraédrique partageant trois atomes d'oxygène avec des atomes

d'aluminium.[13] Dans le cas de la RMN du ^{27}Al (Figure 2.8.b), IMO-OH présente un unique pic à 5,8 ppm caractéristique de l'aluminium octaédrique.[14,15] Le pic d'aluminium tétraédrique de faible intensité présent à 63 ppm peut être dû à la présence de défauts dans le tube.[16]

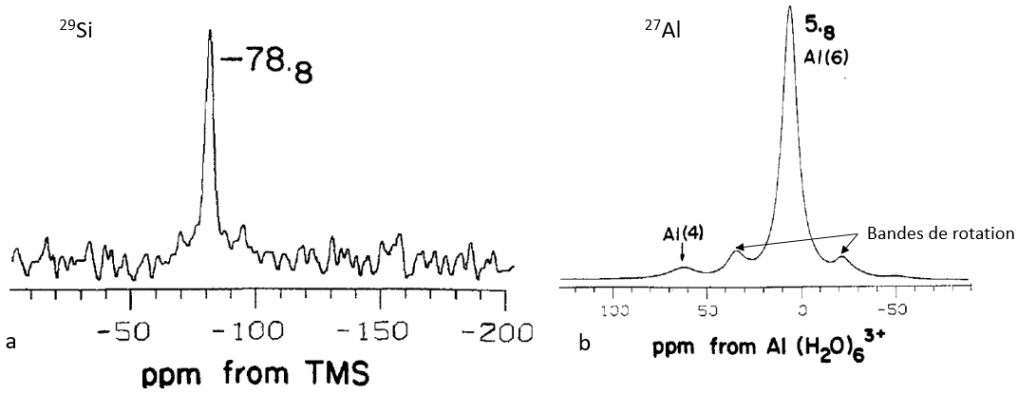

Figure 2.8. Spectres RMN MAS ^{29}Si (a) et ^{27}Al (b) d'IMO-OH mesurés à respectivement 99,3 MHz et 131,3 MHz. Spectres extraits de Goodman et al.[15]

IMO-CH_3 présente un unique pic fin à -42,6 ppm pour la RMN du ^{29}Si (Figure 2.9.a), valeur attendue pour un silicium tétraédrique lié à un atome de carbone et à trois atomes d'aluminium par des ponts oxygène. Le spectre RMN ^{27}Al présente un pic à 5,9 ppm similaire à celui mesuré dans IMO-OH (Figure 2.9.b).

Les spectres RMN ^{27}Al des IMO-OH et IMO-CH_3 sont similaires, démontrant que l'aluminium est exclusivement en coordinence octaédrique dans un environnement local comparable pour les deux échantillons.

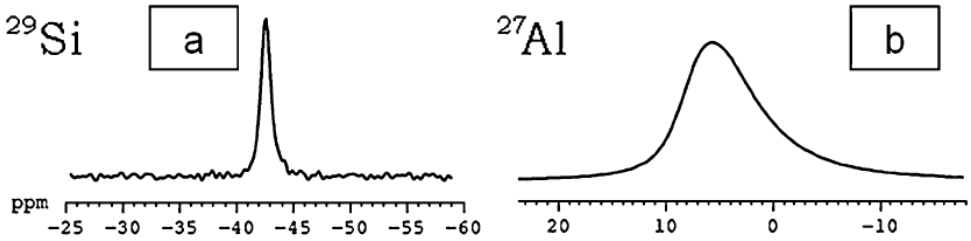

Figure 2.9. Spectres RMN MAS ^{29}Si (a) avec un pic à -42,6 ppm et ^{27}Al (b) avec un pic à 5,9 ppm pour IMO-CH_3, mesurés à 79,3 MHz et 104,3 MHz respectivement. Spectres extraits de Bottero et al.[2]

Des spectres RMN ^{1}H, ^{29}Si et ^{27}Al ont été mesurés sur les imogolites produites pour ce travail de thèse. Ils sont présentés dans la partie « Etude des défauts produits par irradiation » (Chapitre 4).

Les méthodes décrites dans les parties précédentes caractérisent la structure des imogolites. Cependant l'eau qui s'adsorbe sur leur surface fait partie intégrante de ce matériau. Il est donc

primordial de comprendre l'interaction entre l'eau et les imogolites. Ce phénomène est développé dans le Chapitre 4. Les méthodes présentées dans les sections suivantes, à savoir l'analyse thermogravimétrique et la mesure des isothermes d'adsorption d'eau, s'intéressent notamment à la quantité d'eau présente dans les échantillons en fonction de l'humidité relative.

2.2.4. Mesure des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption d'eau dans un échantillon représente la masse d'eau rapportée à la masse sèche du matériau étudié en fonction de l'humidité relative. Cette mesure consiste donc à sécher un matériau puis à mesurer l'évolution de sa masse à humidité relative croissante (adsorption) puis décroissante (désorption).

Les mesures d'isothermes d'adsorption d'eau dans les imogolites ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement de l'Université de Lorraine par Cédric Carteret. Les isothermes d'adsorption et désorption complète d'eau ont été enregistrées à 25 °C à l'aide d'un analyseur volumétrique d'adsorption de modèle MicrotracBEL Belsorp-Max équipé de trois capteurs de pression (133 kPa, 1,33 kPa and 13,3 Pa). Des temps d'acquisition d'une semaine sont choisis pour prendre en compte les cinétiques lentes d'équilibre. Ces isothermes d'adsorption ont été mesurées sur des poudres d'IMO-OH et d'IMO-CH_3. Préalablement à la mesure, les échantillons ont été chauffés à 100 °C sous vide (à environ 3.10^{-6} Pa) pendant vingt heures pour retirer toute l'eau. Les isothermes d'adsorption d'eau dans IMO-OH et IMO-CH_3 sont présentées dans le Chapitre 4.

Pour confirmer la quantité d'eau présente dans une imogolite à une humidité relative donnée, l'analyse gravimétrique a été utilisée. Les mesures ont été réalisées sur des poudres préalablement équilibrées à une humidité relative donnée.

2.2.5. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée pour quantifier la quantité d'eau dans une poudre équilibrée à une humidité relative donnée. Elle consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température dans une atmosphère contrôlée. Elle permet d'étudier le comportement d'un matériau à différentes températures, d'observer le caractère réversible ou non de ses modifications et de mesurer, aux températures critiques, la perte de masse de l'échantillon.

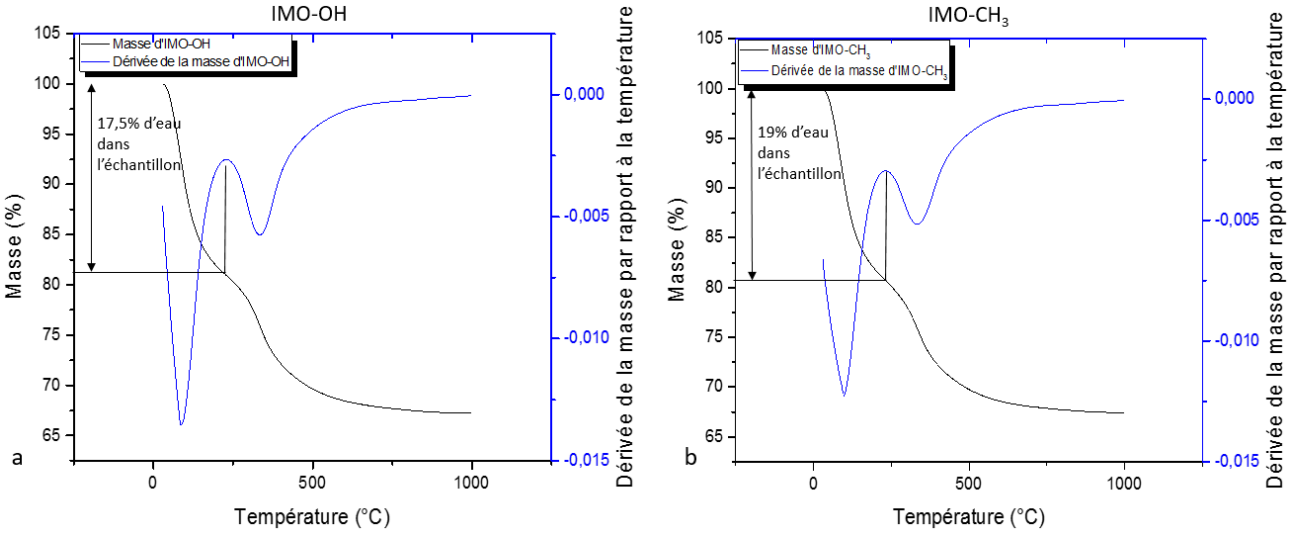

Figure 2.10. Courbes ATG d'IMO-OH (a) et d'IMO-CH_3 (b) préalablement équilibrées à 43 % d'humidité relative. Pour mesurer la quantité d'eau (en %), la différence de masse est mesurée entre la masse à la température ambiante (masse initiale) et la masse correspondant au premier maximum de la courbe dérivée.

La mesure est réalisée à l'aide de l'appareil TGA/DSC 1 de Mettler-Toledo. L'échantillon est placé dans un creuset en alumine de 70 µL et est chauffé avec une rampe en température de 5 °C.min^{-1} de 25 °C à 1000 °C. La perte de masse de l'échantillon (entre 10 et 20 mg) est mesurée avec une balance de précision (au µg près) en fonction de la température sous atmosphère inerte d'azote, avec un débit de 50 mL.min^{-1}. La masse mesurée est rapportée à la masse initiale. La dérivée de ce suivi permet d'identifier facilement les températures auxquelles l'eau est éliminée. Sur la Figure 2.10, il apparaît que l'eau est évaporée à deux températures distinctes. Cela atteste de l'existence de différents environnements de l'eau dans les poudres d'imogolite. L'interaction entre l'eau et l'imogolite est développée au Chapitre 4.

Dans le cas d'IMO-CH_3, la cavité hydrophobe permet l'encapsulation de molécules organiques.[10,12] L'encapsulation de l'éosine Y sert de test pour sa possible utilisation en tant que photorécepteur car elle absorbe dans le visible (elle est rose). Par ailleurs, le ferrocène est choisi car c'est un couple redox de référence et de taille adaptée pour pénétrer dans la cavité d'IMO-CH_3. Il permet d'étudier l'impact de l'environnement interne des nanotubes sur ses propriétés d'oxydoréduction. Le prérequis à ces analyses est de connaître la quantité de molécules présentes dans les tubes. La diffusion des rayons X est un moyen de la mesurer. Ces résultats sont confirmés à l'aide d'une technique alternative, la spectrométrie de masse de plasma à couplage inductif pour l'éosine Y et la spectroscopie d'émission atomique de plasma à couplage inductif pour le ferrocène.

2.2.6. Quantification des molécules encapsulées par plasma à couplage inductif

2.2.6.1. Spectrométrie de masse de plasma à couplage inductif (ICP-MS) pour la quantification de l'éosine Y

L'ICP-MS permet de détecter et de quantifier des éléments sous forme de trace (en partie par million, ppm) et d'ultra-trace (*part per billion* en anglais ou ppb) pour une majorité des éléments du tableau périodique. L'analyse se déroule en quatre étapes : la nébulisation, l'ionisation, la séparation par masse et la détection (Figure 2.11). L'échantillon sous forme liquide est introduit dans le nébulisateur par une pompe péristaltique. La nébulisation permet à l'échantillon de passer sous forme d'aérosol, transporté par l'argon, qui est le gaz porteur. La torche à plasma d'argon vaporise, dissocie et ionise les éléments de l'aérosol grâce à sa très haute température (6000 à 10000 °C). Les ions passent à travers l'échantilloneur et l'écorceur qui définissent des chambres à vide croissant permettant d'accéder à la partie spectromètre de masse sous vide secondaire. Un système de lentilles focalise le faisceau avant le quadripôle qui sépare les ions en fonction de leur rapport masse sur charge. Le cation sélectionné est ensuite dirigé vers le détecteur composé de dynodes chargées négativement. Une dynode est composée d'une électrode, recevant l'ion de la mesure, en contact avec un film qui émet des électrons secondaires. Lors du contact de l'ion sur les dynodes, ces dernières réémettent donc des électrons se dirigeant vers d'autres dynodes pour obtenir un effet boule de neige. Ce système permet d'amplifier environ cent fois le signal pour améliorer la sensibilité. Le signal se mesure en nombre de coups.

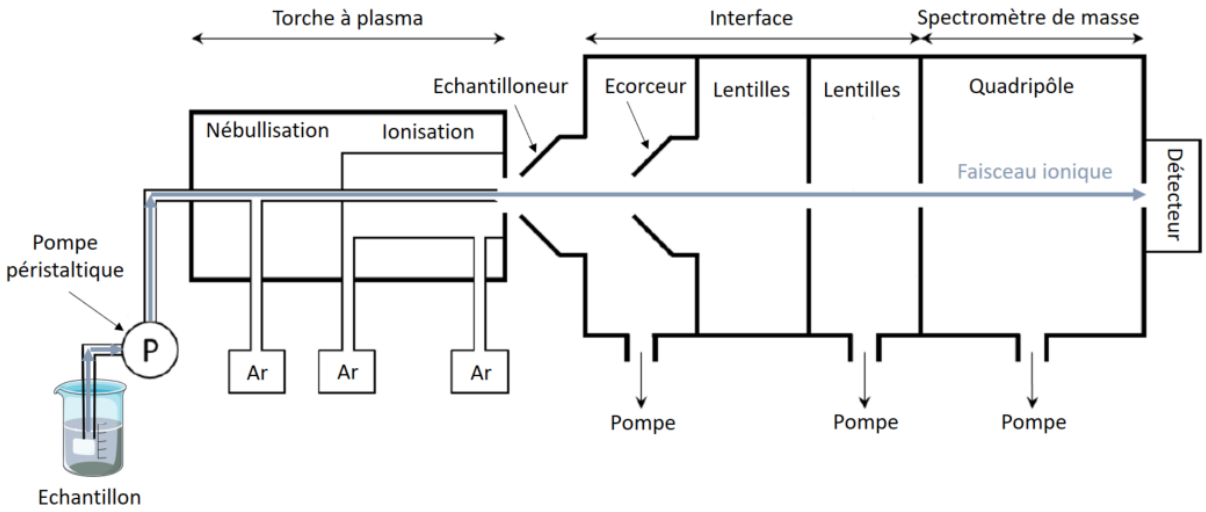

Figure 2.11. Schéma représentant le principe de l'ICP-MS, inspiré de la référence[4]

L'appareil ICP-MS utilisé dans ce travail de thèse est un modèle quadrupôle ICMPS ICAPQ (ThermoFisher Scientific). Les éléments étudiés à l'aide de l'ICP-MS sont l'aluminium et le brome pour la quantification de molécules d'éosine Y présente dans la cavité d'IMO-CH_3. En effet, l'éosine Y est une petite molécule organique comprenant quatre atomes de brome (Figure 2.12). Les échantillons sont sous forme liquide. Ils sont dilués par pesée avec de l'acide nitrique à 2 % dans de l'eau milliQ. L'acide permet à priori de dissoudre l'imogolite. L'aluminium est choisi comme élément pour calculer la quantité d'éosine Y par rapport à la quantité d'IMO-CH_3. En effet, le silicium requiert un protocole de préparation plus complexe à mettre en place et donc n'a pas été utilisé au cours de ce travail. Une calibration est effectuée à chaque campagne de mesures avec des solutions étalons SPEX CertiPrep d'aluminium 1000 ppm dans 2 % d'acide nitrique et d'ions bromure 1000 ppm dans l'eau.

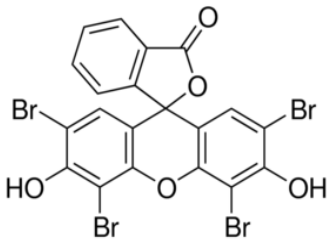

Figure 2.12. Formule chimique de l'éosine Y

Une méthode alternative est choisie pour quantifier le fer provenant du ferrocène encapsulé dans les nanotubes d'imogolites, la spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES). En effet, dans le cas du fer, la mesure par ICP-MS est complexe. Des ions polyatomiques se forment entre l'argon et l'azote ou l'oxygène de l'air pour donner des rapports masse sur charge identiques à ceux des isotopes du fer.

2.2.6.2. Spectroscopie d'émission atomique de plasma à couplage inductif pour la quantification de ferrocène

La spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES) est une technique d'analyse se basant sur la nébulisation d'un échantillon liquide suivie d'une excitation des atomes étudiés par le plasma. Les atomes excités émettent ensuite à des longueurs d'onde caractéristiques, ce qui permet leur dosage. Cette méthode d'analyse est moins sensible que l'ICP-MS. Elle permet néanmoins la quantification d'éléments sous forme de traces dans un échantillon (ppm).

L'appareil ICP-AES utilisé pour cette étude est un modèle Optima 2000 DV Perkin Elmer. Les éléments étudiés par ICP-AES sont l'aluminium et le fer pour quantifier la quantité de ferrocène (Figure 2.13) encapsulé dans IMO-CH_3. Les longueurs d'onde utilisées pour le fer sont 238,204; 239,562 et

259,939 nm et 396,153 nm pour l'aluminium. La préparation des échantillons est la même que celle décrite dans les expériences d'ICP-MS. Une calibration est effectuée à chaque campagne de mesures avec des solutions étalons SPEX CertiPrep d'aluminium 1000 ppm et de fer 1000 ppm dans une solution aqueuse contenant 2 % d'acide nitrique.

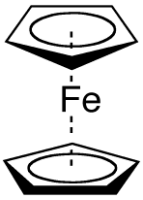

Figure 2.13. Formule chimique du ferrocène

Le ferrocène encapsulé dans IMO-CH_3 est donc quantifié par ICP-AES. L'effet de son encapsulation sur ses propriétés d'oxydoréduction est ensuite étudié par des méthodes d'électrochimie, notamment la voltamétrie cyclique. Cette méthode est détaillée dans la suite de ce chapitre (partie « 2.8. Voltamétrie cyclique »). S'assurer que les synthèses sont de bonne qualité et comprendre l'interaction entre molécules (eau, ferrocène et éosine Y) et imogolites sont des prérequis essentiels avant de continuer la caractérisation des imogolites. Dans la suite de ce chapitre, nous discuterons des techniques utilisées pour construire la structure de bandes d'IMO-OH et d'IMO-CH_3. La spectroscopie de réflexion diffuse est la méthode privilégiée pour déterminer l'énergie de bande interdite d'un semi-conducteur. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X de surface ou sur des particules isolées a permis de mesurer l'énergie du haut de la bande valence et le travail de sortie de l'imogolite. Un diagramme de bandes a donc pu être proposé pour ces deux matériaux.

2.3. La spectroscopie de réflexion diffuse

L'énergie de bande interdite est définie comme l'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, il doit être excité par un photon d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de bande interdite. Cette énergie est un paramètre essentiel des semi-conducteurs et sa connaissance est nécessaire pour les applications en optique, électronique ou en photocatalyse.

2.3.1. Energie de bande interdite et transitions électroniques

La spectroscopie en mode réflexion diffuse est la méthode communément utilisée pour déterminer expérimentalement l'énergie de bande interdite des semi-conducteurs. De plus, cette technique permet de définir le type de transition électronique mise en jeu. En effet, une transition peut être directe ou indirecte, et autorisée ou interdite. Une transition est *autorisée* si l'énergie du photon est égale ou supérieure à l'énergie de bande interdite et si le moment dipolaire de transition est non nul. Ce dernier est exprimé comme le produit de trois termes : le moment électronique de transition (qui dépend de la distribution des électrons dans les fonctions d'ondes spatiales des états initial et final) et de deux intégrales de recouvrement liées au spin électronique et aux fonctions d'onde nucléaires. Le moment électronique de transition définit la règle de sélection par la symétrie. L'intégrale de recouvrement de spin régule la règle de sélection de spin. L'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde nucléaire est liée au principe de Franck-Condon. Si l'un de ces termes s'annule, alors le moment dipolaire de transition est nul et la transition est *interdite*. Une explication plus détaillée est donnée par Montalti *et al.*[17]

La structure de bande peut être représentée dans la première zone de Brilloin en traçant l'énergie des électrons en fonction du vecteur d'onde $\vec{k}$ (Figure 2.14). La première zone de Brilloin est définie comme la maille élémentaire dans l'espace réciproque (espace des vecteurs d'onde dans le cas des ondes). Les bandes d'énergie y sont décrites par des familles de paraboles. La transition électronique doit respecter la conservation de la quantité de mouvement (associée au vecteur d'onde $\vec{k}$). La solution la plus simple est la transition verticale où Δk est nul. C'est la transition *directe*. Si Δk est non nul, la transition électronique est possible avec la participation des vibrations du réseau c'est-à-dire avec l'intervention d'un phonon (quantum d'énergie de vibration du solide). Cette transition est dite *indirecte*. Puisqu'elle nécessite l'interaction simultanée d'un photon et d'un phonon, la probabilité d'une transition indirecte est inférieure à celle d'une transition directe.[18]

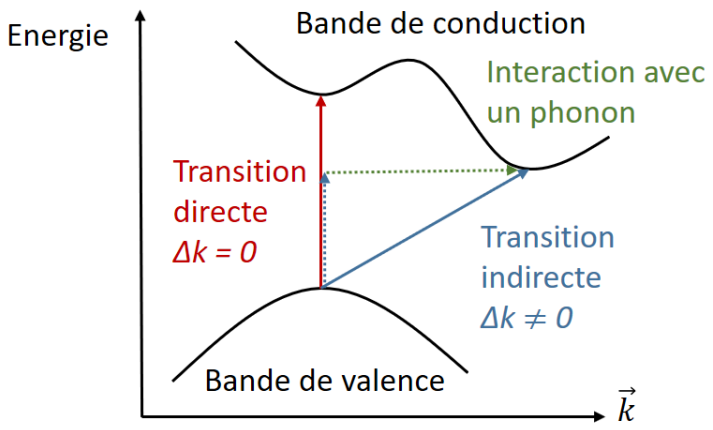

Figure 2.14. Représentation de la première zone de Brilloin avec l'énergie des électrons en fonction du vecteur d'onde $\vec{k}$. Un exemple de transition directe et indirecte y est donné. Schéma adapté de la référence.[19]

Le coefficient d'extinction α pour une énergie de photon donnée $h\nu$ est proportionnel à la probabilité de la transition. Une transition directe est plus probable qu'une transition indirecte. De même, une transition autorisée est plus probable qu'une transition interdite. Le type de transition est défini par le coefficient *n.* La relation reliant le coefficient d'extinction α et le type de transition selon le coefficient *n* en fonction de l'énergie du photon incident est définie par l'équation (2.4). Dans cette équation, E_g est l'énergie de bande interdite (eV), *h* est la constante de Planck (J.s), *B* est la constante d'absorption et *v* la fréquence de la lumière (s^{-1}).

$$\alpha(h\nu) \approx B(h\nu - E_g)^{\gamma} \tag{2.4}$$

La représentation du coefficient d'extinction α à la puissance $1/\gamma$, correspondant au type de transition mise en jeu, en fonction de l'énergie des photons donne une droite. C'est la représentation de Tauc.[20–22] Le coefficient γ tel que $\alpha^{1/\gamma}$ est linéaire est donc recherché. Il se décline ainsi :

- γ = 2 indique une transition indirecte autorisée
- γ = 3 indique une transition indirecte interdite
- γ = ½ indique une transition directe autorisée
- γ = 3/2 indique une transition directe interdite

La régression linéaire de la droite permet le calcul de l'énergie de bande interdite E_g, où il est égal l'énergie du point de la droite croisant l'axe des abscisses. Il est déterminé en eV.

2.3.2. Principe de la spectroscopie de réflexion diffuse

Dans le cadre de la spectroscopie de réflexion diffuse, le coefficient d'absorption est obtenu en mesurant le spectre de réflexion d'une poudre. Nous utiliserons la méthode de Kubelka-Munk pour

traiter le spectre de réflexion.[20,23–25] C'est en effet l'une des techniques les plus répandues pour la détermination de l'énergie de bande interdite des semi-conducteurs par réflexion diffuse. Elle s'applique dans le cas d'un échantillon infiniment épais composé de particules de taille comparable à la longueur d'onde de la lumière incidente. Le coefficient d'extinction α est alors égal à *F(R)* selon l'équation (2.5), où R est la réflectance.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2\,R} = \alpha \tag{2.5}$$

La poudre d'échantillon est généralement diluée dans une référence comme le sulfate de baryum pour obtenir des spectres de meilleure précision et pour éliminer la contribution due à la réflexion régulière[23] (Figure 2.15). Ces remarques s'appliquent en particulier dans les cas où la poudre d'échantillon pur absorbe sur la gamme de longueurs d'onde étudiée.[21] La réflectance minimale pour obtenir une mesure fiable est définie comme valant 60 % par Maheu *et al.*[26] Dans le cas de l'imogolite, la réflectance est supérieure à 60 % sur la gamme de longueurs d'onde 200-700 nm. La mesure de l'échantillon pur est donc adaptée.

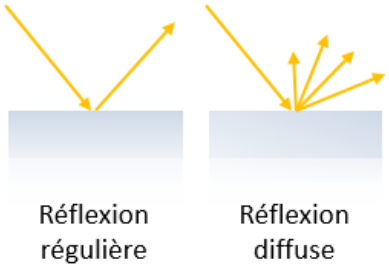

Figure 2.15. Schéma représentant la différence entre réflexion régulière et réflexion diffuse.

2.3.3. Montage expérimental de mesures de réflexion diffuse

Les spectres sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Shimadzu UV-2600 et du module sphère d'intégration (Shimadzu ISR-2600PLUS). Le sulfate de baryum est utilisé comme référence. Il présente en effet une réflexion proche de 100 % dans la gamme de longueurs d'onde allant de 250 à 2500 nm[27,28] La gamme de longueurs d'onde étudiée s'étend de 200 à 700 nm. Un film d'imogolite est produit sur une fenêtre en quartz placé devant le porte-échantillon comportant le sulfate de baryum. L'épaisseur du porte-échantillon permet de remplir les conditions d'application de la méthode Kubelka-Munk quant à l'épaisseur infinie de l'échantillon. Cette méthode requiert une faible quantité de matériau. Il permet aussi de s'affranchir de la faible absorption du sulfate de baryum entre 200 et 250 nm.

La détermination de l'énergie de bande interdite est une première étape à la construction de la structure de bande d'un matériau. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X permet de

continuer cette construction par le placement du haut de la bande de valence, ce qui permet de positionner ensuite le bas de la bande de conduction. Elle permet aussi de définir le niveau de Fermi et les travaux de sortie des différentes imogolites.

2.4. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une technique d'analyse de surface permettant de déterminer la composition chimique et les propriétés électroniques des matériaux. Une analyse XPS consiste en la mesure des photoélectrons émis par une surface irradiée par des rayons X. La profondeur d'analyse en XPS est de quelques nanomètres. C'est pourquoi elle est adaptée pour étudier des surfaces. Cette méthode permet d'identifier tous les éléments d'une surface à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium, de quantifier les concentrations des différents éléments, d'étudier l'environnement chimique de certains éléments (comme le degré d'oxydation)[29–32] et de déterminer l'énergie du haut de la bande de valence.[33]

2.4.1. Principe de l'XPS

Lorsqu'un matériau est irradié par des rayons X, des électrons des couches de cœur sont excités et éjectés dans le vide avec une énergie cinétique notée E_C (en eV). La mesure d'XPS repose donc sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons arrivant sur le détecteur (Figure 2.16). Dans le cas d'un matériau, la conservation de l'énergie permet ensuite de déduire l'énergie de liaison E_L de l'électron (en eV) par l'équation (2.6), où E_0 est l'énergie des photons incidents (en eV) et ϕ est le travail de sortie (en eV).

$$E_C = E_0 - E_L - \phi \tag{2.6}$$

Le travail de sortie ϕ est l'énergie nécessaire pour éjecter le photoélectron du matériau. Il peut être liée aux interactions électrostatiques entre le photoélectron et les charges présentes dans le matériau et à la surface. Il correspond au travail thermodynamique minimum nécessaire pour enlever un électron du niveau de Fermi (E_F) de l'échantillon et pour le placer à l'extérieur de la surface et au niveau du vide.

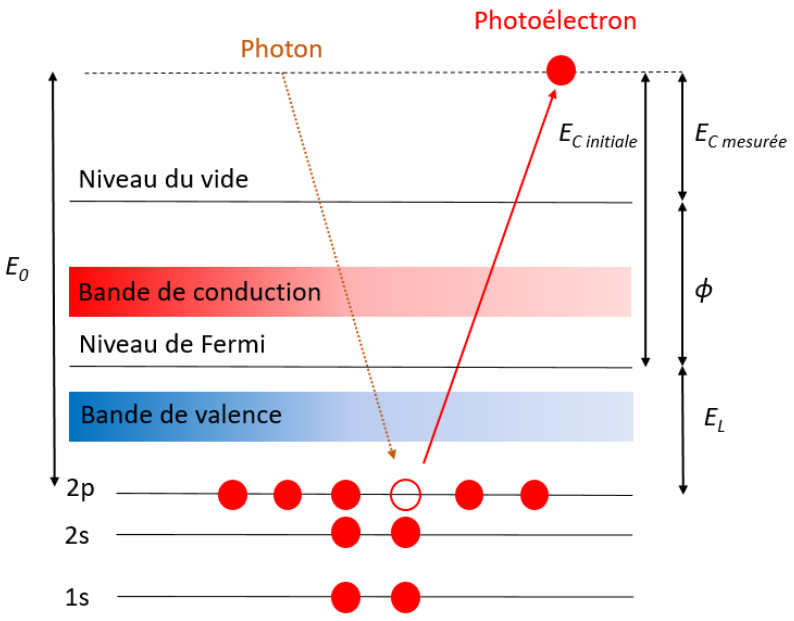

Figure 2.16. Schéma représentant le principe physique de l'XPS appliqué aux orbitale Si 2p ou Al 2p (lié au nombre d'électrons dans les orbitales dessinées). Un photon X d'énergie E_0 éjecte un photoélectron d'une couche de cœur d'énergie de liaison E_L avec une énergie cinétique initiale $E_{C\ initiale}$. Lors de sa sortie du matériau, le photoélectron est soumis à des interactions qui le ralentisse d'une énergie ϕ. C'est le travail de sortie. L'énergie cinétique mesurée par le détecteur est alors $E_{C\ mesurée} = E_{C\ initiale} - \phi$.

Avant de sortir de la surface, l'électron excité par un photon peut suivre différents parcours (Figure 2.17). Il peut être éjecté sans subir de choc avec la matière (chemin 1) : il contribue alors au pic de photoémission principal. Il peut être éjecté avec un ou plusieurs chocs inélastiques (chemin 2) : il perd de l'énergie cinétique et contribue au bruit de fond. Enfin si, l'électron subit trop de chocs inélastiques pour être éjecté, il reste dans le matériau (chemin 3). Cette probabilité de choc inélastique augmente avec la profondeur dans le matériau. C'est pourquoi l'XPS est une technique d'analyse de surface.

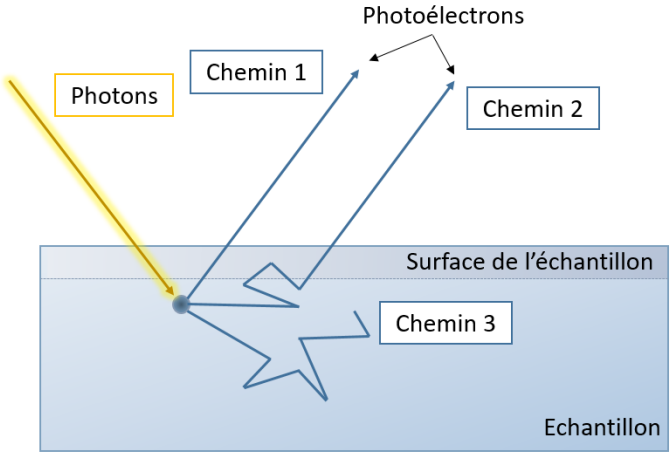

Figure 2.17. Schéma représentant les processus de photoémission d'un électron

Deux méthodes d'XPS ont été utilisées au cours de ce travail : l'XPS de surface avec l'étude d'un film d'imogolite déposé sur une surface d'or (2.4.2) et l'XPS d'aérosols isolés d'imogolite (2.4.3). L'énergie du photon incident E_0, l'énergie de liaison E_L et le travail de sortie de l'imogolite ϕ ne varient pas en fonction de la méthode. En effet, ces trois paramètres ne dépendent pas du contact de l'échantillon sur une surface. Pour l'XPS de surface, l'énergie de liaison est mesurée par rapport au niveau de Fermi, car le film d'imogolite est en contact électrique avec une surface d'or conductrice. Leurs niveaux de Fermi sont ainsi équilibrés. Dans le cas des aérosols isolés, l'énergie de liaison est mesurée par rapport au vide. La comparaison des positions des spectres obtenus par ces deux méthodes permet de mesurer le travail de sortie des imogolite ϕ (Figure 2.18).

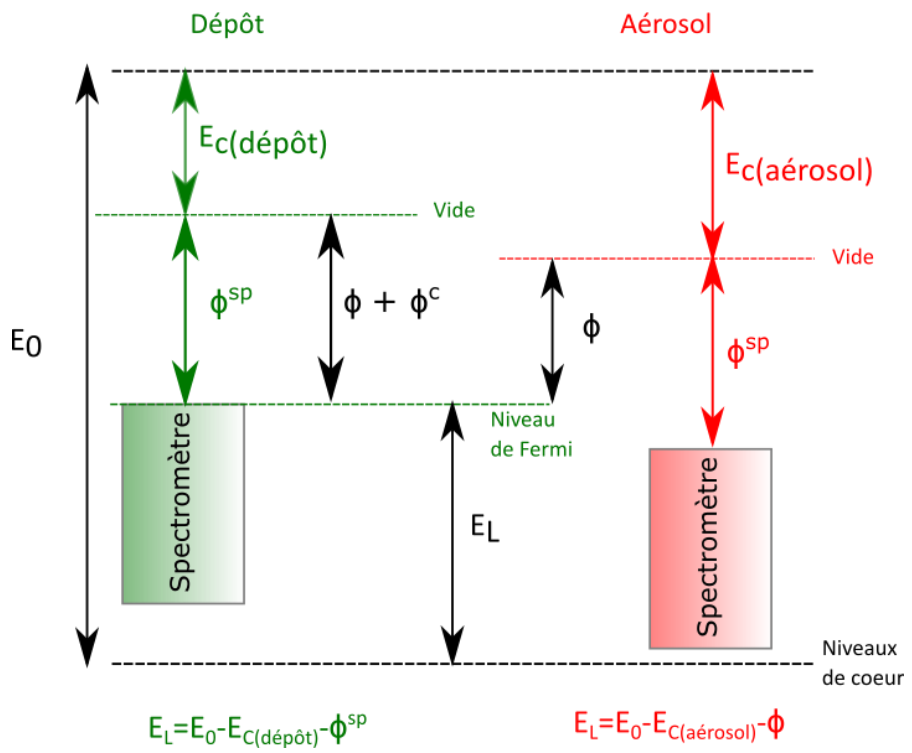

Figure 2.18. Schéma représentant les deux méthodes d'XPS utilisées, en travaillant avec des surfaces (pour les échantillons déposés sur l'or) ou avec des aérosols isolés. L'énergie du photon incident E_0, l'énergie de liaison E_L et ϕ le travail de sortie des imogolites ne dépendent pas de la méthode et sont caractéristiques de l'échantillon. L'énergie cinétique E_C est la valeur mesurée par l'XPS, elle dépend de la méthode. ϕ^{SP} est le travail de sortie mesuré par le spectromètre. Pour l'XPS de surface, l'imogolite étant en contact électrique avec l'or, il représente la somme du travail de sortie de l'imogolite et du potentiel de contact ϕ^C.

Nous avons choisi la terminologie de *mesures XPS sur aérosols* dans le cas des échantillons étudiés sous forme de particules se trouvant dans le vide. En effet, les imogolites étudiées sont sous forme d'agrégats de nanotubes de quelques centaines de nanomètres de diamètre. Cela signifie qu'il ne s'agit

pas de nanotubes isolés. Ces échantillons sont donc des composés présentant des propriétés inhérentes aux matériaux telles qu'une polarisation de surface ou un travail de sortie. Nous aurions aussi pu utiliser le terme *isolé* pour signifier que ces échantillons ne sont en contact électrique avec aucune surface, ce qui correspond à la caractéristique voulue de cette méthode pour permettre la comparaison avec la technique d'XPS sur échantillons déposés. L'utilisation du terme *aérosol* dans la suite de cette étude signifie donc que les échantillons considérés sont des agrégats de nanotubes d'imogolites isolés électriquement dans le vide.

Les analyseurs utilisés pour les deux méthodes d'XPS décrites ci-dessous sont des analyseurs hémisphériques concentriques. Les photoélectrons sont focalisés à l'aide d'un système de lentilles vers les fentes d'entrée de l'analyseur. Ce dernier sélectionne, par l'application d'une différence de potentiel, les photoélectrons dont l'énergie cinétique est égale à l'énergie de passage prédéfinie. Les photoélectrons dont l'énergie cinétique ne correspond pas sont dispersés et ne sont pas mesurés par le détecteur.

Dans les parties suivantes sont présentées les techniques d'XPS mentionnées ci-dessus, l'XPS de surface et l'XPS sur aérosols isolés.

2.4.2. XPS de surface

Les mesures d'XPS de surface ont été réalisées au Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSEN appartenant au CEA/NIMBE) par Jocelyne Leroy.

Le spectromètre de photoélectrons de surface utilisé pour les mesures de ce travail est un modèle Kratos Analytical Axis Ultra DLD avec une source Al Kα monochromatique émettant des photons de 1486,6 eV d'énergie. Un compensateur de charges est utilisé. L'analyseur hémisphérique concentrique travaille à une énergie de passage de 160 eV pour la mesure globale d'échantillons (*surveys* en anglais) et à 20 eV pour les spectres à haute résolution. La résolution en énergie de la source et de l'analyseur est estimée à 0,35 eV.

Sur un substrat en verre est déposée une fine couche de chrome de quelques nanomètre d'épaisseur puis une couche de 200 nm d'or. Le chrome assure l'adhérence de l'or sur le verre (Figure 2.19). Une goutte de 40 µL d'une suspension d'imogolite de concentration variant de 7 à 8 $g.L^{-1}$ est déposée sur cette surface d'or. L'échantillon est laissé douze heures sous vide avant la mesure. L'or est utilisé pour la calibration avec Au $4f_{7/2}$ présentant une énergie de liaison de 83,96 eV.[34] Le carbone de contamination est utilisé couramment dans la littérature pour calibrer l'énergie de liaison des spectres mesurés. Nous avons utilisé une valeur de 285,0 eV pour l'énergie du carbone C1s car la plupart des

travaux sur lesquels nous nous sommes basés se servent de cette valeur.[35,36] Nous avons vérifié que ces deux méthodes de calibration donnent des résultats identiques pour nos échantillons.

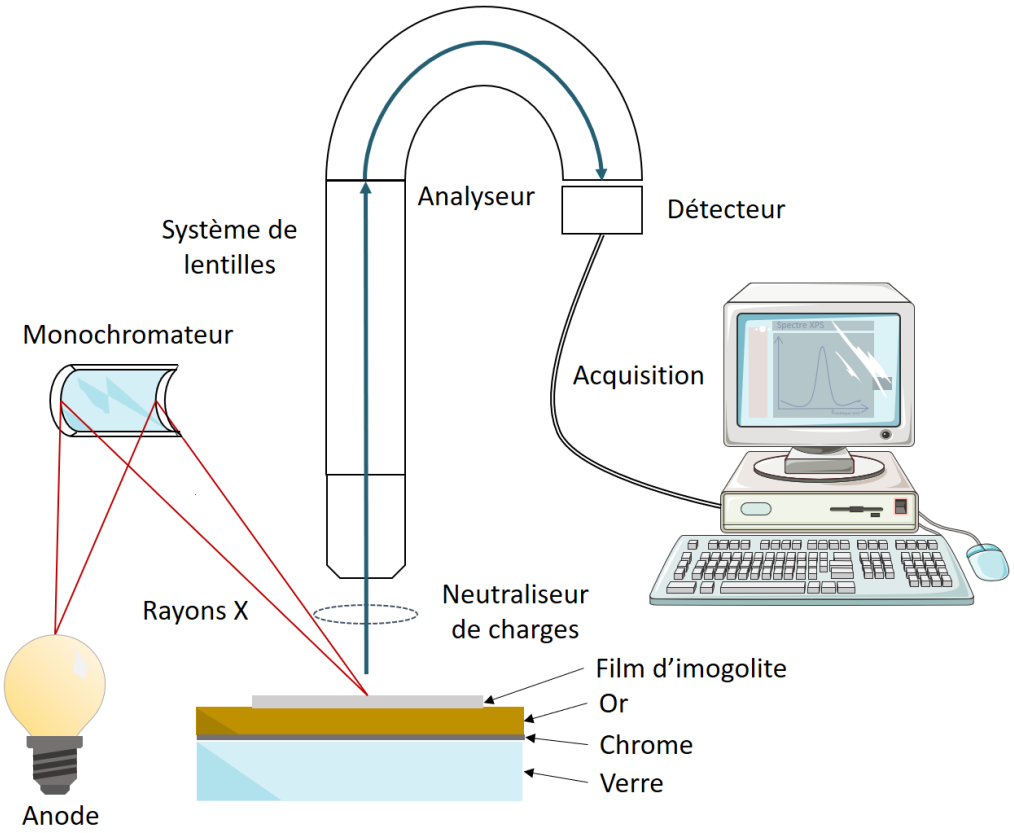

Figure 2.19. Schéma représentant une source de rayons X (anode Al Kα = 1486,6 eV) avec un monochromateur permettant l'irradiation aux rayons X d'un film d'imogolite déposé sur une surface d'or. Les photoélectrons émis sont ensuite collectés par un système de lentilles et analysés dans un spectromètre présentant un analyseur hémisphérique d'énergie des électrons. Le neutraliseur compense les charges se formant à la surface de l'échantillon. La chambre de mesure est sous ultra vide (entre 10^{-9} et 10^{-10} mbar). Enfin, le système d'acquisition trace les spectres en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons émis.

2.4.3. XPS sur aérosols d'échantillon

Les mesures d'XPS sur aérosols ont permis notamment de mesurer les travaux de sortie des imogolites ainsi que l'énergie du haut de la bande de valence. Elles ont été réalisées sur la ligne de lumière PLEIADES du synchrotron SOLEIL en collaboration avec Christophe Nicolas et Olivier Sublemontier. Cette ligne de lumière est caractérisée par une source de rayons X mous (9 – 1000 eV) d'une grande brillance comparée aux sources disponibles en laboratoire. Par ailleurs, la longueur d'onde est modifiable sur toute la gamme. Une autre particularité notable de ce montage est l'existence d'un

système de production d'aérosols permettant la mesure de particules isolées. Un flux de nanoparticules est transporté par un gaz, l'argon. L'aérosol résultant est focalisé par un système de lentilles aérodynamiques puis est injecté à travers un écorceur de 1,5 mm de diamètre dans une chambre sous vide (2.10^{-6} mbar). La hauteur du faisceau de particules est ajustée pour croiser le faisceau de rayons X. L'énergie cinétique des photoélectrons est mesurée par le spectromètre (Figure 2.20) sur un modèle VG-Scienta R4000 dont l'axe de détection est perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau de rayons X. L'énergie de passage et les fentes d'entrée du spectromètre sont définies pour chaque mesure en fonction de la résolution expérimentale souhaitée. Elles sont résumées dans le Tableau 2.3.

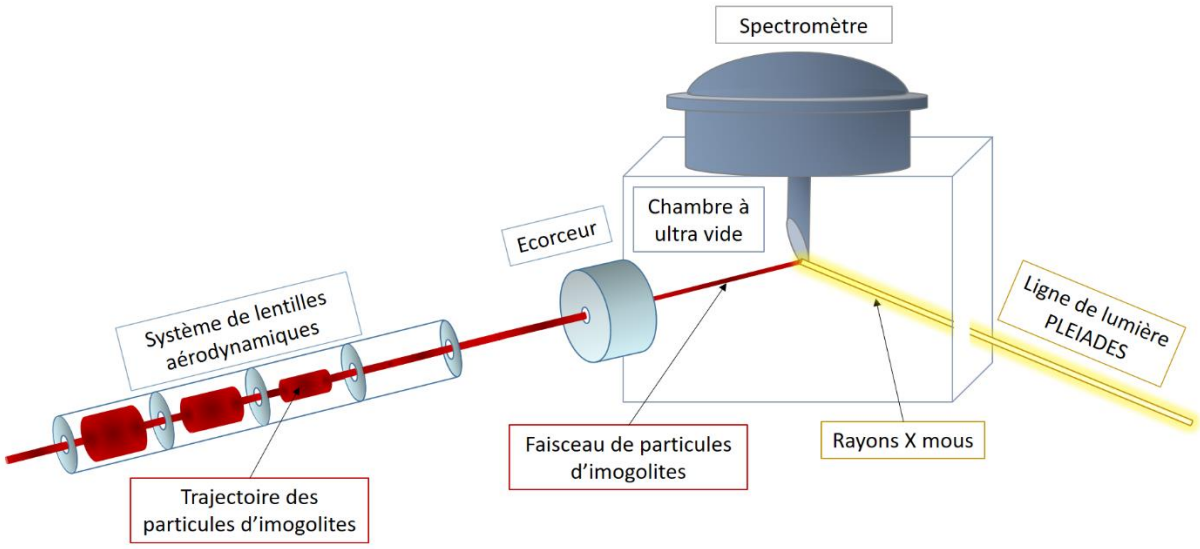

Figure 2.20. Représentation schématique du montage expérimental d'XPS sur aérosols d'imogolites installé sur la ligne de lumière PLEIADES au synchrotron SOLEIL. La trajectoire de l'aérosol d'imogolites focalisée à l'aide d'un système de lentilles aérodynamiques est représentée en rouge. Elle passe par un écorceur de 1,5 mm de diamètre avant de croiser le faisceau de rayons X mous dans une chambre sous ultra-vide (2.10^{-6} mbar). L'énergie cinétique des photoélectrons émis est ensuite mesurée à l'aide d'un spectromètre.[37]

Echantillon	Energie des photons (eV)	Energie de passage (eV)	Résolution des photons (meV)	Résolution du spectromètre (meV)	Résolution totale (meV)
Eosine & IMO-CH_3	150	100	254	200	323
Eosine & IMO-CH_3	400	200	447	254	873
IMO-OH Al 2p	150	100	52	50	72
IMO-CH_3 Al 2p	150	100	52	50	72
IMO-OH Si 2p	150	100	52	50	72
IMO-CH_3 Si 2p	150	100	52	50	72
IMO-OH O 1s	600	100	405	375	552
IMO-CH_3 O 1s	600	100	604	625	869
BV IMO-OH	100	100	41	50	65
BV IMO-CH_3	100	100	41	50	65

Tableau 2.3. Résumé des conditions expérimentales telles que l'énergie des photons incidents, l'énergie de passage et la résolution de la mesure. Ici, BV représente le spectre de la bande de valence.

Les mesures d'énergie cinétique sont calibrées à partir des énergies de liaison Ar 3s et Ar 2p du gaz porteur (Figure 2.21). Ces spectres sont enregistrés avant chaque mesure d'échantillon.[34] Dans le cas des gaz, ici l'argon qui sert pour la calibration, il n'y a pas de travail de sortie. Ainsi l'énergie de photon incident est égale à l'addition de l'énergie de liaison et de l'énergie cinétique du photoélectron émis. Les caractéristiques de ce montage expérimental sont détaillées dans les références.[37–40]

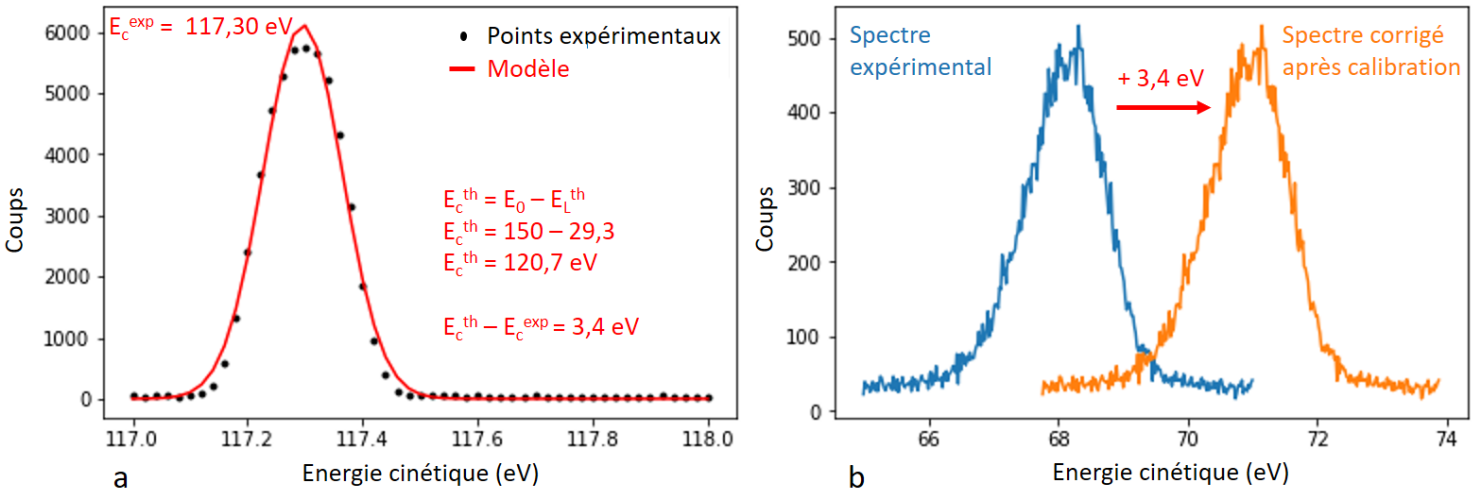

Figure 2.21. Spectre d'énergie cinétique pour Ar 3s (a, points noirs) ainsi qu'un modèle basé sur une fonction gaussienne (ligne rouge) pour déterminer l'énergie cinétique Ar 3s expérimentale E_c^{exp} à une valeur de 117,30 eV. Puisque les énergies de liaison théorique d'Ar 3s et des photons incidents valent 29,3 et 150 eV, respectivement, alors la différence d'énergie entre les spectres expérimental et théorique vaut + 3,4 eV. Cette différence d'énergie est appliquée pour calibrer le spectre d'énergie cinétique Al 2p (b).

Les agrégats d'imogolites dans l'aérosol sont caractérisés par des mesures de granulométrie à mobilité de balayage (*Scanning mobility particle* sizer en anglais). Le modèle de granulomètre utilisé est le SMPS 3936L86 de chez TSI Inc. La distribution en taille des particules dans l'aérosol est donnée en Figure 2.22. La moyenne de taille de mobilité électrique est de 250 et 170 nm pour IMO-OH et IMO-CH_3, respectivement. Les particules sont donc des agglomérats de nanotubes d'imogolite.

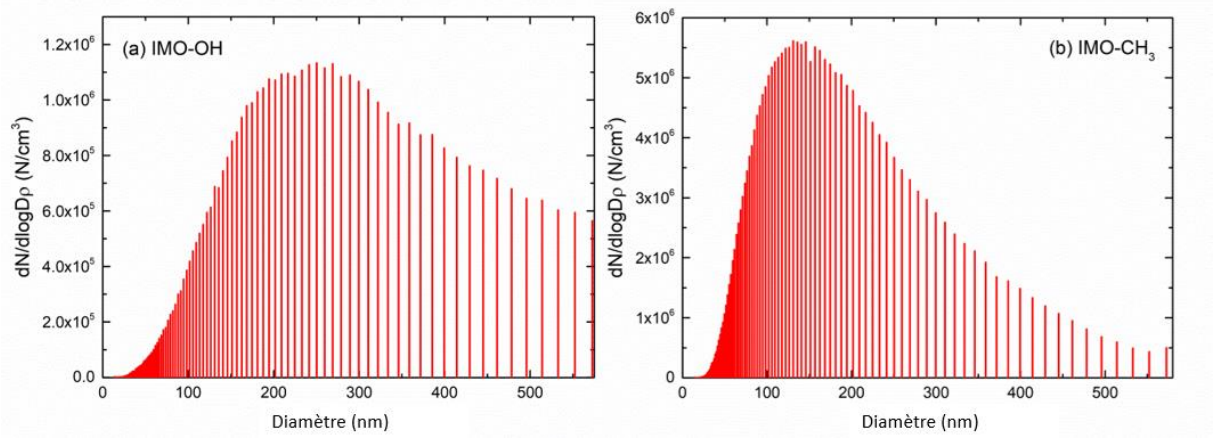

Figure 2.22. Distribution en taille des particules d'imogolites composant l'aérosols avec une moyenne de 250 et 170 nm pour IMO-OH et IMO-CH_3, respectivement. Le nombre de particules N par unité de volume (cm^3) est représenté en fonction du diamètre (en nm).

Les spectres obtenus par XPS de surface et par XPS sur particules isolées sont traités selon le même protocole à l'aide du logiciel CasaXPS. Un background de type Shirley est utilisé pour soustraire la ligne de base du spectre. Les pics sont ensuite modélisés en utilisant des fonctions Gaussiennes-Lorentziennes[30–32,41–44] de proportions 70 % et 30 %, respectivement.

Si l'XPS permet la mesure des travaux de sortie des imogolites, il en est de même pour d'autres méthodes, telle que la microscopie à sonde Kelvin (KPFM). Les travaux de sortie extraits par cette méthode permettent de confirmer les valeurs obtenues par XPS.

2.5. Microscopie à sonde de Kelvin (KPFM)

La technique de KPFM est une technique d'analyse de surface qui repose sur la mesure du potentiel de surface couplée à l'analyse de la topographie de la surface par microscopie à force atomique (AFM). Elle permet donc de déterminer le potentiel de surface localement. Le potentiel de surface permet ensuite de calculer le travail de sortie de la surface de l'échantillon.

2.5.1. Principe de la KPFM

La technique de microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) permet de cartographier le potentiel de contact.[45] Le principe de l'AFM n'est pas détaillé dans ce manuscrit. Cependant une brève explication mise en parallèle avec la méthode de KPFM peut être trouvée dans Melitz *et al.* (2011).[46]

La méthode de mesure du travail de sortie en KPFM consiste en la mesure du potentiel de contact V_{CPD} entre deux conducteurs. Lorsque la pointe s'approche suffisamment de la surface des interactions pointe-surface apparaissent. Ces interactions sont principalement de deux types : une contribution topographique (dites à courte distance) et une contribution longue distance électrostatique (issue du potentiel de surface mais également de la tension externe appliquée à l'échantillon). Le concept du KPFM est de « trouver » la tension de compensation qui permet d'annuler les interactions longues distances (issues du potentiel de surface). Cela revient à déterminer V_{CPD} le potentiel d'annulation du potentiel de surface. Le potentiel de contact permet de remonter aux travaux de sortie des deux conducteurs, la pointe et l'échantillon selon l'équation (2.7).

$$V_{CPD} = \frac{\Phi pointe - \Phi echantillon}{|e|} \tag{2.7}$$

Avec Φ_{pointe} et $\Phi_{echantillon}$ les travaux de sortie de la pointe et de l'échantillon, respectivement, en eV et e la charge de l'électron en coulombs. La pointe et le support de l'échantillon doivent d'être conducteurs.

Les diagrammes d'énergie entre la pointe et l'échantillon sont présentés en Figure 2.23. Lorsque la pointe et l'échantillon sont séparés d'une distance d et ne sont pas en contact, leurs niveaux de Fermi ne sont pas à l'équilibre (Figure 2.23.a). Lorsque la distance d se réduit et permet le contact par effet tunnel, les niveaux de Fermi s'équilibrent (Figure 2.23.b). Alors, il existe un glissement des charges électriques vers le matériau présentant le travail de sortie le plus faible. Ce phénomène génère un déséquilibre de charge entre les deux matériaux, ce qui induit une polarisation de surface. Le potentiel de contact V_{CPD} est représenté par une force électrostatique entre les deux conducteurs. La technique KPFM consiste à imposer un potentiel V_{DC} qui s'oppose à V_{CPD} et compense cette force électrostatique

(Figure 2.23.c)[46]. La valeur V_{DC} est mesurée et permet de déterminer la différence de travail de sortie entre la pointe et la surface de l'échantillon.

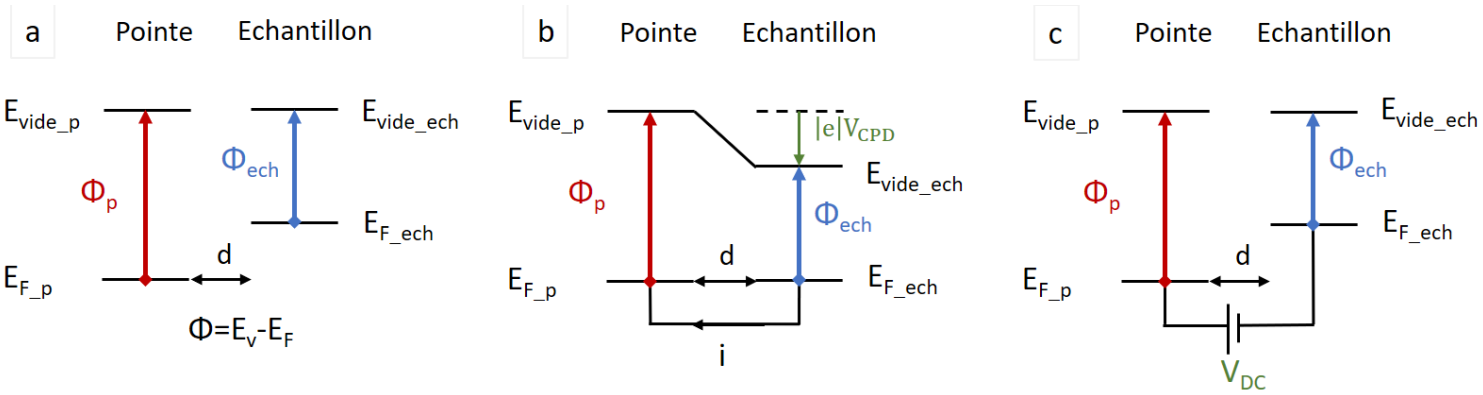

Figure 2.23. Diagrammes d'énergie entre la pointe et l'échantillon avant contact électrique séparés d'une distance d (a), en contact par effet tunnel avec équilibre des niveaux de Fermi et apparition d'un potentiel de contact (V_{CPD}) (b) et après application d'un potentiel opposé V_{DC} annulant le courant i (c). Le travail de sortie de l'échantillon ϕ_{ech} est représenté en bleu tandis que celui de la pointe ϕ_p est en rouge.

Lorsque le potentiel imposé sur la pointe annule le courant, alors l'équation (2.8) s'applique, d'où l'obtention de l'équation (2.9) permettant de calculer V_{DC}.

$$V_{DC} + V_{CPD} = 0 \tag{2.8}$$

$$V_{DC} = -V_{CPD} = \frac{\Phi echantillon - \Phi pointe}{|e|} \tag{2.9}$$

Pour obtenir le travail de sortie de l'échantillon, il faut calibrer le travail de sortie de la pointe avec des références selon les équations (2.10) et (2.11).

$$\Phi \text{pointe} = \Phi référence - |e|\, V_{DC1} \tag{2.10}$$

$$\Phi \text{echantillon} = \Phi pointe + |e|\, V_{DC2} \tag{2.11}$$

Puisque ce sont des mesures de surface, le résultat est très dépendant de l'état de surface de l'échantillon, notamment de la présence du film d'eau qui peut se former en fonction de l'humidité. La mesure se fait en effet à pression et humidité ambiantes.

La mesure de KPFM ne se fait pas au contact pour nos mesures mais à une distance d'annulation (typiquement 20 ou 25 nm). C'est donc le potentiel pour annuler les forces électrostatiques qui est mesuré. Deux modes de mesure sont possibles ; la modulation d'amplitude (AM) ou la modulation de fréquence de résonance (FM) du levier de la pointe. En mesure de modulation d'amplitude utilisée ici, l'amplitude de déflection du levier est mesurée et ajustée avec V_{DC} pour annuler la force électrostatique entre pointe et échantillon, donc pour avoir V_{DC} égal à - V_{CPD}.

En KPFM, la topographie et le potentiel de surface sont mesurés. Il est possible de les mesurer simultanément en mode « single pass » ou en mesurant la topographie puis le potentiel, en « dual pass ». La méthode du « single pass » est choisie ici pour simplifier la méthode expérimentale. A chaque point de mesure, la topographie et le potentiel de surface sont mesurés séquentiellement.

2.5.2. Méthode de mesure et matériaux supports

Les mesures de KPFM sont réalisées au Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (CEA/NIMBE) en collaboration avec Ludovic Tortech. Les échantillons sont mesurés sur un appareil AFM Nano-observer de CSI Instruments (Figure 2.24) en mode HD-KPFM avec des pointes conductrices en silicium recouvertes d'une fine couche de Pt/Ir (référence ANSCM-PT de CSI Instruments) (Figure 2.24). Le rayon nominal de la pointe est inférieur à 10 nm. Elle présente une fréquence de résonance variant entre 43 et 81 kHz et une constante de raideur variant de 0,6 à 3,7 $N.m^{-1}$.

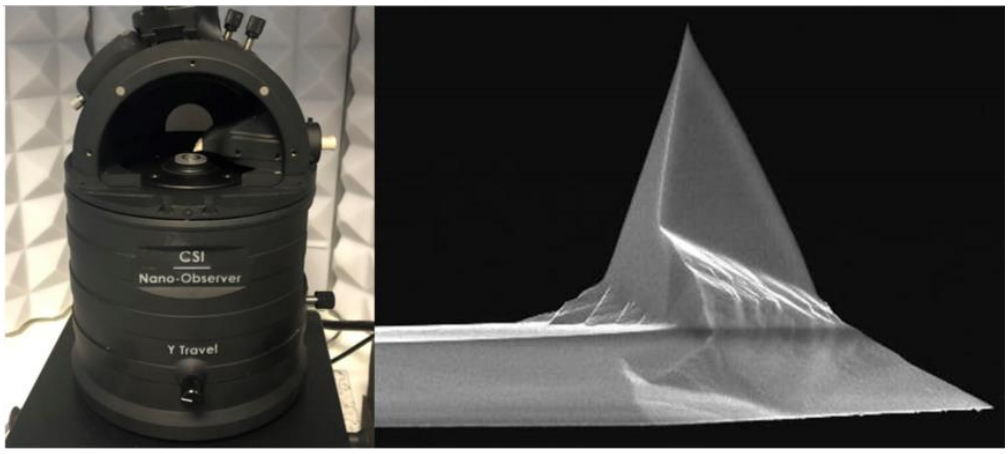

Figure 2.24. Photographie de l'AFM Nano-observer à gauche et image MEB d'une pointe en silicium recouverte d'une fine couche de Pt/Ir (Image du site commercial de CSI instruments https://www.csinstruments.eu/product/anscm-pt/ le 30/03/2021)

Le graphite pyrolitique hautement orienté (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite* en anglais ou HOPG) (Figure 2.25.a & b) est choisi comme support pour déposer les imogolites car sa surface est conductrice et chimiquement inerte. De plus, sa délamination à l'aide d'une bande adhésive permet d'exposer une surface propre pour le dépôt de l'échantillon. Par ailleurs, la valeur du travail de sortie du HOPG est connue et peut être directement utilisée pour la calibration (4,6 - 4,7 eV).[47–49]

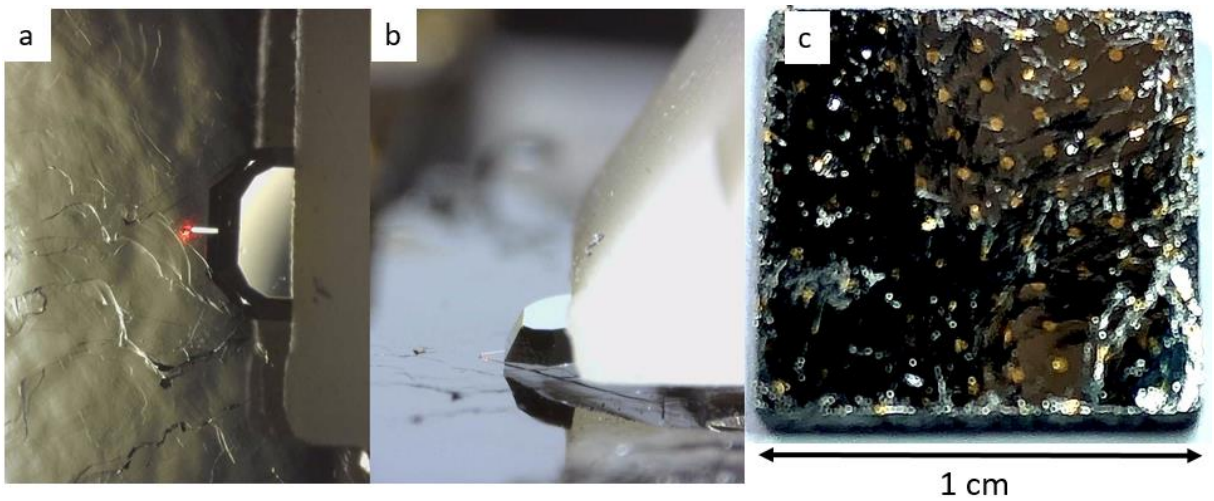

Figure 2.25. Photographie de la surface d'HOPG et de la pointe d'AFM/KPFM avec une vue du dessus (a) et une vue de côté (b). Le levier de la pointe et le laser sont visibles. (c) Photographie d'une surface de HOPG décorée de plots d'or (vue du dessus)

Pour préparer l'échantillon, une goutte de 40 µL de suspension d'imogolite fraichement diluée 1000 fois (pour une concentration de la solution mère variant entre 7 et 8 $g.L^{-1}$) est déposée sur la surface de mesure. L'échantillon sèche toute la nuit à l'air libre puis est placé dans un dessiccateur. La présence d'un film d'eau sur la surface influe en effet sur le résultat de la mesure, puisque c'est le potentiel de surface qui est mesuré. Par ailleurs, l'eau présente à la surface peut avoir un effet sur la mesure de topographie en se déplaçant sur la pointe, modifiant ainsi sa fréquence de résonance.

Les valeurs des travaux de sortie des semi-conducteurs sont de l'ordre de 5 eV.[50,51] Une valeur du même ordre de grandeur est donc attendue pour les imogolites. Cette valeur est aussi proche du travail de sortie du HOPG, ce qui limite le contraste des potentiels de contact entre l'imogolite et le support. Une alternative consiste donc à utiliser une surface de HOPG décorée de plots d'or afin d'obtenir de meilleurs contrastes.

Pour préparer cette surface, un masque est placé sur une surface de HOPG préalablement délaminée. Cet assemblage est placé dans une chambre sous vide où l'or pur est évaporé à une vitesse d'environ 1 $Å.s^{-1}$ jusqu'à obtenir des plots d'environ 100 nm de hauteur (Figure 2.25.c).

2.5.3. Calibration pour l'extraction du travail de sortie

Pour mesurer le travail de sortie des imogolites, il est nécessaire de calibrer le travail de la pointe. On procède donc à des mesures de KPFM sur des références dont le travail de sortie est connu, comme l'aluminium, le silicium et l'or (Figure 2.26). Pour des pointes revêtues de Pt/Ir, le travail de sortie

attendu se situe entre 5,0 et 5,8 eV, car il vaut 5,1 – 5,9 eV et 5,0 – 5,7 eV pour le platine et pour l'iridium, respectivement.[52]

Les travaux de sortie des références sont de 4,7 – 4,9 eV pour Si,[53] 5,2 eV pour Au.[54,55] Pour l'aluminium, les valeurs de travail de sortie sont comprises entre 4,1 et 4,2 eV.[54,55] Cependant, l'échantillon de référence est conservé à l'air libre et s'oxyde. Le travail de sortie de l'aluminium peut donc être estimé égal à celui de l'alumine Al_2O_3 qui vaut 3,9 – 4,0 eV.[56–58] La pointe mesurant les références doit être la même pointe que celle utilisée sur l'échantillon étudié. Une surface comprenant les trois références décrites précédemment est mesurée. Sur une surface d'aluminium sont déposées des bandes de silicium. Puis des bandes d'or sont déposées perpendiculairement pour obtenir un quadrillage (Figure 2.26). La mesure KPFM se fait sur une zone où se trouvent les trois références. La topographie de la surface permet l'identification des références. Les méthodes de calibration à l'aide de HOPG et de Au, Si et Al sont présentées au Chapitre 3.

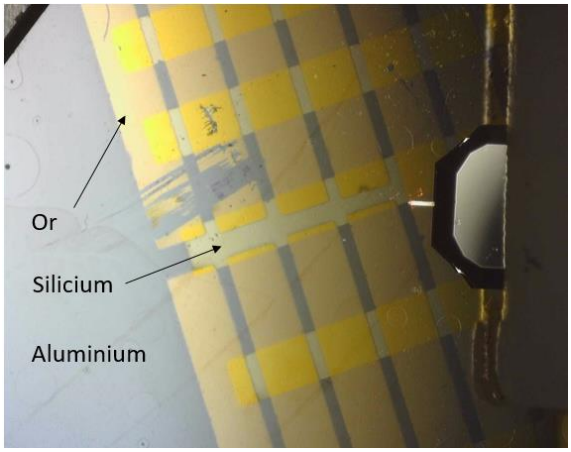

Figure 2.26. Photographie de la référence or-silicium-aluminium (vue de dessus). Le levier de la pointe est situé sur le côté droit de l'image.

Dans cette partie, nous avons décrit les méthodes utilisées pour construire la structure de bande des imogolites. Mieux connaître leurs propriétés électroniques permet de considérer ces matériaux pour des applications dans le domaine de la photocatalyse. La partie suivante décrit les techniques mises en œuvre pour investiguer la réactivité des imogolites sous irradiation. En effet, l'irradiation permet de générer des porteurs de charges dans la matière et d'étudier leur devenir, données essentielles pour la photocatalyse.

2.6. Méthodes d'irradiation

La réactivité des imogolites est étudiée à l'aide de la radiolyse dans le Chapitre 4. La partie présentée ci-dessous décrit les méthodes d'irradiation utilisées dans ce travail de thèse. En premier lieu, la plateforme ELYSE pour la radiolyse pulsée aux temps courts sera présentée. Elle permet un suivi cinétique de l'absorbance des espèces produites sous radiolyse aux temps courts. Ensuite, l'accélérateur linéaire d'électrons ALIENOR, permettant l'irradiation de poudres d'imogolites pour la quantification des gaz produits sous radiolyse, sera décrit.

La plateforme ELYSE et l'accélérateur ALIENOR délivrent des rayonnements dits « ionisants » car ils sont capables d'arracher des électrons à la matière. Ils peuvent induire des coupures de liaisons chimiques d'où le nom de radiolyse. En effet, *lyse* est le mot grec qui signifie coupure. Les rayonnements ionisants déposent donc de l'énergie dans la matière. La *dose* correspond à la quantité de cette énergie (en Joule) délivrée par unité de masse (en kilogramme). Elle est exprimée en Gray (1 Gy = 1 $J.kg^{-1}$). Le *rendement radiolytique*, noté G(X) (X étant l'espèce formée par radiolyse), est la quantité de matière de X (en mole) par unité d'énergie déposée dans la matière (en Joule). Il est donc exprimé en $mol.J^{-1}$. C'est un paramètre essentiel pour comprendre la réactivité d'un matériau sous irradiation. Pour le mesurer, il est nécessaire de connaître la dose. C'est pourquoi la dose déposée par impulsion est mesurée avant chaque irradiation. C'est la *dosimétrie*.

2.6.1. Plateforme ELYSE – Accélérateur d'électrons picoseconde pour la radiolyse pulsée

Des mesures de radiolyse pulsée picoseconde (mesures spectroscopiques d'absorption transitoire) ont été effectuées à l'Institut de Chimie Physique de l'Université Paris-Saclay sur la plateforme ELYSE, en collaboration avec Mehran Mostafavi et Serguei Denisov. Cette plateforme (Figure 2.27) est composée d'un accélérateur d'électrons picoseconde. L'impulsion du faisceau d'électrons dure 7 picosecondes. Les électrons sont produits par effet photo-électrique d'une impulsion laser sur un semi-conducteur (photocathode).[59] La fréquence et l'énergie des électrons sont respectivement de 5 Hz et de 7,6 MeV. Cette plateforme offre la possibilité d'effectuer des expériences de type « pompe-sonde » à l'échelle de la picoseconde, la pompe étant le faisceau d'électrons et la sonde la lumière UV-visible provenant du faisceau laser (Figure 2.28).

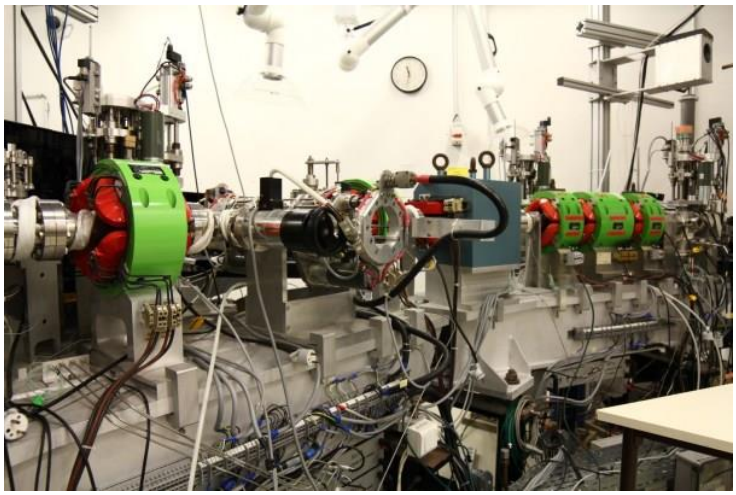

Figure 2.27. Photographie de l'accélérateur d'électrons de la plateforme ELYSE (https://elyse-platform.academy/elyse-accelerator/ le 12/07/2021).

Plus précisément, cette plateforme présente un laser qui fournit des impulsions de longueur d'onde 780 nm et d'une durée de 100 fs. Ce faisceau laser est séparé en deux parties par une lame séparatrice ((a) sur la Figure 2.28).

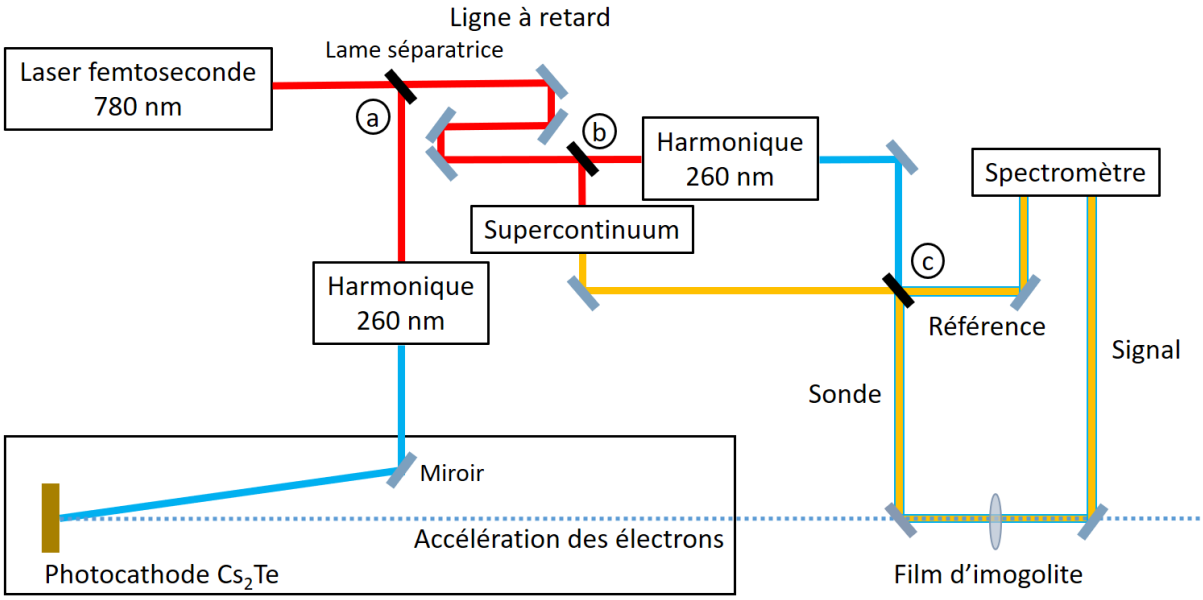

Figure 2.28. Schéma représentant le principe simplifié du fonctionnement de la mesure pompe-sonde utilisée sur la plateforme ELYSE. Schéma adapté de Schmidhammer et al.[60]

La première partie est utilisée pour produire les électrons par photoémission. La photocathode de tellure de césium est illuminée à une longueur d'onde de 260 nm. En réponse, elle produit des électrons. Ces électrons sont encore peu énergétiques et sont accélérés jusqu'à ce que leur énergie soit comprise entre 4 et 9 MeV. Le faisceau d'électrons est ensuite dirigé vers l'échantillon.

La deuxième partie du faisceau laser femtoseconde est envoyée vers la ligne à retard qui mesure un mètre. Les miroirs mobiles de cette ligne permettent d'envoyer le faisceau vers l'échantillon à différents temps après l'interaction rayonnement-matière pour le suivi cinétique. Ensuite, ce faisceau laser retardé est de nouveau divisé en deux parties ((b) sur la Figure 2.28).

La première partie du faisceau retardé est envoyée vers des cristaux pour générer une lumière blanche dite de « supercontinuum ». En effet, l'interaction entre une impulsion laser ultracourte et certains cristaux permet la production d'une lumière dont la gamme de longueurs d'onde peut s'étendre de l'ultraviolet à l'infrarouge. Ici, deux cristaux sont utilisés. Le premier est un cristal de fluorure de calcium générant un supercontinuum de 340 à 900 nm. Le second est un cristal YAG produisant un supercontinuum de 600 à 1600 nm. La seconde partie du faisceau retardé est utilisée pour générer une harmonique à la longueur d'onde 260 nm. La lumière supercontinuum et l'harmonique se croisent sur une lame séparatrice où ils seront de nouveau divisés en deux ((c) sur la Figure 2.28). Une partie est dirigée vers l'échantillon, c'est la lumière sonde. La seconde sert de lumière de référence. La lumière sonde et la lumière de référence sont ensuite envoyées jusqu'à un spectromètre.

La résolution temporelle de ces expériences pompe-sonde est de 10 ps. Le montage expérimental et l'acquisition ainsi que le traitement des données sont décrits plus en détails par Belloni *et al.*[61] et Schmidhammer *et al.*[60]

Pour ce travail de thèse, l'étude de la radiolyse sur ELYSE s'est focalisée sur la formation et le déclin de l'électron hydraté. C'est en effet un précurseur du dihydrogène et son coefficient d'absorption molaire très élevé (19700 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ dans l'eau à 715 nm) ce qui le rend aisément détectable.[59,62,63]Comme les mesures doivent être réalisées sur des échantillons transparents dans la gamme de longueurs d'onde utilisées (ici le visible), il n'est pas possible de travailler avec des poudres. Pour cette raison et pour étudier la radiolyse aux temps courts en fonction de l'humidité relative, les échantillons sont sous forme de films relativement épais (Figure 2.3), mais optiquement transparents. La préparation des films est expliquée dans la section 2.1.5.

2.6.2. ALIENOR - Accélérateur linéaire d'électrons (LINear ACcelerator LINAC)

L'accélérateur linéaire d'électrons (LINAC) Titan Beta, Inc. ALIENOR (Accélérateur Linéaire d'Electrons NanOseconde pour l'étude de la radiolyse) disponible au laboratoire a été le principal outil d'irradiation utilisé au cours de ce travail (Figure 2.29). Il n'a pas été utilisé pour l'aspect pulsé mais pour déposer efficacement une dose significative (de l'ordre de 20 kGy par séquence) dans les poudres d'imogolites en quelques dizaines de minutes.

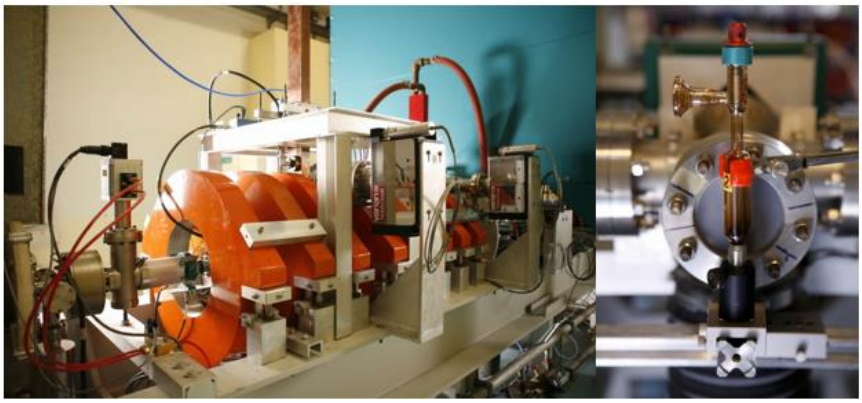

Figure 2.29. ALIENOR (à gauche) et ampoule contenant la poudre d'imogolite placée devant le faisceau d'électrons (à droite).

Le faisceau d'électrons est produit par un canon à électrons puis est accéléré dans un guide d'ondes alimenté par un klystron. Les électrons sont produits par effet thermo-ionique sur un filament chauffé par un courant électrique. La section accélératrice est entourée de bobines magnétiques de focalisation qui servent à corriger la tendance du faisceau à diverger du fait de la répulsion coulombienne entre électrons. Ils sont éjectés dans l'air en traversant une fenêtre constituée d'une feuille de métal très fine en aluminium. Cet appareil délivre des impulsions d'électrons d'une durée de 10 ns. Leur énergie de 10 MeV permet d'éviter l'activation des matériaux pour les échantillons étudiées ici mais reste suffisante pour pénétrer dans les cellules d'irradiation contenant les échantillons et assurer un dépôt homogène de l'énergie dans le milieu expérimental. Nous avons travaillé à une fréquence de 2 Hz, ce qui évite à l'échantillon de s'échauffer. Ainsi, seuls les effets dus à l'irradiation sont étudiés. L'échantillon est placé dans une ampoule devant le faisceau d'électrons (Figure 2.29). La quantité d'échantillon est choisie de manière à optimiser le recouvrement entre le faisceau d'électrons (lui-même focalisé) et le matériau étudié. Pour ce faire, une lame de verre est placée au niveau de l'ampoule. Elle devient brune sous irradiation. En l'irradiant nous connaissons donc la position du faisceau d'électrons. L'ampoule est alignée en conséquence. La masse de poudre insérée dans l'ampoule est de l'ordre de 300 mg. Pour ces mesures, l'échantillon est sous forme de poudre préparée selon le protocole décrit en partie 2.1.4.

La partie suivante traite du conditionnement des imogolites avant irradiation. Dans le cas d'irradiations sur la plateforme ELYSE, les imogolites sont sous forme de films autoportés placés dans des porte-échantillons permettant les mesures de spectroscopie. Dans le cas des expériences avec ALIENOR, les imogolites sont sous forme de poudre placée dans une ampoule étanche. Dans les deux cas, l'interaction entre eau et argile est utilisée pour comprendre la réactivité. C'est pourquoi les échantillons sont équilibrés au préalable à différentes humidités relatives.

2.6.3. Conditionnement des échantillons d'imogolite à irradier

2.6.3.1. Méthode d'équilibration aux différentes humidités relatives

Avant toute expérience d'irradiation, les échantillons sont placés dans des dessiccateurs dans lesquels l'humidité relative est contrôlée par une solution saline saturée. La nature du sel impose la valeur de l'humidité relative à une température donnée (Tableau 2.4).

Humidité relative (%)	3	6	11	43	74	97
Sel utilisé	Gel de silice	LiBr	LiCl	K_2CO_3	$NaNO_3$	K_2SO_4

Tableau 2.4. Sels utilisés pour les solutions saturées imposant l'humidité relative dans les dessiccateurs

Pour chaque échantillon, l'évolution de la masse est suivie en fonction du temps, ce qui permet de déterminer à quel moment ils sont à l'équilibre. Vingt jours sont nécessaires pour que les poudres s'équilibrent à l'humidité relative imposée (Figure 2.30).

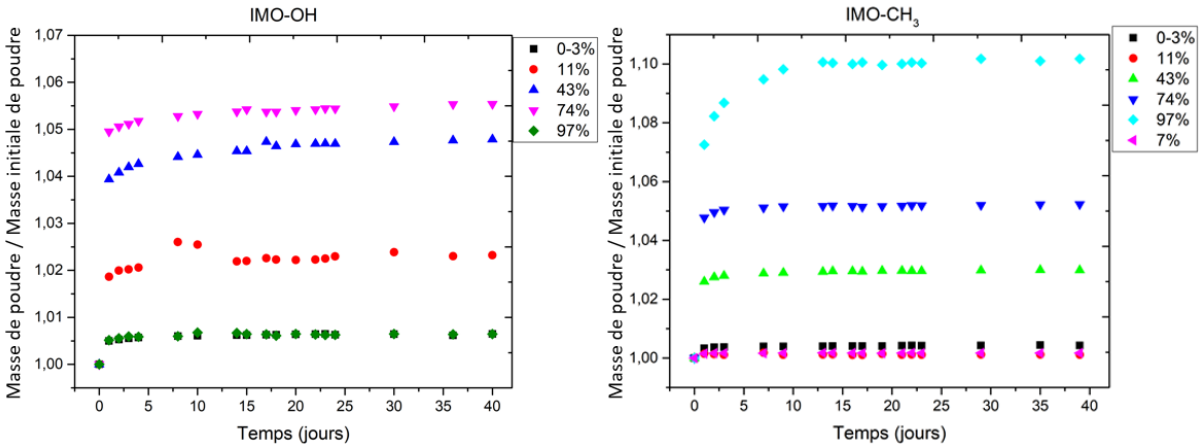

Figure 2.30. Suivi dans le temps par pesée de la masse de poudre d'imogolite mise à équilibrer dans les dessiccateurs rapportée à la masse initiale. Les pourcentages indiqués en légende correspondent aux pourcentages d'humidités relatives des dessiccateurs. Pour IMO-OH (à gauche) et IMO-CH_3 (à droite), ce suivi montre que vingt jours suffisent à atteindre l'équilibre.

Après avoir atteint l'équilibre aux humidités relatives désirées, les échantillons d'imogolite sont placés dans des porte-échantillons adaptés à la mesure. Les films irradiés sur la plateforme ELYSE sont placés dans des porte-échantillons fermés présentant des fenêtres en quartz permettant la mesure d'absorption transitoire. Les poudres irradiées à l'aide d'ALIENOR sont disposées dans des ampoules étanches adaptées à l'analyse des gaz produits sous radiolyse.

2.6.3.2. Conditionnement des films d'imogolite irradiés sur la plateforme ELYSE

Les films décrits dans la partie 2.1.5. sont équilibrés dans des dessiccateurs à 3 %, 11 % et 43 % d'humidité relative. Comme pour les poudres, le suivi de la mise à l'équilibre des films a été réalisé par pesée. Les films sont placés dans un porte-échantillon produits par impression 3D en acide polylactique (PLA) pour cette étude (Figure 2.31). Le porte-échantillon est composé d'un réservoir, permettant d'y conserver une solution saturée en sel qui impose l'humidité relative ou une poudre dessicante, et d'une partie supportant le film étudié. Deux fenêtres en quartz de 200 µm d'épaisseur sont collées de part et d'autre de la zone où se trouve le film pour assurer une étanchéité de la cellule pendant la mesure. Du parafilm au niveau du bouchon permet aussi d'assurer l'étanchéité du système durant le temps de la mesure. Les fenêtres en quartz permettent de de réaliser les mesures dans la gamme spectrale du visible.

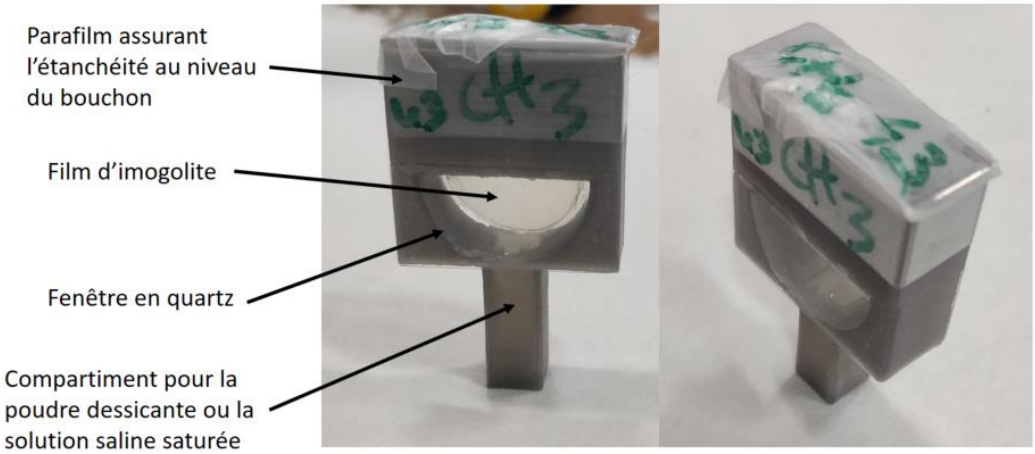

Figure 2.31. Photographie du porte-échantillon utilisé pour la mesure des films sur la plateforme ELYSE. Un film d'IMO-CH_3 y est conservé à une humidité relative de 43 %.

2.6.3.3. Préparation des ampoules à irradier pour l'étude des poudres d'imogolite

La poudre équilibrée est introduite dans des ampoules étanches (Figure 2.29). Dans les cas des humidités relatives de 3 % et 6 %, les ampoules sont préparées dans une tente sous atmosphère d'argon. Enfin, les poudres séchées sont, quant à elles, placées sous vide dans les ampoules pendant 24 heures à 220 °C pour IMO-OH et à 110 °C pour IMO-CH_3.

Les ampoules sont ensuite mises sous argon ultra-pur (99,9999 %), à une pression de 1,5 bar, à l'aide de trois cycles successifs de vide primaire suivi d'ajout d'argon. Durant l'étape de vide primaire, les ampoules sont plongées dans l'azote liquide afin de geler l'eau contenue dans la poudre, ce qui permet

de maintenir constante la quantité d'eau présente dans l'échantillon. Ce processus a été vérifié en comparant les quantités d'eau mesurées par analyse thermogravimétrique (ATG) pour un échantillon sortant d'un dessiccateur, et pour le même échantillon ayant subi les trois cycles décrits ci-dessus. La mise sous argon des ampoules est nécessaire, notamment pour quantifier la quantité de dihydrogène produit sous irradiation. En effet, un précurseur important du dihydrogène est l'électron solvaté qui réagit très rapidement avec le dioxygène. Il faut donc s'affranchir de la présence d'air.

Sous irradiation, les poudres irradiées produisent des gaz. Les méthodes utilisées pour leur identification et leur quantification, la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse, sont détaillées dans la partie suivante.

2.7. Quantification des gaz produits par radiolyse

Cette partie traite des méthodes de quantification des gaz produits par radiolyse et qui sera traitée dans le Chapitre 4. La spectrométrie de masse et la chromatographie en phase gazeuse sont les techniques utilisées dans ce travail pour identifier et quantifier les molécules produites sous irradiation.

2.7.1. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est utilisée pour mesurer la quantité de gaz (H_2 pour les deux imogolites, et CH_4 pour IMO-CH_3 seulement) produits pendant l'irradiation. La mesure de la quantité de dihydrogène produit est en effet une bonne sonde de la réactivité des matériaux irradiés car c'est un produit stable de la radiolyse de l'eau et des fonctions hydroxyles de surface. Nous développerons dans le Chapitre 4 en quoi l'étude de la radiolyse de l'eau dans les imogolites permet de mieux comprendre le devenir des porteurs de charges. Le méthane n'est produit que dans IMO-CH_3. Par ailleurs, les quantités de dioxygène et de diazote sont systématiquement mesurées afin de s'assurer qu'ils ne sont présents qu'à l'état de traces, et donc, de vérifier l'étanchéité des ampoules.

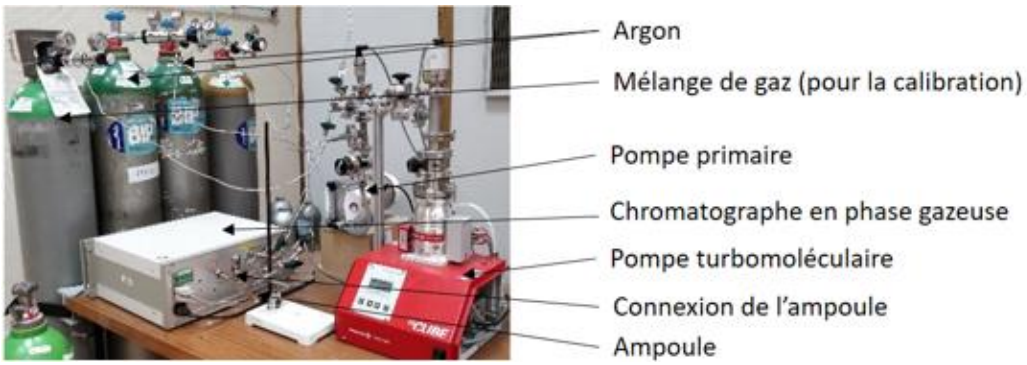

Figure 2.32. Montage expérimental de micro chromatographie en phase gazeuse

L'appareil utilisé est une micro chromatographie µGC-R3000 de SRA Instrument (Figure 2.32). Le gaz vecteur est de l'argon ultra-pur. Les colonnes dans la micro chromatographie vont séparer les gaz présents en fonction de leur affinité vis-à-vis de la phase stationnaire. Les gaz sont quantifiés grâce à un détecteur à conductivité thermique. La température des colonnes est comprise entre 70 °C et 80 °C. Le gaz présent dans l'ampoule irradiée est détendu dans la ligne d'injection de la chromatographie, préalablement purgée 3 fois. La pression dans la ligne après détente est notée. De l'argon ultra-pur (99,9999 %) est ajouté jusqu'à l'obtention d'une pression totale de 1,5 bar. Un temps d'attente de 5 minutes est ensuite nécessaire afin que le mélange s'homogénéise avant l'injection. Le logiciel Soprane de SRA Instrument permet d'analyser les résultats, donc d'identifier et de quantifier les gaz grâce, respectivement, au temps de rétention dans la colonne et à l'aire du pic chromatographique.

Pour connaître la quantité des gaz en fonction de l'aire sous la courbe, différentes droites de calibration sont mesurées à partir de mélanges de gaz connus : un mélange étalon où la concentration des différents gaz (notamment H_2 et CH_4) est de 1000 ppm et les divers mélanges obtenus à partir de la dilution de cette bouteille étalon avec une bouteille d'argon ultra-pur. Cela permet de tracer les aires des pics chromatographiques obtenus en fonction de la concentration des gaz (Figure 2.33).

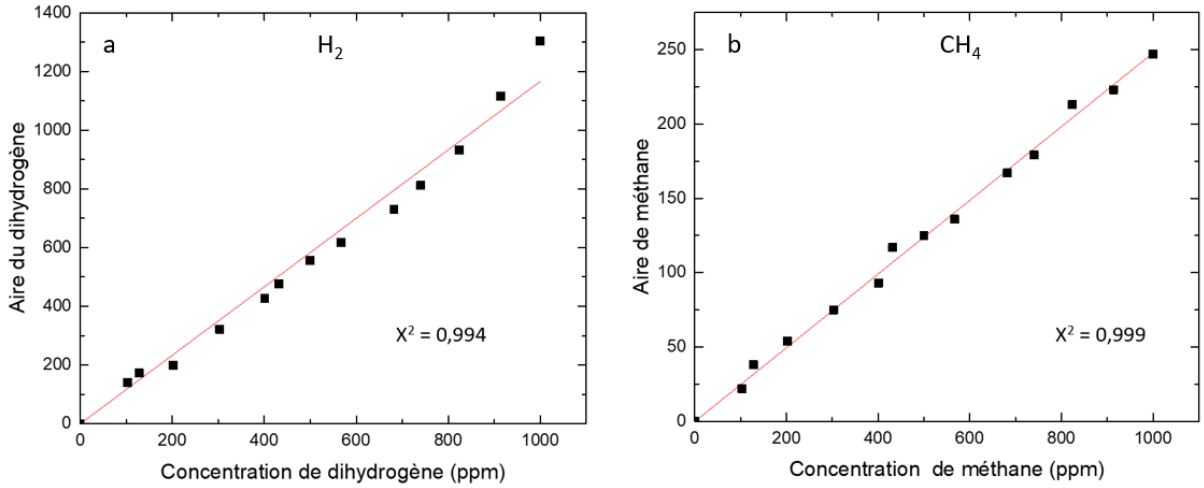

Figure 2.33. Droites de calibration obtenues par chromatographie en phase gazeuse pour le dihydrogène (a) et le méthane (b). Les droites de régression ont pour équations respectives (a) y = (1,17 ± 0,02) x et (b) y = (0,25 ± 0,01) x

A partir de ces droites, et en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits, la quantité de chaque gaz généré dans l'ampoule par l'irradiation est calculée. Dans l'équation (2.12), *Aire* est l'aire sous la courbe du pic considéré, n_{gaz} la quantité de matière du gaz mesuré (en mol), $f_{calibration}$ le facteur de calibration qui correspond au coefficient directeur de la droite de calibration et $f_{dilution}$ est le facteur de dilution, provenant de la détente du gaz de l'ampoule dans la ligne (il est supérieur à 1). La pression totale est ensuite complétée à 1,5 bar avec l'argon. $P_{ampoule}$ correspond à la pression dans l'ampoule (en Pa), elle est de $1{,}5.10^5$ Pa. $V_{ampoule}$ désigne le volume libre dans l'ampoule (en m^3), d'un ordre de grandeur de 10^{-5} m^3. Enfin *R* est la constante des gaz parfaits qui vaut 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$. T est la température ambiante. Elle vaut 298 K. *Aire* rapportée au facteur de calibration correspond à la quantité de gaz étudié en ppm. Le facteur 10^{-6} correspond au changement d'unités entre les ppm et les moles. Le volume de gaz mesuré dans le chromatographe correspond au produit du volume libre de l'ampoule et du facteur de dilution. La concentration du gaz étudié en ppm est ainsi défini par l'équation (2.12). L'équation (2.13) correspond au nombre total de moles gazeuses dans l'ampoule. Enfin, l'équation (2.14) est obtenue :

$$Concentration\ gaz = \frac{10^{-6}\ Aire\ \ f_{dilution}}{f_{calibration}} \tag{2.12}$$

$$n_{total\ gaz} = \frac{P_{ampoule}\,V_{ampoule}}{R\,T} \tag{2.13}$$

$$n_{gaz} = n_{total\ gaz} \times Concentration\ gaz = \frac{10^{-6}\ Aire\ \ f_{dilution}\,P_{ampoule}\,V_{ampoule}}{f_{calibration}R\,T} \tag{2.14}$$

Pour une même concentration, l'aire du pic du dihydrogène est plus grande que celle du pic du méthane (Figure 2.33). Le chromatographe en phase gazeuse est donc plus sensible au dihydrogène qu'au méthane.

2.7.2. Spectrométrie de masse pour l'identification et la quantification des gaz de radiolyse

Après l'irradiation des poudres d'imogolites à l'aide d'ALIENOR, la micro-chromatographie en phase gazeuse permet la quantification du dihydrogène et du méthane, mais elle ne permet pas l'analyse d'autres espèces. Pour l'identification d'autres gaz possiblement produits sous irradiation dans le cas d'IMO-CH_3, comme de petits alcanes ou alcènes, les ampoules sont analysées grâce à un spectromètre de masse. De plus, les mesures par spectrométrie de masse permettront de confirmer les rendements radiolytiques du dihydrogène et du méthane par une méthode alternative à la micro-chromatographie en phase gazeuse. Les mesures de spectrométrie de masse ont été réalisées au Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique (LRMO appartenant à DES/CEA), en collaboration avec Delphine Durand.

2.7.2.1. Spectromètre de masse « R30 » au LRMO

Le spectromètre de masse à secteur magnétique R30 utilisé au cours de notre étude est présenté en Figure 2.34. Il sert à l'analyse des gaz. Il a été conçu et construit au CEA. La source d'ionisation est à impact électronique avec une énergie des électrons de 60 eV. La tension d'accélération des ions est de 4 kV.

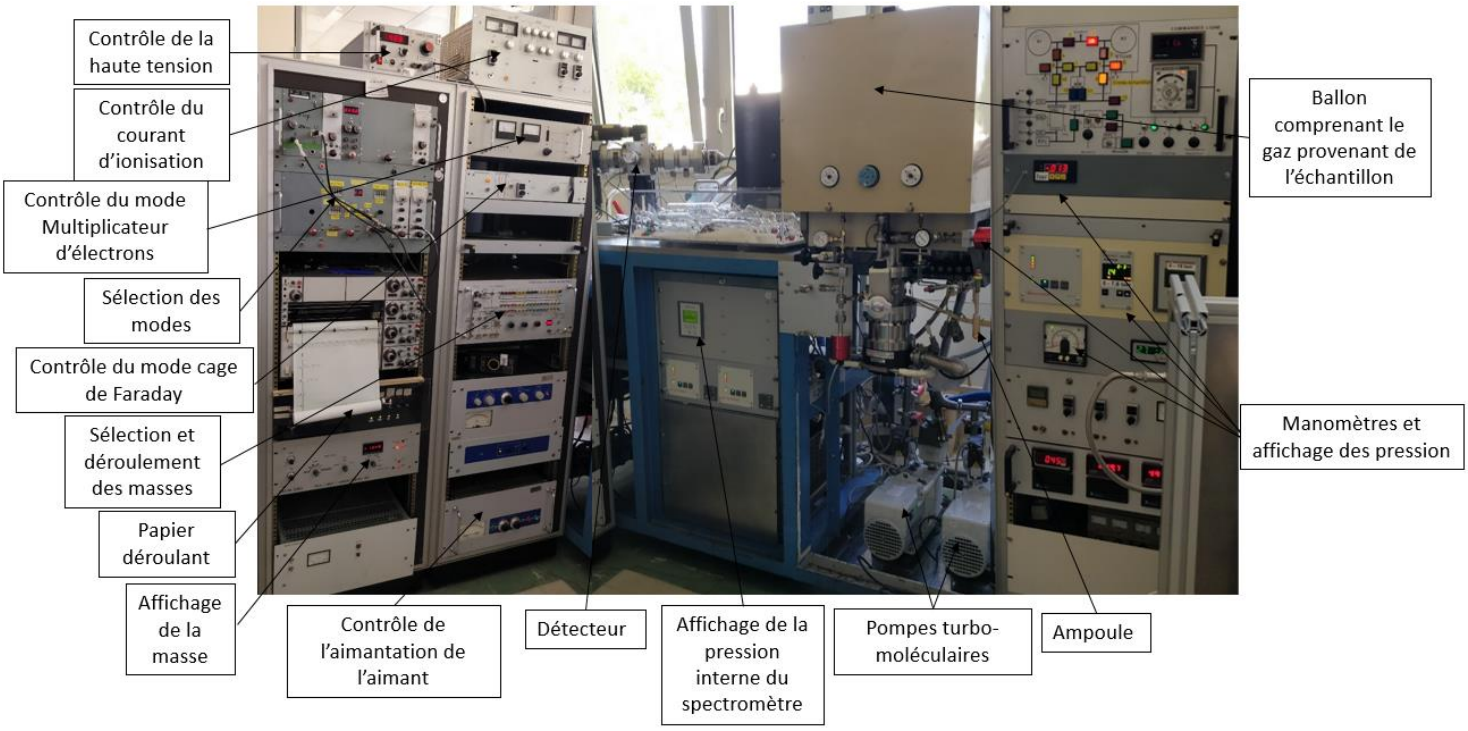

Figure 2.34. Photographie du spectromètre de masse R30 utilisé pour l'analyse de gaz produits par irradiation ainsi que l'explication des différentes parties qui le composent.

L'analyseur à secteur magnétique impose un champ magnétique uniforme perpendiculaire au plan de la trajectoire. L'ion éjecté se trouvant dans ce champ va voir sa trajectoire se courber en fonction de son rapport masse sur charge. Le champ magnétique est adapté en fonction du rapport masse sur charge recherché. Seuls les ions correspondant à ce rapport subissent la déviation qui mène au détecteur. Ils sont alors mesurés.

Pour ce montage expérimental, deux modes de détection sont possibles : la cage de Faraday ou le multiplicateur d'électrons qui est cent fois plus sensible. Le détecteur de type cage de Faraday détecte sur une surface conductrice le transfert de charge de l'ion. Le signal est ensuite amplifié. Le détecteur multiplicateur d'électrons amplifie le signal par la formation d'électrons secondaires en utilisant des tubes en verre dopés au plomb.

Le mode cage de Faraday est utilisé pour quantifier la proportion d'argon dans l'échantillon, gaz matrice, et les espèces présentes en grandes quantités comme le dihydrogène ou le méthane. Le mode multiplicateur d'électrons est utilisé pour détecter et quantifier les gaz produits en faible quantité, comme les petits alcanes et alcènes ou d'éventuelles contaminations.

La gamme de masse du spectromètre varie de 1 à 200 uma pour la tension d'accélération de 4 kV. La limite de détection est de l'ordre du ppb. Le spectromètre est maintenu dans un vide de 3.10^{-9} mbar.

Les intensités des pics sont tracées avec une mine sur du papier millimétré déroulant. La hauteur des pics est proportionnelle à l'intensité, et elle est mesurée à la main. Des gaz étalons (dihydrogène, diazote et argon) sont mesurés pour calculer les sensibilités.

2.7.2.2. Méthode de mesure

Lors de la mesure en spectrométrie de masse, une espèce se fragmente en plusieurs ions. Pour une espèce donnée et qui a été au préalable identifiée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, ou dont la formation est attendue, il est possible de modéliser les pics obtenus expérimentalement en utilisant la méthode des moindres carrés. En plus des espèces issues de l'irradiation, les possibles contaminations du mélange de gaz dans l'ampoule par l'air extérieur ou par l'intérieur du spectromètre sont considérées. La modélisation inclut ainsi l'hélium, le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, le diazote, le dioxygène et l'eau. L'argon étant le gaz matrice, il est aussi inclus dans la modélisation. En calibrant chaque jour de mesure avec de l'argon, du diazote et du dihydrogène, des pourcentages volumiques des espèces gazeuses dans l'échantillon sont obtenus.

En utilisant la dose déposée dans l'échantillon ainsi que les pourcentages volumiques des espèces présentes, les rendements radiolytiques pour le dihydrogène, le méthane et divers autres gaz peuvent être calculés. Les détails de ces calculs sont développés dans le Chapitre 4.

Le caractère hydrophobe de la cavité confère à IMO-CH_3 la capacité d'encapsuler des molécules organiques telles que l'éosine Y (détaillée au Chapitre 3) et le ferrocène (détaillée au Chapitre 5). L'effet de l'encapsulation sur les propriétés rédox de la molécule a, dans ce dernier cas, été étudié par voltamétrie cyclique. La présentation de cette technique est l'objet de la dernière section de ce chapitre.

2.8. Voltamétrie cyclique

L'électrochimie permet l'étude des réactions faisant intervenir des transferts d'électrons. Elle s'intéresse aux flux d'électrons en fonction des modifications chimiques mises en jeu.

La voltamétrie cyclique est une technique qui étudie les processus d'oxydoréduction en balayant une gamme de potentiels et en mesurant le courant résultant. Ici, les voltamogrammes ont été tracés selon la convention IUPAC avec l'axe des abscisses allant des plus faibles potentiels vers les plus hauts. La vitesse de balayage des potentiels est un paramètre contrôlable et nécessaire à la compréhension des phénomènes d'oxydoréduction, notamment pour ce qui concerne la diffusion des espèces redox.

L'équilibre entre oxydant et réducteur est décrit par l'équation de Nernst (équation (2.15)) dans le cas de la réaction (2.R3). Le potentiel de la cellule électrochimique *E* à l'équilibre dépend ainsi du potentiel standard du couple redox étudié *E°*, de leurs activités respectives notées *(Oxydant)* et *(Réducteur)* et du nombre d'électrons *n* mis en jeu dans la réaction d'oxydoréduction. Dans la relation de Nernst (équation (2.15)), *F* la constante de Faraday ($9{,}65.10^4$ C.mol^{-1}) et *T* est la température.

$$E = E° + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Oxydant)}{(Réducteur)} \tag{2.15}$$

$$Oxydant + ne^- \rightleftarrows Réducteur \tag{2.R3}$$

Le potentiostat permettant les mesures est un modèle SP-150 Biologic. Un système d'électrodes sérigraphiées tout-en-un Methrom Dropsens est choisi pour sa simplicité d'utilisation. Le modèle d'électrodes C11L est adapté pour les mesures en solution avec une électrode de référence AgCl/Ag. Son potentiel standard vaut 0,222 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (V vs SHE). L'électrode de travail et la contre-électrode sont composées de carbone (Figure 2.35).

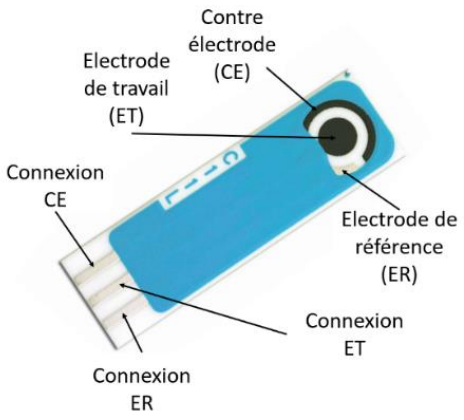

Figure 2.35. Photographie annotée d'une électrode sérigraphiée Dropsens (http://www.dropsens.com le 13/07/2021). L'électrode de travail et la contre-électrode dont composées de carbone. L'électrode de référence est constituée du couple AgCl/Ag.

Les électrodes sont immergées dans des solutions de ferrocène dans l'eau en présence de chlorure de potassium agissant en qualité d'électrolyte (à 0,05 mol.L^{-1}). Dans le cas des mesures dans IMO-CH_3, il apparaît que les charges présentes sur la surface des imogolites ainsi que leurs contre-ions suffisent à assurer la conductivité de la solution. L'utilisation d'un électrolyte n'est donc pas nécessaire pour obtenir des voltamogrammes de qualité correcte. Les voltamogrammes sont mesurés de -0,3 à 0,6 V par rapport à AgCl/Ag en utilisant 5 cycles et avec des vitesses de balayage variant de 2 à 600 mV.s^{-1}.

Les voltamogrammes mesurés sont étudiés grâce à l'analyseur de pics du logiciel EcLab. Il permet de mesurer de le courant faradique *i* et le potentiel *E* d'oxydation et de réduction en s'affranchissant du courant capacitif (Figure 2.36).

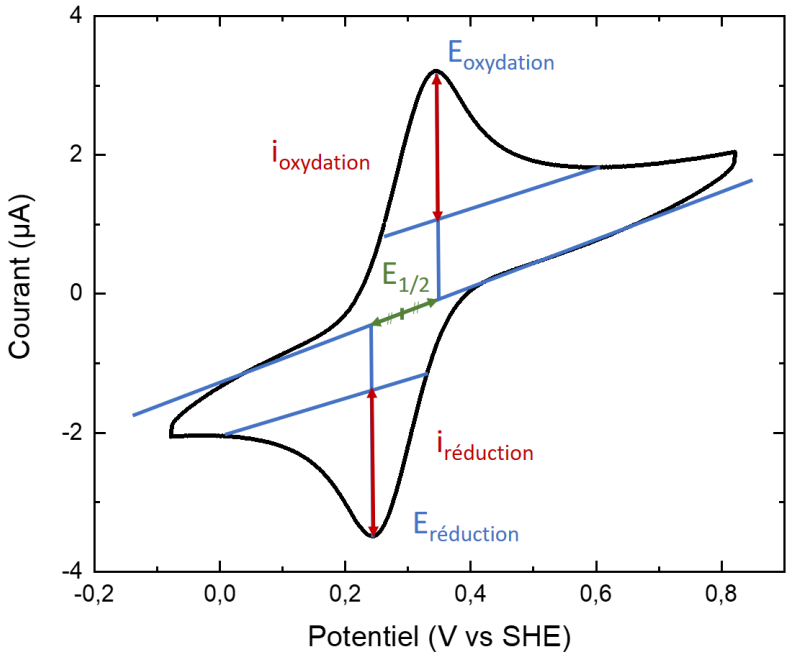

Figure 2.36. Voltamogramme d'une solution de ferrocène encapsulé dans IMO-CH_3 avec la méthode de détermination des courants i et potentiels E d'oxydation et de réduction réalisée par l'analyseur de pics du logiciel EcLab.

La détermination du potentiel d'oxydo-réduction du ferrocène en fonction de son environnement, dans l'eau ou la cavité d'IMO-CH_3, permet de comprendre l'impact de l'encapsulation la réactivité de cette espèce. Cette partie sera traitée dans le Chapitre 5.

Dans le chapitre suivant, une construction des diagrammes de bandes d'IMO-OH et d'IMO-CH_3 sera proposée grâce aux spectroscopies de réflexion diffuse et de photoélectrons induits par rayons X. De plus, c'est grâce à la comparaison de cette dernière technique avec la littérature que la quantification de la différence de potentiel à travers la paroi des nanotubes sera développée pour les deux imogolites étudiées.

2.9. Bibliographie

(1) Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M. Synthesis of Imogolite: A Tubular Aluminium Silicate Polymer. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, *0* (13), 462–463. https://doi.org/10.1039/C39770000462.

(2) Bottero, I.; Bonelli, B.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A.; Zhou, W.; Tagliabue, M.; Armandi, M.; Garrone, E. Synthesis and Characterization of Hybrid Organic/Inorganic Nanotubes of the Imogolite Type and Their Behaviour towards Methane Adsorption. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *13* (2), 744–750. https://doi.org/10.1039/C0CP00438C.

(3) Boyer, M.; Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Thill, A. Aqueous Dispersion State of Amphiphilic Hybrid Aluminosilicate Nanotubes. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *96*, 45–49. https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.022.

(4) Picot, P. Nanotube Inorganique d'imogolite à Cavité Interne Hydrophobe : Synthèse, Fonctionnalisation et Encapsulation de Molécules Organiques. These de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE), 2019.

(5) Picot, P.; Liao, Y.; Barruet, E.; Gobeaux, F.; Coradin, T.; Thill, A. Exploring Hybrid Imogolite Nanotube Formation via Si/Al Stoichiometry Control. *Langmuir* **2018**, *34* (44), 13225–13234. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01075.

(6) Ackerman, W. C.; Smith, D. M.; Huling, J. C.; Kim, Y. W.; Bailey, J. K.; Brinker, C. J. Gas/Vapor Adsorption in Imogolite: A Microporous Tubular Aluminosilicate. *Langmuir* **1993**, *9* (4), 1051–1057. https://doi.org/10.1021/la00028a029.

(7) Liao, Y.; Picot, P.; Brubach, J.-B.; Roy, P.; Le Caër, S.; Thill, A. Self-Supporting Thin Films of Imogolite and Imogolite-like Nanotubes for Infrared Spectroscopy. *Appl. Clay Sci.* **2017**. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.005.

(8) Lindner, P.; Zemb, T. *Neutrons, X-Rays, and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, 1st ed.; Amsterdam : Elsevier, 2002.

(9) Maillet, P. Structure et croissance de nanotubes de Ge-imogolite simple et double-paroi. phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010.

(10) Amara, M. S.; Paineau, E.; Rouzière, S.; Guiose, B.; Krapf, M.-E. M.; Taché, O.; Launois, P.; Thill, A. Hybrid, Tunable-Diameter, Metal Oxide Nanotubes for Trapping of Organic Molecules. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (5), 1488–1494. https://doi.org/10.1021/cm503428q.

(11) Liao, Y.; Picot, P.; Lainé, M.; Brubach, J.-B.; Roy, P.; Thill, A.; Le Caër, S. Tuning the Properties of Confined Water in Standard and Hybrid Nanotubes: An Infrared Spectroscopic Study. *Nano Res.* **2018**, *11* (9), 4759–4773. https://doi.org/10.1007/s12274-018-2060-6.

(12) Picot, P.; Gobeaux, F.; Coradin, T.; Thill, A. Dual Internal Functionalization of Imogolite Nanotubes as Evidenced by Optical Properties of Nile Red. *Appl. Clay Sci.* **2019**, *178*, 105133. https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105133.

(13) Barron, P. F.; Wilson, M. A.; Campbell, A. S.; Frost, R. L. Detection of Imogolite in Soils Using Solid State 29Si NMR. *Nature* **1982**, *299* (5884), 616–618. https://doi.org/10.1038/299616a0.

(14) Müller, D.; Gessner, W.; Behrens, H. J.; Scheler, G. Determination of the Aluminium Coordination in Aluminium-Oxygen Compounds by Solid-State High-Resolution 27AI NMR. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79* (1), 59–62. https://doi.org/10.1016/0009-2614(81)85288-8.

(15) Goodman, B. A.; Russell, J. D.; Montez, B.; Oldfield, E.; Kirkpatrick, R. J. Structural Studies of Imogolite and Allophanes by Aluminum-27 and Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Phys. Chem. Miner.* **1985**, *12* (6), 342–346. https://doi.org/10.1007/BF00654344.

(16) Yucelen, G. I.; Choudhury, R. P.; Leisen, J.; Nair, S.; Beckham, H. W. Defect Structures in Aluminosilicate Single-Walled Nanotubes: A Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Investigation. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (32), 17149–17157. https://doi.org/10.1021/jp3059728.

(17) Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, 2006. https://doi.org/10.1201/9781420015195.

(18) Seeger, K. *Semiconductor Physics*; Springer Science & Business Media, 2013.

(19) Henry, M. Physique des semiconducteurs et des composants électroniques. **2017**.

(20) López, R.; Gómez, R. Band-Gap Energy Estimation from Diffuse Reflectance Measurements on Sol–Gel and Commercial TiO2: A Comparative Study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, *61* (1), 1–7. https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9.

(21) Gesesse, G. D.; Gomis-Berenguer, A.; Barthe, M.-F.; Ania, C. O. On the Analysis of Diffuse Reflectance Measurements to Estimate the Optical Properties of Amorphous Porous Carbons and Semiconductor/Carbon Catalysts. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2020**, *398*, 112622. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112622.

(22) Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B* **1966**, *15* (2), 627–637. https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224.

(23) Karvaly, B.; Hevesi, I. Investigations on Diffuse Reflectance Spectra of V2O5 Powder. *Z. Für Naturforschung A* **1971**, *26* (2), 245–249. https://doi.org/10.1515/zna-1971-0211.

(24) Kortüm, G.; Braun, W.; Herzog, G. Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2* (7), 333–341. https://doi.org/10.1002/anie.196303331.

(25) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (23), 6814–6817. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892.

(26) Maheu, C.; Cardenas, L.; Puzenat, E.; Afanasiev, P.; Geantet, C. UPS and UV Spectroscopies Combined to Position the Energy Levels of TiO2 Anatase and Rutile Nanopowders. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (40), 25629–25637. https://doi.org/10.1039/C8CP04614J.

(27) Ropp, R. C. Chapter 3 - Group 16 (O, S, Se, Te) Alkaline Earth Compounds. In *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*; Ropp, R. C., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2013; pp 105–197. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59550-8.00003-X.

(28) Grum, F.; Luckey, G. W. Optical Sphere Paint and a Working Standard of Reflectance. *Appl. Opt.* **1968**, *7* (11), 2289–2294. https://doi.org/10.1364/AO.7.002289.

(29) Descostes, M.; Mercier, F.; Thromat, N.; Beaucaire, C.; Gautier-Soyer, M. Use of XPS in the Determination of Chemical Environment and Oxidation State of Iron and Sulfur Samples: Constitution of a Data Basis in Binding Energies for Fe and S Reference Compounds and Applications to the Evidence of Surface Species of an Oxidized Pyrite in a Carbonate Medium. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *165* (4), 288–302. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00443-8.

(30) Cerrato, J. M.; Hochella, M. F.; Knocke, W. R.; Dietrich, A. M.; Cromer, T. F. Use of XPS to Identify the Oxidation State of Mn in Solid Surfaces of Filtration Media Oxide Samples from Drinking Water Treatment Plants. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (15), 5881–5886. https://doi.org/10.1021/es100547q.

(31) Silversmit, G.; Depla, D.; Poelman, H.; Marin, G. B.; De Gryse, R. Determination of the V2p XPS Binding Energies for Different Vanadium Oxidation States (V5+ to V0+). *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2004**, *135* (2), 167–175. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.03.004.

(32) Ilton, E. S.; Post, J. E.; Heaney, P. J.; Ling, F. T.; Kerisit, S. N. XPS Determination of Mn Oxidation States in Mn (Hydr)Oxides. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *366*, 475–485. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.159.

(33) Rotole, J. A.; Sherwood, P. M. A. Valence Band X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies to Distinguish between Oxidized Aluminum Species. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, *17* (4), 1091–1096. https://doi.org/10.1116/1.581779.

(34) Thompson, A. C.; Attwood, D. T.; Gullikson, E. M.; Howells, M. R.; Kim, K. J.; Kirz, J.; Kortright, J. B.; Lindau, I.; Pianetta, P.; Robinson, A. L. X-Ray Data Booklet, Edited by AC Thompson & D. *Vaughan Berkeley Lawrence Berkeley Natl. Lab.* **2001**.

(35) Greczynski, G.; Hultman, L. X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Towards Reliable Binding Energy Referencing. *Prog. Mater. Sci.* **2020**, *107*, 100591. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100591.

(36) Kloprogge, J. T.; Wood, B. J. Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Clay Sci.* **2018**, *22* (4), 85–94. https://doi.org/10.11362/jcssjclayscience.22.4_85.

(37) Sublemontier, O.; Nicolas, C.; Aureau, D.; Patanen, M.; Kintz, H.; Liu, X.; Gaveau, M.-A.; Le Garrec, J.-L.; Robert, E.; Barreda, F.-A.; Etcheberry, A.; Reynaud, C.; Mitchell, J. B.; Miron, C. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Isolated Nanoparticles. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (19), 3399–3403. https://doi.org/10.1021/jz501532c.

(38) Benkoula, S.; Sublemontier, O.; Patanen, M.; Nicolas, C.; Sirotti, F.; Naitabdi, A.; Gaie-Levrel, F.; Antonsson, E.; Aureau, D.; Ouf, F.-X.; Wada, S.-I.; Etcheberry, A.; Ueda, K.; Miron, C. Water Adsorption on TiO 2 Surfaces Probed by Soft X-Ray Spectroscopies: Bulk Materials vs. Isolated Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 15088. https://doi.org/10.1038/srep15088.

(39) Miron, C.; Patanen, M. Synchrotron-Radiation-Based Soft X-Ray Electron Spectroscopy Applied to Structural and Chemical Characterization of Isolated Species, from Molecules to Nanoparticles. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (46), 7911–7916. https://doi.org/10.1002/adma.201304837.

(40) Lindblad, A.; Söderström, J.; Nicolas, C.; Robert, E.; Miron, C. A Multi Purpose Source Chamber at the PLEIADES Beamline at SOLEIL for Spectroscopic Studies of Isolated Species: Cold Molecules, Clusters, and Nanoparticles. *Rev. Sci. Instrum.* **2013**, *84* (11), 113105. https://doi.org/10.1063/1.4829718.

(41) Veres, M.; Koós, M.; Tóth, S.; Füle, M.; Pócsik, I.; Tóth, A.; Mohai, M.; Bertóti, I. Characterisation of A-C:H and Oxygen-Containing Si:C:H Films by Raman Spectroscopy and XPS. *Diam. Relat. Mater.* **2005**, *14* (3), 1051–1056. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.01.020.

(42) Chen, H.; Li, Q.; Wang, M.; Ji, D.; Tan, W. XPS and Two-Dimensional FTIR Correlation Analysis on the Binding Characteristics of Humic Acid onto Kaolinite Surface. *Sci. Total Environ.* **2020**, *724*, 138154. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138154.

(43) Kubala-Kukuś, A.; Szczepanik, B.; Stabrawa, I.; Banaś, D.; Szary, K.; Pajek, M.; Rogala, P.; Wójtowicz, K.; Słomkiewicz, P. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Chemically Modified Halloysite. *Radiat. Phys. Chem.* **2020**, *175*, 108149. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.02.008.

(44) Tang, C.; Zhu, J.; Zhou, Q.; Wei, J.; Zhu, R.; He, H. Surface Heterogeneity of SiO2 Polymorphs: An XPS Investigation of α-Quartz and α-Cristobalite. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (45), 26249–26257. https://doi.org/10.1021/jp509338x.

(45) Nonnenmacher, M.; O'Boyle, M. P.; Wickramasinghe, H. K. Kelvin Probe Force Microscopy. 4.

(46) Melitz, W.; Shen, J.; Kummel, A. C.; Lee, S. Kelvin Probe Force Microscopy and Its Application. *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66* (1), 1–27. https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2010.10.001.

(47) Kim, C. H.; Bae, C. D.; Ryu, K. H.; Lee, B. K.; Shin, H. J. Local Work Function Measurements on Various Inorganic Materials Using Kelvin Probe Force Spectroscopy. *Solid State Phenom.* **2007**, *124–126*, 607–610. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.124-126.607.

(48) Shiraishi, M.; Ata, M. Work Function of Carbon Nanotubes. *Carbon* **2001**, *39* (12), 1913–1917. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00322-5.

(49) Hansen, W. N.; Hansen, G. J. Standard Reference Surfaces for Work Function Measurements in Air. *Surf. Sci.* **2001**, *481* (1), 172–184. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01036-6.

(50) Greiner, M. T.; Lu, Z.-H. Thin-Film Metal Oxides in Organic Semiconductor Devices: Their Electronic Structures, Work Functions and Interfaces. *NPG Asia Mater.* **2013**, *5* (7), e55–e55. https://doi.org/10.1038/am.2013.29.

(51) Liu, W.; Zheng, W. T.; Jiang, Q. First-Principles Study of the Surface Energy and Work Function of III-V Semiconductor Compounds. *Phys. Rev. B* **2007**, *75* (23), 235322. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.235322.

(52) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*; CRC Press, 2004.

(53) Allen, F. G.; Gobeli, G. W. Work Function, Photoelectric Threshold, and Surface States of Atomically Clean Silicon. *Phys. Rev.* **1962**, *127* (1), 150–158. https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.150.

(54) Lang, N. D.; Kohn, W. Theory of Metal Surfaces: Work Function. *Phys. Rev. B* **1971**, *3* (4), 1215–1223. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.1215.

(55) Hölzl, J.; Schulte, F. K. Work Function of Metals. In *Solid Surface Physics*; Hölzl, J., Schulte, F. K., Wagner, H., Eds.; Springer Tracts in Modern Physics; Springer: Berlin, Heidelberg, 1979; pp 1–150. https://doi.org/10.1007/BFb0048919.

(56) Yeo, Y.-C.; King, T.-J.; Hu, C. Metal-Dielectric Band Alignment and Its Implications for Metal Gate Complementary Metal-Oxide-Semiconductor Technology. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92* (12), 7266–7271. https://doi.org/10.1063/1.1521517.

(57) Afanas'ev, V. V.; Houssa, M.; Stesmans, A.; Heyns, M. M. Band Alignments in Metal–Oxide–Silicon Structures with Atomic-Layer Deposited Al2O3 and ZrO2. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91* (5), 3079–3084. https://doi.org/10.1063/1.1436299.

(58) Song, W.; Yoshitake, M. A Work Function Study of Ultra-Thin Alumina Formation on NiAl(110) Surface. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *251* (1), 14–18. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.03.116.

(59) Torche, F. Contribution à l'étude des électrons solvatés dans l'eau et les alcools et des processus radiolytiques dans les carbonates organiques par radiolyse impulsionnelle picoseconde. phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2012.

(60) Schmidhammer, U.; El Omar, A. K.; Balcerzyk, A.; Mostafavi, M. Transient Absorption Induced by a Picosecond Electron Pulse in the Fused Silica Windows of an Optical Cell. *Radiat. Phys. Chem.* **2012**, *81* (11), 1715–1719. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.05.020.

(61) Belloni, J.; Monard, H.; Gobert, F.; Larbre, J.-P.; Demarque, A.; De Waele, V.; Lampre, I.; Marignier, J.-L.; Mostafavi, M.; Bourdon, J. C.; Bernard, M.; Borie, H.; Garvey, T.; Jacquemard, B.; Leblond, B.; Lepercq, P.; Omeich, M.; Roch, M.; Rodier, J.; Roux, R. ELYSE—A Picosecond Electron Accelerator for Pulse Radiolysis Research. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **2005**, *539* (3), 527–539. https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.11.006.

(62) El Omar, A. K.; Schmidhammer, U.; Jeunesse, P.; Larbre, J.-P.; Lin, M.; Muroya, Y.; Katsumura, Y.; Pernot, P.; Mostafavi, M. Time-Dependent Radiolytic Yield of OH• Radical Studied by Picosecond Pulse Radiolysis. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (44), 12212–12216. https://doi.org/10.1021/jp208075v.

(63) Torche, F.; Marignier, J.-L. Direct Evaluation of the Molar Absorption Coefficient of Hydrated Electron by the Isosbestic Point Method. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (29), 7201–7206. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.6b04796.

Chapitre 3
Etude de la polarisation de la paroi et du diagramme de bandes

Ce chapitre a pour objectifs de caractériser la structure de bandes des deux types d'imogolites étudiées, IMO-OH et IMO-CH_3 et de quantifier expérimentalement le champ électrique existant à travers la paroi de ces matériaux. Pour construire le diagramme de bandes, nous avons mesuré par spectroscopie de réflexion diffuse les énergies de bande interdite. Nous avons ensuite réalisé les mesures de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) sur des échantillons déposés et sous forme d'aérosols isolés pour déterminer le travail de sortie des imogolites. Ce dernier correspond à l'opposé du niveau de Fermi, ce qui permet de construire le diagramme de bandes. Le travail de sortie des imogolites a été par ailleurs confirmé par des mesures de microscopie à sonde de Kelvin (KPFM). Des mesures d'XPS ont aussi permis de calculer les énergies du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction des imogolites. En dernier lieu, nous avons caractérisé la différence de potentiel existant à travers la paroi et responsable de la séparation de charges étudiée au chapitre 4, en comparant les spectres XPS acquis pour des échantillons déposés, à des structures similaires planes décrites dans la littérature.

3.1. MESURE DE L'ENERGIE DE BANDE INTERDITE 132

3.1.1. METHODES UTILISANT LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE 132

3.1.2. ENERGIES DE BANDE INTERDITE PREDITES DANS LA LITTERATURE GRACE AUX CALCULS DFT 133

3.1.3. ENERGIES DE BANDE INTERDITE DES IMOGOLITES MESUREES PAR SPECTROSCOPIE DE REFLEXION DIFFUSE 134

3.2. LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS) APPLIQUEE AUX IMOGOLITES 138

3.2.1. COMPARAISON DES METHODES D'XPS UTILISEES DANS L'ETUDE DES IMOGOLITES 138

3.2.2. MESURES XPS DANS LE CAS DE L'EOSINE Y ENCAPSULEE DANS IMO-CH_3 139

3.2.2.1. QUANTIFICATION DE L'EOSINE Y ENCAPSULEE DANS LA CAVITE D'IMO-CH_3 140

3.2.2.2. ETUDE DU NIVEAU BR 3D DE L'EOSINE Y PAR XPS SUR DES AEROSOLS 141

3.2.3. ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT DE L'OXYGENE DANS LES IMOGOLITES 143

3.3. TRAVAIL DE SORTIE DES IMOGOLITES 145

3.3.1. DETERMINATION DU TRAVAIL DE SORTIE DE L'ELECTRON DES IMOGOLITES A L'AIDE DE L'XPS 145

3.3.2. DETERMINATION DU TRAVAIL DE SORTIE DE L'ELECTRON DES IMOGOLITES A L'AIDE DE LA METHODE KPFM 147

3.3.2.1. MESURE DU TRAVAIL DE SORTIE DES ELECTRONS D'IMO-OH 147

3.3.2.2. MESURE DU TRAVAIL DE SORTIE DES ELECTRONS D'IMO-CH_3 150

3.4. MESURE DE L'ENERGIE DU HAUT DE LA BANDE DE VALENCE 154

3.4.1. METHODE D'XPS SUR LES AEROSOLS 154

3.4.2. METHODE D'XPS SUR LES ECHANTILLONS DEPOSES 156

3.5. DIAGRAMME DE BANDES DES IMOGOLITES 158

3.5.1. CONSTRUCTION DU DIAGRAMME DE BANDES DES IMOGOLITES 158

3.5.2. COMPARAISON DE LA STRUCTURE DE BANDES DES IMOGOLITES AVEC CELLE DE MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS 160

3.6. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA POLARISATION A TRAVERS LA PAROI DES IMOGOLITES 163

3.6.1. ETAT DES CONNAISSANCES DE LA POLARISATION A TRAVERS LA PAROI DES IMOGOLITES 163

3.6.2. DETERMINATION QUANTITATIVE DE LA POLARISATION A TRAVERS LA PAROI DES IMOGOLITES 164

3.6.2.1. PRESENTATION DES ARGILES UTILISEES COMME COMPARAISON POUR LA DETERMINATION QUANTITATIVE DE LA POLARISATION 164

3.6.2.2. COMPARAISON DES ENERGIES DE LIAISON AL 2P ET SI 2P POUR LES IMOGOLITES ET UN PANEL D'ARGILES ... 167

3.6.3. ESTIMATION DE LA DENSITE DE CHARGE SURFACIQUE A L'AIDE DU MODELE DU CONDENSATEUR CYLINDRIQUE 171

3.7. CONCLUSION 173

3.8. BIBLIOGRAPHIE 175

3.1. Mesure de l'énergie de bande interdite

La première étape de la construction du diagramme de bandes consiste à déterminer expérimentalement l'énergie de bande interdite. La méthode utilisée repose sur des mesures de spectroscopie de réflexion diffuse, décrite dans le chapitre 2 en partie « 2.3. La spectroscopie de réflexion diffuse ». L'énergie de bande interdite des imogolites a été déterminée expérimentalement par Shafia *et al*. à une valeur de 4,9 eV.[1] De plus, de nombreuses études reposant sur la méthode de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), proposent des valeurs pour IMO-OH et IMO-CH_3. Nous présenterons donc un résumé des énergies de bande interdite prédites. Pour clarifier les différences entre les méthodes de calcul utilisées, nous proposerons une brève explication des méthodes utilisant la fonctionnelle de la densité.

3.1.1. Méthodes utilisant la fonctionnelle de la densité

Les méthodes de calcul DFT reposent sur l'approche *ab initio.* Cette dernière consiste à utiliser les lois fondamentales de la physique pour déterminer et prédire les propriétés d'un système. L'état d'un système quantique, d'un atome, d'une molécule ou d'un solide est décrit par sa fonction d'onde Ψ. Elle dépend de la position (*x*, *y* et *z*) et du spin de chaque particule constituant le système. Cette fonction d'onde satisfait l'équation de Schrödinger (Equation (3.1)), indépendante du temps, où $\hat{H}$ est l'hamiltonien du système et *E* son énergie. Cette équation ne peut être résolue que dans le cas de l'atome d'hydrogène et de l'ion moléculaire H_2^+. Pour les autres systèmes, il ne s'agit pas de résolution mais d'approximation de l'expression de l'hamiltonien ou de la fonction d'onde.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{3.1}$$

La *méthode Hartree-Fock* consiste en une résolution approchée de l'équation de Schrödinger en utilisant la méthode des variations pour approximer la fonction d'onde. Selon le principe variationnel, si une solution approchée de la fonction d'onde de l'état fondamental d'un système dépend d'un paramètre ajustable, alors l'énergie moyenne dépendant de ce paramètre s'approchera de la valeur exacte lorsqu'elle diminue. Ce paramètre ajustable est donc recherché pour minimiser l'énergie.

L'objectif de *la théorie de la fonctionnelle de densité* (DFT) est de remplacer la fonction d'onde électronique, qui dépend de *3N* variables (avec N le nombres de particules du système), par la densité électronique, qui dépend seulement de trois variables. Ainsi la DFT consiste à minimiser la fonctionnelle de la densité plutôt que de résoudre l'équation de Schrödinger. Elle repose sur les théorèmes de Sham, Hohenberg et Kohn qui stipulent qu'un système à l'état fondamental est entièrement déterminé par sa densité électronique en tout point. Donc l'énergie du système est une

fonctionnelle de la densité électronique. Cet état fondamental correspond à la densité électronique de plus basse énergie.

L'énergie peut être décomposée en des termes d'énergie cinétique et d'énergie potentielle noyaux-électrons et électrons-électrons. Il est possible d'exprimer l'énergie potentielle noyaux électrons, l'énergie répulsive entre électrons et l'énergie cinétique pour un électron. Cependant, cette décomposition ne prend pas en compte toute l'énergie du système. Il est donc nécessaire d'introduire un terme d'échange et de corrélation.

Il existe plusieurs approximations de ce terme d'échange et de corrélation. Dans l'approximation de la densité locale (LDA), la densité électronique est localement uniforme. Ces méthodes prédisent correctement les propriétés moléculaires, telle que la géométrie, mais ne sont pas adaptées pour estimer les données énergétiques comme les énergies de liaison. L'approximation du gradient généralisée (GGA) considère la densité en chaque point ainsi que son gradient.

Des méthodes hybrides existent entre la théorie Hartree-Fock, adaptée pour les composantes d'échange, avec une fonctionnelle de Becke (B) et une fonctionnelle GGA comme celle développée par Lee, Yang et Parr (LYP). Ainsi la fonctionnelle B3LYP est une méthode utilisée dans la littérature pour le calcul des propriétés électroniques des imogolites par Demichelis *et al.*[2] De même, la méthode PBE, utilisée par Zhao *et al.*, correspond à un autre méthode hybride entre la théorie Hartree-Fock et une fonctionnelle GGA.[3]

3.1.2. Energies de bande interdite prédites dans la littérature grâce aux calculs DFT

Dans les calculs DFT appliqués aux imogolites, la cellule unitaire périodique étant composée au minimum de plus de 300 atomes, les efforts computationnels sont très importants. C'est pourquoi, les calculs DFT trouvés dans la littérature utilisent des modèles où la cellule est en fait un cercle périodique ou une fraction d'imogolite.[4–6] Dans la littérature, l'effort computationnel a été diminué en fixant les bases atomiques,[4,5,7,8] en utilisant les propriétés géométriques des imogolites,[2] ou en utilisant la transférabilité de la méthode en paramétrant des systèmes analogues.[9] Les méthodes de calculs GGA mènent à des énergies de bande interdite prédites à 3,7 – 5,3 eV contre 10,0 eV avec des méthodes d'approximation DFT (*Density-functionnal-tight binding* en anglais ou DFTB).[2] Les méthodes purement DFT (GGA) ont tendance à sous-estimer les énergies de bande interdite alors que les méthodes DFTB à les surestimer. Les méthodes de DFT hybride B3LYP et PBE donne une énergie de bande interdite prédite à 7,2 eV et 5,2 – 5,3 eV, respectivement.[3,10] La méthode LS-DFT (LS pour *Linear-Scaling*) permet, quant à elle, de simuler des systèmes composés de quelques milliers d'atomes. Poli *et al.* ont choisi la

méthode LS-DFT, déjà utilisée pour des matériaux périodiques.[11,12] Les auteurs obtiennent une énergie de bande interdite de 4,57 eV pour IMO-OH et de 4,75 eV pour IMO-CH_3. Alvarez- Ramirez *et al.* ont analysé l'effet du dopage avec du fer sur les propriétés électroniques.[13] L'énergie de bande interdite diminuerait de manière importante, passant de 4,7 eV à 1,4 – 2,0 eV. Par ailleurs, Poli *et al.* ont étudié l'impact des défauts sur les propriétés électroniques d'IMO-OH. Ils ont prédit que les différents défauts présents aux bords des nanotubes influencent l'énergie de bande interdite.[14]

En raison de la disparité des énergies de bande interdite calculées par les méthodes DFT, nous avons choisi de mesurer ces énergies par réflexion diffuse puis de comparer nos valeurs à celles calculées par LS-FDT (en sachant que les énergies de bande interdite sont sous-estimées dans ce cas) et aussi à celle calculée par la méthode PBE. Les valeurs d'énergie proposées par Poli *et al.* à l'aide de LS-DFT sont de 4,57 eV pour IMO-OH et de 4,75 eV pour IMO-CH_3.[11] Zhao *et al*. ont, quant à eux, prédit une énergie de 5,2 – 5,3 eV pour IMO-OH avec une transition électronique directe avec la méthode PBE.[3]

3.1.3. Energies de bande interdite des imogolites mesurées par spectroscopie de réflexion diffuse

L'énergie de bande interdite a été obtenue par spectroscopie de réflexion diffuse pour IMO-OH et IMO-CH_3. La réflectance est mesurée en fonction de la longueur d'onde à température ambiante sur des films fins déposés sur une fenêtre en quartz, elle-même placée devant un porte échantillon rempli de poudre de sulfate de baryum. L'échantillon est ainsi suffisamment épais pour que l'approximation de la transformation Kubelka-Munk soit valable. L'utilisation de cette méthode avec le coefficient γ égal à ½ donne lieu au diagramme de Tauc pour lequel la régression de la portion linéaire permet de mesurer l'énergie de bande interdite (Figure 3.1). La méthode de Kubelka-Munk est expliquée dans la partie « 2.3. La spectroscopie de réflexion diffuse » du chapitre 2. La valeur de ½ du coefficient γ signifie que dans les imogolites, la transition électronique mise en jeu est directe et autorisée. Plusieurs mesures de réflexion diffuse permettent de confirmer les valeurs de l'énergie de bande interdite obtenues ainsi que de déterminer l'incertitude sur ces mesures. Ainsi, l'énergie de bande interdite vaut (5,85 $\pm$ 0,30) eV pour IMO-OH et (5,4 $\pm$ 0,2) eV pour IMO-CH_3.

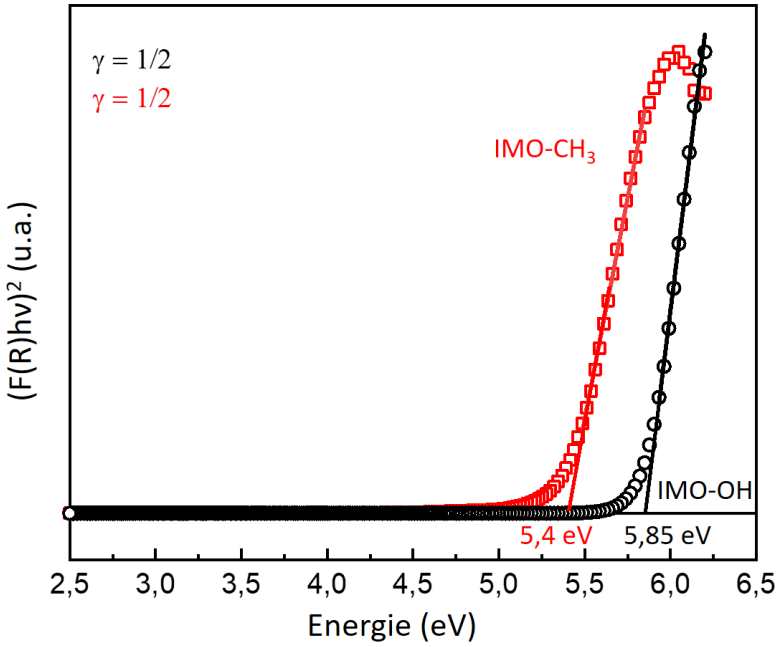

Figure 3.1.Diagramme de Tauc permettant de mesurer l'énergie de bande interdite des imogolites. La partie linéaire est extrapolée pour déterminer l'énergie de bande interdite qui correspond à son intersection avec l'axe des abscisses.

Les valeurs mesurées d'énergie de bande interdite sont plus élevées que celles prédites par Poli *et al.* à l'aide des méthodes de LS-DFT, c'est-à-dire 4,57 et 4,75 eV pour IMO-OH et IMO-CH_3, respectivement. En effet, les valeurs calculées sont sous-estimées par rapport aux valeurs réelles en raison du choix de la méthode de calcul. Notons également que, la valeur de l'énergie de la bande interdite mesurée est plus importante pour IMO-OH que pour IMO-CH_3, ce qui est le contraire pour les valeurs issues des calculs DFT. Cependant, ces valeurs sont calculées pour des imogolites idéales sans défauts. Selon Poli *et al.*, la présence de défauts devrait influencer la valeur de l'énergie de bande interdite.[15] De plus, les systèmes réels sont composés d'imogolites et de co-produits, susceptibles d'influencer la valeur de l'énergie de bande interdite. Nous considérons donc que la différence d'énergie entre les valeurs mesurées et celles calculées vient de l'échantillon qui s'écarte du modèle des imogolites sans défaut et sans co-produit utilisé pour obtenir les prédictions.

L'énergie de bande interdite proposée pour IMO-OH par Zhao *et al.* correspond à la valeur la plus proche de l'énergie mesurée expérimentalement.[3] De plus, le type de transition prédite par les auteurs est cohérent avec la valeur de *γ* égale à ½ déterminée par spectroscopie de réflexion diffuse.

La valeur d'énergie de bande interdite mesurée pour IMO-OH est supérieure à celle obtenue par Shafia *et al.*, et qui est de 4,9 eV.[1] Les auteurs ont par ailleurs déterminé un coefficient *γ* égal à 2, ce qui correspond à une transition électronique indirecte et autorisée. Cette mesure a été effectuée après

dégazage de l'échantillon à 250 °C. La mise en forme de ce dernier et le temps de dégazage ne sont pas précisés. Cependant, les mesures de spectroscopie de réflexion diffuse sont généralement réalisées sur des poudres. Notons que le broyage nécessaire pour l'obtention des poudres a une influence délétère sur la géométrie tubulaire des imogolites.[16] Lors de nos mesures, nous avons en effet remarqué que les poudres donnent des valeurs d'énergie de bande interdite très dispersées avec une portion linéaire sur le diagramme de Tauc plus difficilement analysable que dans le cas des films (comme présenté dans la Figure 3.1). Il apparaît sur le diagramme de Tauc issu de Shafia *et al*. que la portion linéaire est difficile à identifier (Figure 3.2). De plus, un dégazage est réalisé à 250 °C, température susceptible d'influencer la structure de l'IMO-OH et son interaction avec l'eau adsorbée à sa surface. Il est possible que, dans ces conditions, la cavité d'IMO-OH soit totalement ou partiellement sèche. Ce paramètre est susceptible d'influencer le résultat de la mesure d'énergie de bande interdite. En effet, nous avons remarqué une baisse de l'énergie de bande interdite pour IMO-OH lorsque la mesure de spectroscopie de réflexion diffuse est réalisée sur des poudres chauffées à 220 °C pendant douze heures. Enfin, cet article ne propose pas de spectre infrarouge ou de courbe de diffusion aux petits angles permettant de confirmer la géométrie tubulaire de l'imogolite et la proportion des co-produits de synthèse, allophane et proto-imogolite. Nous supposons donc que la valeur d'énergie de bande interdite proposée par Shafia *et al.* présente une grande incertitude.

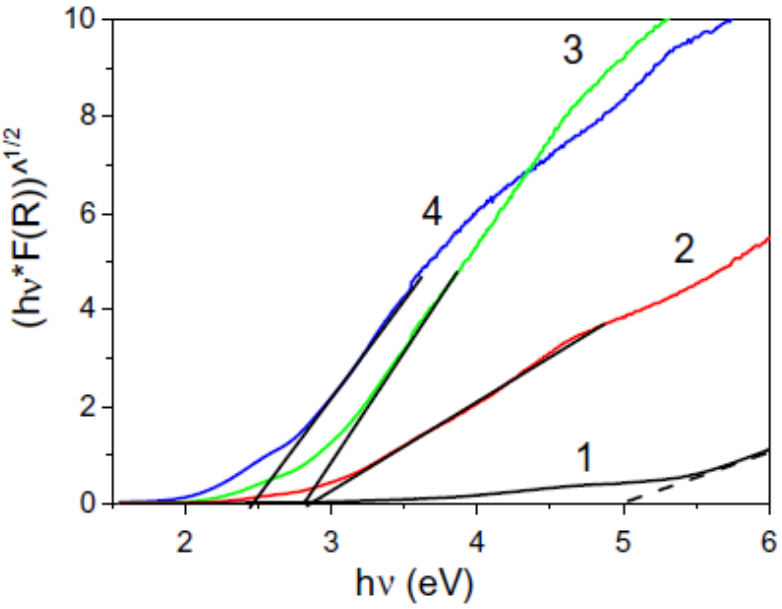

Figure 3.2. Diagramme de Tauc des spectres de réflexion diffuse d'échantillons d'IMO-OH (1 en noir), d'IMO-OH pour lesquelles l'aluminium est substitué par le fer pendant la synthèse à 0,7 % massique (2, en rouge), à 1,4 % massique (3, en vert) et après la synthèse à 1,4 % massique (4, en bleu). Le coefficient γ déterminé par Shafia et al. vaut deux et correspond à une transition électronique indirecte autorisée. Figure extraite de Shafia et al.[1]

Enfin, l'énergie de bande interdite que nous avons mesurée pour les deux types d'imogolite est importante. Cela signifie que l'absorption de la lumière se produit pour des longueurs d'onde inférieures à 212 nm pour IMO-OH et à 230 nm pour IMO-CH_3, donc dans le domaine de l'UV. Ces matériaux ne sont donc, tels quels, pas utilisables pour des applications nécessitant une absorption dans le domaine visible (1,6 à 3,1 eV).[17] Cependant, des études DFT des imogolites pour lesquelles l'aluminium est substitué partiellement par du fer prédisent une baisse de l'énergie de bande interdite de 4,6 à 2,6 eV.[13] Cela signifie que des modifications des imogolites pourraient leur permettre de correspondre au critère d'absorption de la lumière nécessaire pour un photocatalyseur.

Ayant déterminé l'énergie de bande interdite pour les deux types d'imogolites, la suite de la construction du diagramme de bandes est réalisée à partir de mesures de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Dans la partie suivante, nous reviendrons sur les caractéristiques des méthodes d'XPS utilisées dans cette étude avant de mesurer le niveau de Fermi et de tracer les diagrammes de bandes.

3.2. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) appliquée aux imogolites

3.2.1. Comparaison des méthodes d'XPS utilisées dans l'étude des imogolites

Les deux techniques d'XPS utilisées au cours de ce travail sont décrites en détails dans le chapitre 2. Elles peuvent être différenciées par la mise en forme de l'échantillon. La première méthode repose sur le dépôt d'un film fin sur une surface conductrice. Pour la deuxième technique, les imogolites sont étudiées sous forme d'aérosols composés d'agglomérats de nanotubes de diamètre moyen valant 250 et 170 nm pour IMO-OH et IMO-CH_3, respectivement. Ces particules sont transportées par un gaz porteur et ne sont en contact avec aucune surface. Cette différence de contact électrique avec une surface conditionne la référence par rapport à laquelle l'énergie de liaison est mesurée. Dans le cas de l'échantillon déposé sur une surface d'or, les niveaux de Fermi de ces deux matériaux s'équilibrent. L'énergie de liaison mesurée est donc donnée par rapport au niveau de Fermi. Dans le cas des imogolites sous forme de particules isolées électriquement (à partir d'un aérosol), l'énergie de liaison mesurée est donnée par rapport au niveau du vide. Le schéma du chapitre 2 (Figure 2.18) présente les différences entre les deux méthodes d'XPS. Notons qu'après calibration, la différence entre les énergies de liaison mesurées à l'aide de ces deux méthodes correspond au travail de sortie du photoélectron ϕ de l'imogolite.

Avant de procéder à l'analyse fine des spectres des niveaux de cœur des éléments d'intérêt, un spectre large des imogolites déposées permet de confirmer que l'échantillon est bien un aluminosilicate (Figure 3.3). Nous remarquons de plus la présence de carbone (C 1s) pour les deux imogolites. Cet élément est attendu pour IMO-CH_3 en raison des fonctions méthyles. Cependant, dans le cas d'IMO-OH, sa présence atteste d'une contamination. C'est pourquoi l'énergie de liaison du carbone de contamination C 1s à 285,0 eV a été utilisée ici pour la calibration des spectres XPS d'échantillons déposés. C'est une méthode habituellement utilisée pour les mesures XPS d'échantillons déposés.[18] Nous avons vérifié que cette calibration donne les mêmes résultats que celle effectuée grâce à Au 4f (surface sur laquelle sont déposées les imogolites). Par ailleurs, cette calibration permet une comparaison avec des données de la littérature pour une grande variété de minéraux argileux (voir la partie 3.6.2.2. Comparaison des énergies de liaison Al 2p et Si 2p pour les imogolites et un panel d'argiles).

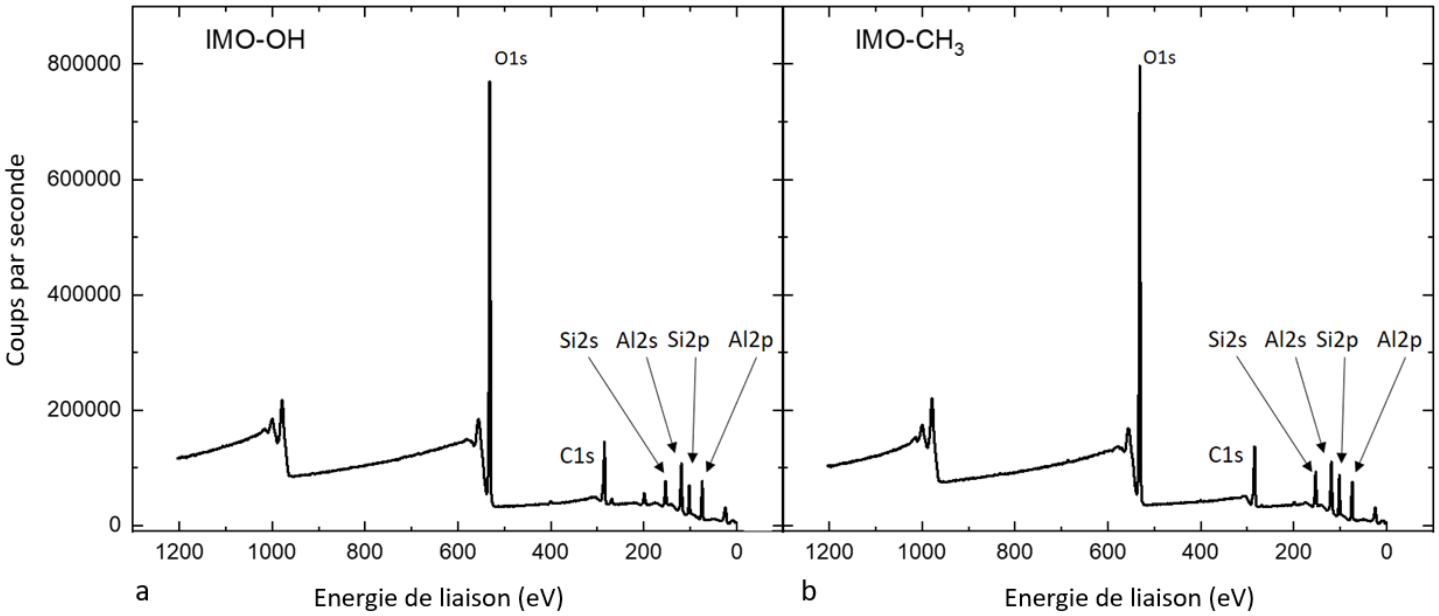

Figure 3.3. Spectres XPS sur des échantillons déposés d'IMO-OH (a) et d'IMO-CH_3 (b). Les niveaux de cœur de l'aluminium et du silicium détectés confirment que les échantillons mesurés sont bien des aluminosilicates.

Cette caractérisation complémentaire aux méthodes proposées dans le chapitre 2 confirment que le silicium interne au nanotube est observé. Cependant, puisque l'XPS est une méthode d'analyse de surfaces, s'intéresser à la profondeur de pénétration des photons X dans le cas des échantillons d'imogolite sous forme d'aérosols est un prérequis à l'analyse fine des spectres des niveaux Al 2p et Si 2p.

3.2.2. Mesures XPS dans le cas de l'éosine Y encapsulée dans IMO-CH_3

Pour contribuer au pic de photoémission principal, l'électron excité par un photon doit être éjecté sans subir de chocs dans la matière (Figure 2.17 du chapitre 2). C'est pourquoi la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une technique d'analyse de surface. Dans le cas des mesures d'XPS sur aérosols, les gouttes d'imogolite sont transportées dans une chambre de séchage avant leur rencontre avec le faisceau de rayons X. Compte tenu du temps de séchage limité et de l'affinité entre l'eau et les imogolites, de l'eau est toujours présente sur les surfaces extérieures lors des mesures. Dans le cas d'IMO-CH_3, l'eau est présente à l'extérieur, la cavité étant hydrophobe. Dans le cas d'IMO-OH, l'eau se trouve à la fois dans la cavité et à l'extérieur des nanotubes. Avant d'atteindre les imogolites, les photons incidents traversent a priori une certaine épaisseur d'eau. Puisque l'XPS est une technique de surface, un préalable à l'étude des spectres O 1s, Al 2p et Si 2p, intrinsèques à l'imogolite, est de vérifier que tout le nanotube est sondé. C'est dans cet objectif qu'une petite

molécule organique a été encapsulée dans IMO-CH_3, l'éosine Y (Figure 3.4). Si ce composé est détecté, alors toute la paroi et la cavité de l'imogolite sont sondées. Avant la mesure par XPS, l'encapsulation de la molécule dans la cavité est vérifiée à l'aide de la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Notons que l'obtention du spectre Si 2p confirme que l'intégralité de la paroi de l'imogolite est étudiée par XPS. Cependant, la détection de l'éosine Y permet l'étude des composés compris dans la cavité. Il sera donc possible de caractériser les molécules encapsulées dans la cavité lors de prochaines mesures XPS sur des aérosols.

3.2.2.1. Quantification de l'éosine Y encapsulée dans la cavité d'IMO-CH_3

L'éosine Y présente quatre atomes de brome, ce qui confère à cette molécule une densité électronique importante pour une molécule organique. La technique de SAXS peut donner, à l'aide d'un modèle, la densité électronique interne du nanotube.[19] Ces mesures permettent donc de confirmer la présence d'éosine Y dans la cavité et de quantifier ce composé. Pour ce faire, le premier minimum des oscillations observées sur la courbe de diffusion est utilisé (Figure 3.4).[19]

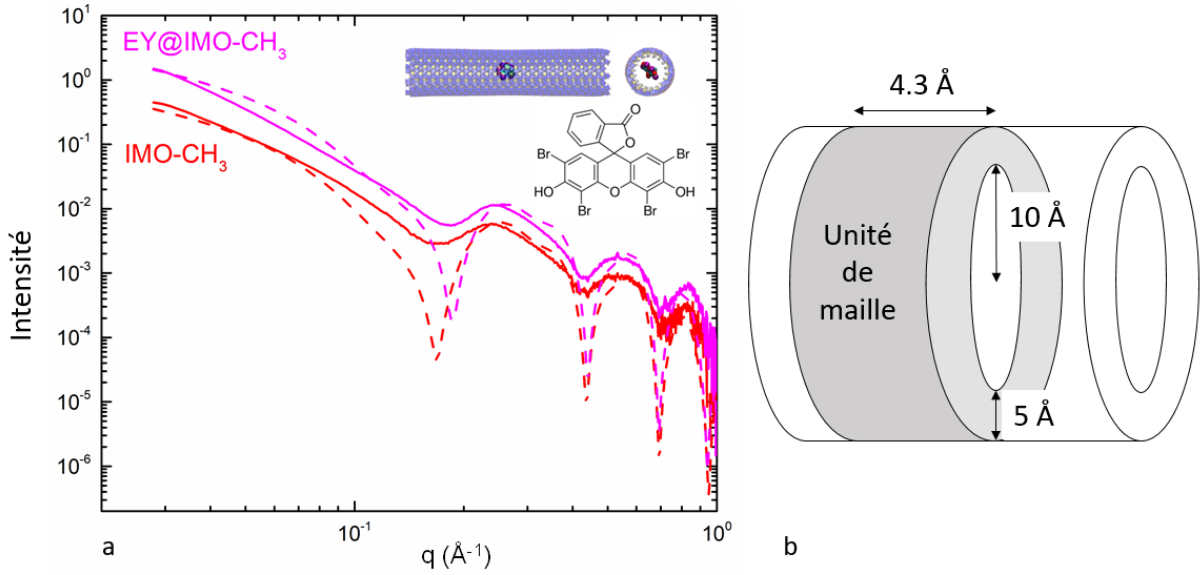

Figure 3.4. a. Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles (en traits pleins) de suspensions d'IMO-CH_3 (en rouge) et d'IMO-CH_3 encapsulant des molécules d'éosine Y (en rose). La formule chimique de ce colorant organique est présentée dans le coin en haut à droite. Les courbes pointillées correspondent aux courbes diffusées simulées. b. Schéma représentant la géométrie d'une unité de maille d'IMO-CH_3 telle que modélisé selon la méthode proposée par Amara et al.[19]

Le modèle proposé par Amara *et al.* a été appliqué à la courbe de diffusion d'IMO-CH_3 pour connaître sa géométrie (développé dans la partie « 2.2.2. Application de la diffusion des rayons X aux petits angles aux imogolites » du chapitre 2). Avec un rayon interne de 10 Å, une épaisseur de paroi de 5,5 Å

et un paramètre de maille de 4,3 Å, le volume de la maille est de 1351 $Å^3$. La différence de densité électronique entre IMO-CH_3 et IMO-CH_3 encapsulant l'éosine Y est de 0,10 avec une densité de 0,18 et 0,28 $e^-.Å^{-3}$, respectivement. Cette augmentation de la densité électronique interne confirme la présence de l'éosine Y au sein de la cavité. Le nombre de molécules d'éosine Y compris dans une unité de maille est calculé en utilisant le volume de cette unité et le nombre d'électrons par molécule (308 électrons). Dans le cas où les molécules d'éosine Y sont ajoutées aux impuretés qui peuvent être déjà présentes dans la cavité (la densité étant non nulle avant encapsulation), le calcul estime que 0,57 molécule d'éosine Y sont présentes par unité de maille, soit une molécule toute les 1,75 unités de maille. Les mesures de spectrométrie de masse de plasma à couplage inductif (ICP-MS) donnent, quant à elles, 0,325 molécules d'éosine Y par maille, soit une molécule toutes les trois mailles. Cette dernière méthode repose sur la mesure du rapport molaire entre brome et aluminium. En raison de la présence de co-produits composés d'aluminium dans l'échantillon, la quantification de l'éosine Y dans la cavité d'IMO-CH_3 est probablement sous-estimée par cette méthode. Par ailleurs, la méthode de quantification par SAXS présente une incertitude importante. Nous pouvons conclure de ces deux mesures qu'une molécule d'éosine Y est présente toutes les 1,75 à 3 mailles d'IMO-CH_3.

3.2.2.2. Etude du niveau Br 3d de l'éosine Y par XPS sur des aérosols

Pour confirmer que l'intégralité du nanotube d'imogolite est étudiée par XPS, le spectre d'énergie de liaison Br 3d des atomes de brome de la molécules d'éosine Y est mesuré (Figure 3.5). L'énergie du photon incident est un paramètre permettant de contrôler la profondeur d'échantillon sondée puisqu'elle définit l'énergie cinétique du photoélectron émis (Figure 3.5). Lorsque les photons incidents présentent une énergie de 400 eV, un pic entre 78,5 et 74,5 eV est détecté en plus de la contribution Al 2p. A plus faible énergie de photon incident (150 eV), ce pic est à peine discernable du bruit de fond. Ce pic est attribué au niveau d'énergie de Br 3d. Il est caractérisé par un doublet séparé d'un électronvolt environ avec les niveaux Br $3d_{3/2}$ à 77,2 eV et Br $3d_{5/2}$ à 76,0 eV. Ce pic est difficilement détectable à une énergie de photons incidents de 150 eV car la paroi de l'imogolite présente une épaisseur de 5,5 Å en plus d'une couche d'eau sur la surface externe dont l'épaisseur n'est pas connue. Avec des photons de 150 eV, les photoélectrons Br 3d ont une longueur d'atténuation de 4 Å dans l'aluminium et le silicium et de 1,0 nm dans la glace.[20–22] Dans le cas de photons d'énergie 400 eV, ces longueurs augmentent à 10 Å pour l'aluminium et le silicium et à 1,5 nm dans la glace.[20–22] Ainsi, l'augmentation de l'intensité du pic des photoélectrons Br 3d entre ces deux énergies de photons incidents confirme que l'éosine Y se situe bien à l'intérieur de la cavité d'IMO-CH_3.

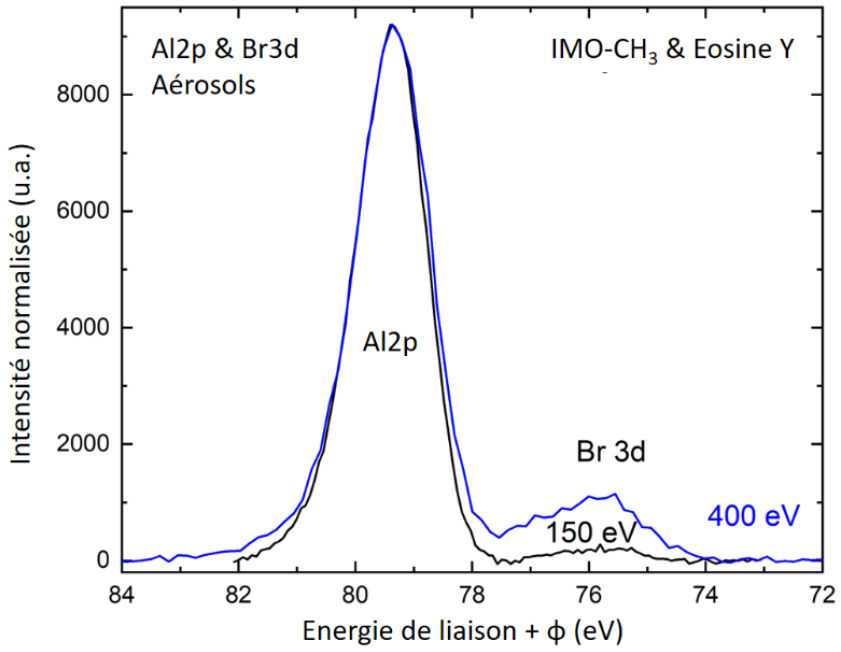

Figure 3.5. Spectres normalisés d'XPS de l'Al 2p et de Br 3d d'IMO-CH_3 encapsulant de l'éosine Y sous forme d'aérosol à deux énergies de photons incidents : 150 & 400 eV. Ces deux énergies permettent de sonder différentes profondeurs de la matière.

Dans le cas d'IMO-CH_3, à partir des aires des pics Al 2p mesurées à deux énergies de photons, l'épaisseur de la couche d'eau externe que traversent les photoélectrons peut être estimée. Ce calcul est basé sur le rapport des aires des contributions de la bande Al 2p à 150 et 400 eV, normalisée par le flux de photons, le nombre de spectres accumulés et la section efficace des photoélectrons d'Al 2p pour les deux énergies de photons considérées. Cette dernière est obtenue pour chaque énergie grâce à des simulations PENELOPE réalisées par Antoine Thill.[23] Le rapport des sections efficaces pour les photoélectrons Al 2p à 150 eV rapportés à ceux à 400 eV est calculé comme étant égal à 9,9. Le rapport des contributions Al 2p normalisées pour des photons d'énergies 150 eV sur 400 eV, $Aire_{Al2p,150eV,norm}$ sur $Aire_{Al2p,400eV,norm}$, vaut alors 0,03. La loi de Beer-Lambert permet ensuite d'exprimer le rapport d'intensité du flux de photoélectrons émergents du matériau *I* en fonction de l'épaisseur du matériau traversée par les photoélectrons *d* (équation (3.2)). Dans cette relation, I_0 est le flux de photoélectrons initial à la profondeur *d*, ϑ est l'angle formé entre la normale à la surface et la direction de l'analyseur et λ est la longueur d'atténuation des photoélectrons. Ainsi $d/_{\lambda \cos\theta}$ est la distance parcourue par le photoélectron dans le matériau. Dans le cas des mesures XPS réalisées sur les aérosols d'imogolite, ϑ est égal à 0°. C'est pourquoi la distance parcourue par le photoélectron est égale à $d/_{\lambda}$. Le rapport des intensités de flux de photoélectrons aux deux énergies de photons incidents peut donc se simplifier selon l'équation (3.3). En utilisant les longueurs d'atténuation pour les photoélectrons Al 2p λ_{150eV} et

λ_{400eV} proposées par Signorell pour la glace à 1 nm et 1,5 nm, respectivement, l'épaisseur *d* de l'eau en surface des agglomérats de nanotubes est égale à 10,6 nm.[22] L'épaisseur de la couche d'eau externe dans les nanotubes IMO-CH_3 est donc estimée à une dizaine de nanomètres. Pour rappel, le diamètre moyen des aérosols d'IMO-CH_3 est mesuré à 170 nm.

$$I = I_0 e^{(\frac{-d}{\lambda \cos\theta})} \tag{3.2}$$

$$\frac{I_{150eV}}{I_{400eV}} = \frac{Aire_{Al2p,150eV,norm}}{Aire_{Al2p,400eV,norm}} = e^{-d(\frac{1}{\lambda_{150eV}} - \frac{1}{\lambda_{400eV}})} \tag{3.3}$$

Notons que dans le cas des mesures réalisées sur aérosols à partir d'une source synchrotron des rayons X, le flux de photons le plus élevé se situe à une énergie de 150 eV. Ainsi, le rapport des flux obtenus entre les énergies de photons incidents de 150 et 400 eV est égal à 3,4. De plus, les résolutions valent 323 et 873 meV pour les énergies de 150 et 400 eV, respectivement (Tableau 2.3). Puisque le flux évolue linéairement avec la résolution de la mesure, le flux de photons aurait été diminué d'un facteur 2,7 si les mêmes résolutions avaient été utilisées pour les mesures à ces deux énergies. Par ailleurs, la section efficace atomique du niveau Si 2p, calculée grâce à des simulations PENELOPE, est 8,3 fois plus élevée à pour des photons incidents de 150 eV comparée à 400 eV.[23] La recherche d'un flux de photons et de sections efficaces maximales expliquent pourquoi 150 eV est l'énergie de photons incidents privilégiée dans cette étude. Dans le cas du niveau Br 3d, la section efficace est 3,6 fois plus élevée à 150 eV comparée à 400 eV. L'absence de détection de ce niveau à 150 eV montre ainsi que l'éosine Y, qui est composée de brome, est située dans la cavité. Il était nécessaire dans ce cas d'augmenter l'énergie des photons incidents pour la détecter.

La couche d'eau présente à l'extérieur des tubes n'empêche donc pas de mesurer les éléments présents à l'intérieur de la cavité. Nous attendons donc une contribution importante de cette eau sur le spectre O 1s des deux imogolites.

3.2.3. Etude de l'environnement de l'oxygène dans les imogolites

Le spectre O 1s est mesuré pour les aérosols d'IMO-OH et d'IMO-CH_3 à deux énergies de photons incidents pour chercher à caractériser l'eau interne à la cavité dans le cas d'IMO-OH (Figure 3.6). Le pic à 540,6 eV correspond à l'eau sous forme vapeur et ce n'est pas considéré ici. De manière générale, les spectres sont très similaires entre IMO-OH et IMO-CH_3, alors que des contributions additionnelles sont attendue pour la première. En effet, dans IMO-OH, nous attendons le signal des fonctions hydroxyles internes et de l'eau contenue dans la cavité. Du fait de la similarité des spectres des deux échantillons, alors l'eau externe domine a priori le spectre XPS O 1s des imogolites.

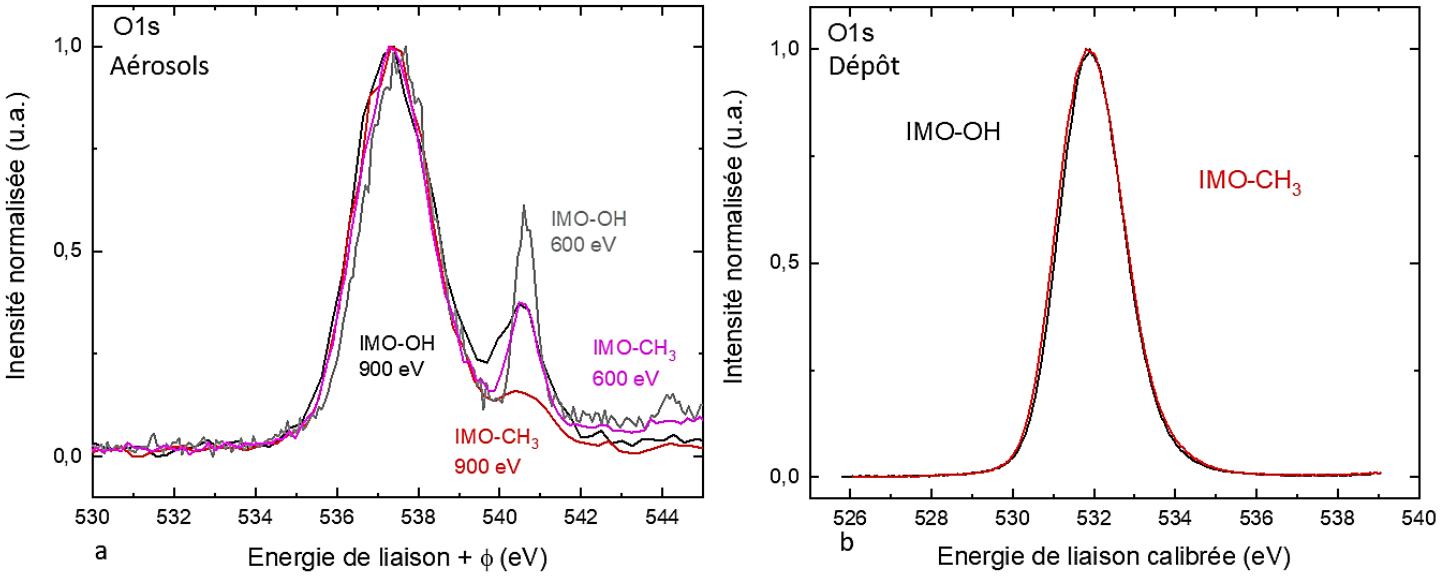

Figure 3.6. a. Spectres XPS O 1s normalisés pour les imogolites sous forme d'aérosols. Les énergies de photons incidents sont de 600 eV (en gris pour IMO-OH et en rose pour IMO-CH_3) et de 900 eV (en noir pour IMO-OH et en rouge pour IMO-CH_3). b. Spectres XPS O 1s normalisés des imogolites déposées sur une surface d'or.

Les spectres O 1s mesurés sur les dépôts d'IMO-OH et d'IMO-CH_3 sont identiques (Figure 3.6.b) et ne présentent qu'un seul pic. Le pic principal, correspondant probablement aux aluminols et aux atomes d'oxygène internes à la structure, est le même dans les deux imogolites. Quelle que soit la méthode utilisée, le spectre O 1s est difficile à analyser en détail car il présente de nombreuses contributions et il est similaire pour les deux imogolites, malgré leurs différences de composition. Nous avons donc mesuré le travail de sortie à partir des spectres Si 2p et Al 2p mesurés sur des échantillons déposés et sous forme d'aérosols, ce qui fait l'objet de la partie suivante.

3.3. Travail de sortie des imogolites

3.3.1. Détermination du travail de sortie de l'électron des imogolites à l'aide de l'XPS

Dans la partie « 3.2.1. Comparaison des méthodes d'XPS utilisées dans l'étude des imogolites », les différences entre les deux méthodes d'XPS ont été décrites. La figure 2.18, montre ainsi que la différence entre les énergies de liaison mesurées par XPS sur les imogolites déposées et sur les aérosols donne la valeur du travail de sortie ϕ des photoélectrons de la surface des imogolites. Ce dernier correspond à l'énergie nécessaire pour éjecter un photoélectron des imogolites. Il est lié aux interactions électrostatiques avec les charges du matériau. Il correspond ainsi au travail thermodynamique minimum nécessaire pour déplacer un électron du niveau de Fermi de l'imogolite déposée jusqu'au niveau du vide.

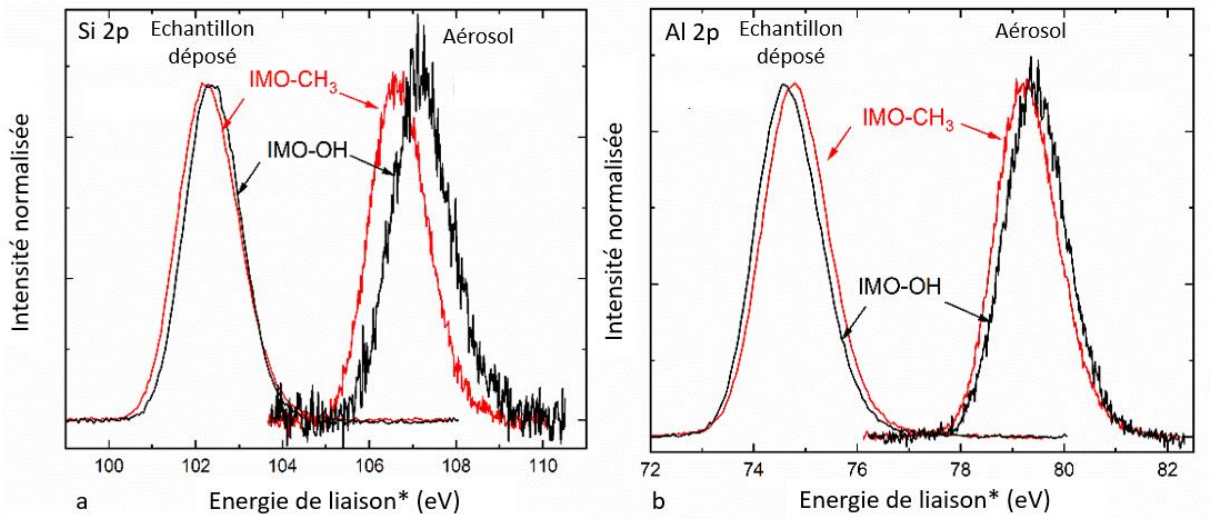

Figure 3.7. Spectres XPS normalisés de l'énergie de liaison Si 2p (a) et Al 2p (b) des imogolites sous forme d'aérosols et déposées sur une surface d'or. L'intitulé de l'axe des abscisses dépend de la méthode d'XPS utilisée. Dans le cas de l'XPS sur échantillon déposé, « Energie de liaison » correspond directement à l'énergie de liaison. Cependant, pour les mesures XPS sur les aérosols, elle correspond à la somme de l'énergie de liaison et du travail de sortie ϕ. La différence entre les énergies de liaison Si 2p et Al 2p pour ces deux techniques correspond donc à ϕ.*

Les maxima d'énergie de liaison obtenus pour IMO-OH et IMO-CH_3 pour Al 2p et Si 2p à l'aide des deux méthodes XPS utilisées (Figure 3.7) sont résumés dans le Tableau 3.1, ainsi que les travaux de sortie obtenus. Les travaux de sortie pour IMO-OH et IMO-CH_3 correspondent à la moyenne entre les valeurs déterminées pour Si 2p et Al 2p. Plusieurs mesures spectroscopiques ont été réalisées, ce qui permet

de calculer une barre d'erreur sur la base de la déviation standard de cinq valeurs pour chaque cas. Ainsi, le travail de sortie du photoélectron pour IMO-OH, déterminé selon cette méthode, est de (4,75 $\pm$ 0,20) eV. Dans le cas d'IMO-CH_3, le travail de sortie des photoélectrons est de (4,45 $\pm$ 0,25) eV.

Type d'imogolite	IMO-OH		IMO-CH_3	
Energie de liaison	E_L(Si 2p) (eV)	E_L(Al 2p) (eV)	E_L(Si 2p) (eV)	E_L(Al 2p) (eV)
XPS imogolite déposée	102,4	74,7	102,3	74,8
XPS imogolite en aérosols	107,2	79,4	106,7	79,3
Travail de sortie ϕ (eV)	4,80	4,70	4,40	4,50

Tableau 3.1. Résumé des maxima d'énergie de liaison Si 2p et Al 2p pour IMO-OH et IMO-CH_3 et pour les deux méthodes XPS utilisées. Les travaux de sortie correspondants sont indiqués dans chaque cas et correspondent à la différence des énergies mesurées entre les deux méthodes XPS.

Malgré la présence d'une couche d'eau sur la surface externe des imogolites pour les mesures XPS sur les aérosols, ce qui n'est pas le cas pour les mesures XPS sur les dépôts, la comparaison des énergies de liaison donne le travail de sortie. En effet, l'eau est adsorbée via des liaisons hydrogène sur la surface externe des imogolites. Elle ne forme donc pas de liaisons covalentes susceptibles de changer la structure électronique des imogolites. Le travail de sortie n'est donc ici pas influencé par l'eau, ce qui permet d'appliquer la méthode décrite ci-dessus. Cet argument est mentionné dans une étude de l'eau adsorbée sur des surfaces de dioxyde de titane.[24]

Les valeurs des travaux de sortie des semi-conducteurs sont généralement comprises entre 4 et 5 eV.[25-27] Les travaux de sortie mesurés pour les imogolites sont donc cohérents avec l'ordre de grandeur attendu. La valeur pour IMO-CH_3 est inférieure à celle d'IMO-OH. Puisque le travail de sortie dépend des interactions électrostatiques entre l'électron émis et la surface, alors, il est influencé par la densité de charges surfaciques.[28–30] Bruner *et al.* ont montré que le travail de sortie augmente avec le moment dipolaire de la surface.[29] La différence des travaux de sortie entre IMO-OH et IMO-CH_3 suppose donc que cette dernière présente une densité de charge surfacique inférieure. Cette proposition est cohérente avec les prédictions de calculs DFT de Poli *et al.* pour lesquels la densité dipolaire d'IMO-CH_3 est inférieure à celle d'IMO-OH avec des valeurs de 20,95 mD.$Å^{-2}$ et de 34,18 mD.$Å^{-2}$, respectivement.[14]

La différence d'énergie pour les niveaux d'énergie Br $3d_{3/2}$ et Br $3d_{5/2}$ provenant de l'éosine Y encapsulée dans la cavité d'IMO-CH_3 entre les deux types d'XPS utilisés peut également être estimée. Cet échantillon n'a pas été mesuré dans le cas de l'XPS sur les échantillons déposés. La comparaison se base donc sur les valeurs de Lin *et al.* et de Li *et al.* qui donnent 69,6 et 70,3 eV pour le niveau Br $3d_{3/2}$, et 68,5 et 69,5 eV pour Br $3d_{5/2}$, respectivement.[31,32] Les énergies de liaison Br 3d de l'éosine Y encapsulée dans IMO-CH_3 mesurées par XPS sur des aérosols sont modélisées selon la même méthode que pour Al 2p et Si 2p à 77,2 eV pour Br $3d_{3/2}$ et à 76,0 eV pour Br $3d_{5/2}$. La différence d'énergie avec les valeurs mesurées sur les échantillons déposés, qui est de l'ordre de 7 eV, suggère que l'éosine Y encapsulée subit les effets de la polarisation.

Pour confirmer les valeurs de travail de sortie des imogolites déterminées par XPS, nous les avons également mesurées selon une méthode alternative, la microscopie à sonde de Kelvin.

3.3.2. Détermination du travail de sortie de l'électron des imogolites à l'aide de la méthode KPFM

La microscopie à sonde de Kelvin consiste à mesurer la topographie d'une surface ainsi qu'à cartographier son potentiel de surface. En calibrant ce potentiel à l'aide de références, il est possible d'en déduire le travail de sortie d'un électron de la surface. Dans la partie « 2.5. Microscopie à sonde de Kelvin » du chapitre 2, nous avons décrit les méthodes de calibration possibles, à savoir à l'aide de références dont le travail de sortie est connu comme l'aluminium, le silicium et l'or, ou à l'aide d'une surface de graphite pyrolytique hautement orientée (HOPG). Dans ce dernier cas, il s'agit de la surface sur laquelle sont déposés les échantillons et son travail de sortie est décrit dans la littérature comme valant 4,7 eV.[33–35] Elle présente l'avantage d'être mesurable tout au long des expériences. Pour la calibration utilisant les références Au-Al-Si, la mesure a lieu à la fin d'une session de mesures avec la même pointe. En effet, la calibration en KPFM repose sur la détermination du travail de sortie de la pointe analysant l'échantillon, car c'est la différence de potentiel avec la surface qui est mesurée. Nous avons comparé ces deux méthodes de calibration sur les mesures de potentiel de surface d'un échantillon d'IMO-OH déposé sur une surface.

3.3.2.1. Mesure du travail de sortie des électrons d'IMO-OH

L'échantillon consiste en le dépôt d'une goutte de 40 µL d'une suspension d'IMO-OH diluée 1000 fois (pour une concentration de la solution mère variant entre 7 et 8 g/L) sur la surface de HOPG puis séchée à l'air libre. L'objectif est d'obtenir des images de nanotubes isolés. La topographie est analysée pour déterminer la localisation des nanotubes (Figure 3.8.a). Les nanotubes sont identifiés sur les

images obtenues grâce à leur diamètre de 2,2 à 2,4 nm.[36–38] Ensuite, le potentiel de surface, mesuré sur la même zone de mesure, permet de déterminer le potentiel du nanotube grâce à la différence avec la surface de HOPG (Figure 3.8.b). La mesure de topographie et de potentiel de surface a lieu en un seul passage. A chaque pixel, la topographie est mesurée, suivie du potentiel de surface. Un exemple d'une telle mesure est donné Figure 3.8. Cependant, plusieurs zones et plusieurs nanotubes sont analysés pour obtenir une valeur du travail de sortie des électrons d'IMO-OH.

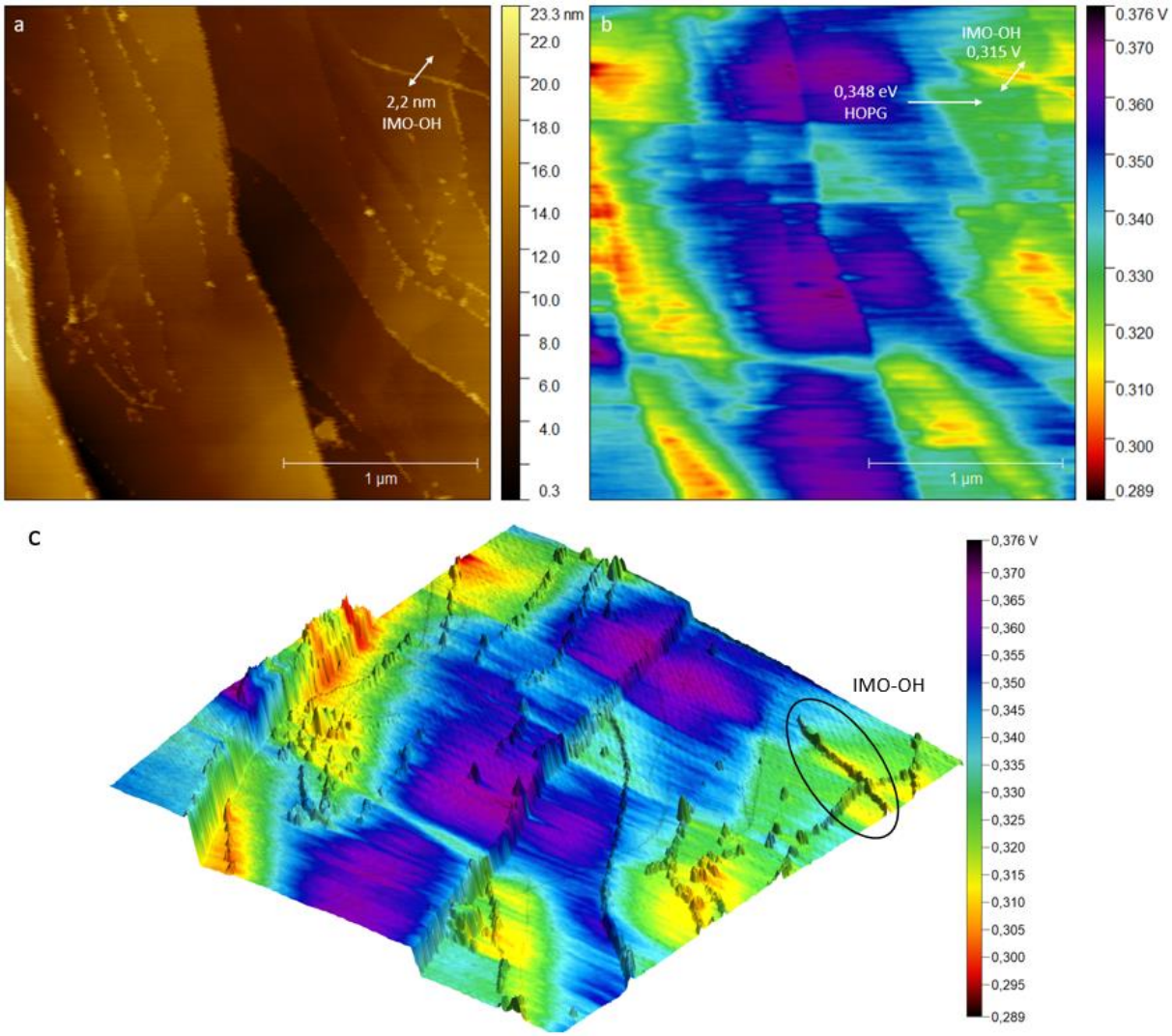

Figure 3.8. a. Image de topographie d'une surface de HOPG et de nanotubes isolés d'IMO-OH. b. Cartographie du potentiel de surface correspondant. Le potentiel de surface d'un nanotube est déterminé ainsi que celui de la surface d'HOPG. c. Image de la topographie en 3D et du potentiel de surface en couleurs pour vérifier que les différences de potentiel correspondent bien aux nanotubes.

En utilisant la même pointe, les références Au-Al-Si sont mesurées. Les travaux de sortie des références sont de 4,7 – 4,9 eV pour Si,[39] 5,2 eV pour Au.[40,41] Pour l'aluminium, les valeurs de travail de sortie sont comprises entre 4,1 et 4,2 eV.[40,41] La topographie permet d'identifier la localisation des différentes

références. Le potentiel de surface moyen de chaque surface est mesuré à 779 mV pour l'aluminium, à 667 mV pour le silicium et à 570 mV pour l'or. La droite de calibration obtenue est de bonne qualité avec un R^2 de plus de 0,99 (Figure 3.9.c). Ces valeurs permettent de déterminer le travail de sortie de la pointe et ainsi le travail de sortie d'IMO-OH à (5,96 $\pm$ 0,29) eV. Cette valeur est très grande par rapport à celle mesurée par XPS qui vaut (4,75 $\pm$ 0,20) eV. Nous utilisons donc la seconde méthode de calibration reposant sur le travail de sortie stable de la surface de HOPG pour comparaison.

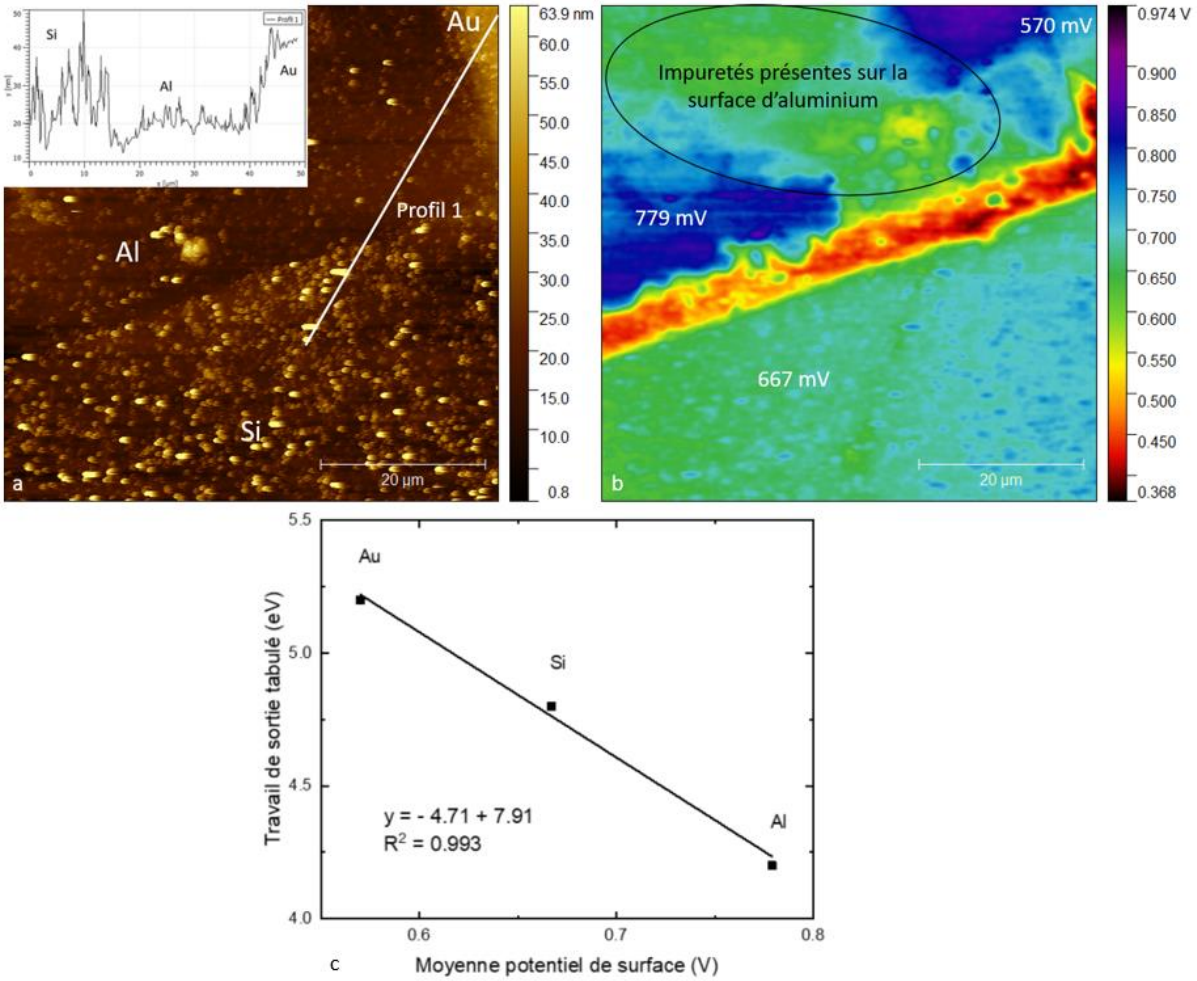

Figure 3.9. a. Image de topographie d'une surface d'aluminium recouvert par un quadrillage de bandes de silicium suivies de bandes d'or. La ligne blanche indique la direction du profil présenté dans l'angle supérieur droit. b. Cartographie du potentiel de surface correspondant avec l'indication des potentiels de surface moyens mesurés. La zone entourée montre la présence a priori d'impuretés présentes sur la surface. c. Droite de calibration à l'aide des références Au-Al-Si permettant de calculer le travail de sortie d'IMO-OH.

La mesure du potentiel de surface de la surface d'HOPG permet de calibrer au fur et à mesure de la session de mesure en utilisant la valeur de son travail de sortie de 4,7 eV. La valeur du travail de sortie

obtenue par cette méthode pour IMO-OH est (4,72 $\pm$ 0,03) eV. Nous remarquons que cette valeur correspond mieux à celle obtenue par les techniques d'XPS que la méthode précédente. L'écart type entre les valeurs, sur un total de quatorze mesures, est aussi dix fois plus faible que pour la méthode basée sur les références Au-Al-Si.

La méthode de calibration Au-Al-Si apparaît a priori comme plus robuste car elle utilise trois références distinctes. Cependant, nous supposons que cette dernière est moins fiable dans le cas de notre étude car elle repose sur l'aluminium et le silicium qui sont des matériaux dont les propriétés de surface sont altérées à l'air et à l'humidité, car ils s'oxydent. La surface est maintenue à l'air libre tandis que les valeurs des travaux de sortie utilisés pour la calibration correspondent à ceux des métaux. De plus, la technique KPFM mesure la surface de l'échantillon. Elle est donc particulièrement sensible à l'oxydation. En utilisant l'or comme seule référence, la valeur du travail de sortie obtenue est de (4,81 $\pm$ 0,06) eV, valeur plus proche de celle obtenue par XPS. Par ailleurs, nous avons observé une dérive des potentiels au cours de la session de mesures, dont la source n'est pas identifiée. En effet, le potentiel de surface de HOPG peut varier entre 359 mV et 552 mV au cours d'une journée. Utiliser la surface d'HOPG comme référence permet donc d'adapter la calibration au cours des mesures.

3.3.2.2. Mesure du travail de sortie des électrons d'IMO-CH_3

La méthode de mesure du travail de sortie d'IMO-CH_3 repose sur la même méthode que celle utilisée pour IMO-OH avec l'analyse de la surface de HOPG. Des nanotubes sont identifiées sur les images AFM par leur hauteur de 3,1 nm, ce qui correspond au diamètre externe référencé dans la littérature (Figure 3.10.a).[42,43] Cependant, ils ne présentent pas de différence de potentiel de surface par rapport à celui de HOPG (Figure 3.10.b&c). Le contraste entre les potentiels de surface d'IMO-CH_3 et de HOPG est donc trop faible pour être détecté. Nous en concluons que le travail de sortie des électrons de la surface d'IMO-CH_3 est égal à celui de de HOPG, c'est-à-dire à 4,7 eV. Cette valeur est cohérente avec celle déterminée par XPS de (4,45 $\pm$ 0,25) eV. Nous remarquons que le travail de sortie d'IMO-CH_3 est inférieur à celui d'IMO-OH.

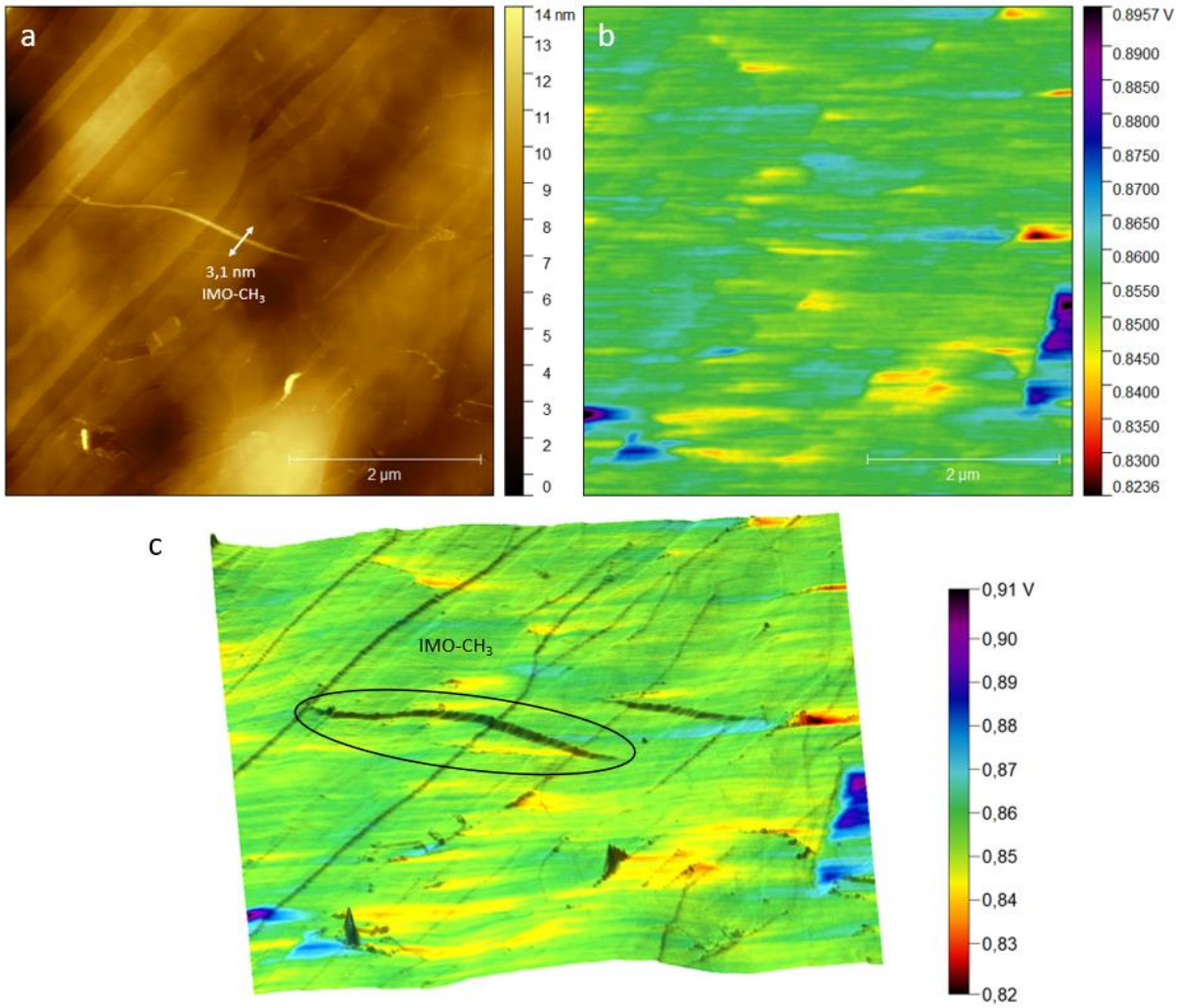

Figure 3.10. a. Image topographique d'une surface d'HOPG et de nanotubes isolés d'IMO-CH_3. b. Cartographie du potentiel de surface correspondant. c. Image de la topographie en 3D et du potentiel de surface en couleurs pour confirmer que les nanotubes d'IMO-CH_3 présentent le même potentiel de surface.

Pour confirmer cette proposition, nous avons déposé IMO-CH_3 sur des plots d'or qui décorent la surface de HOPG (Figure 3.11.c). L'or présente un travail de sortie de l'électron de 5,2 eV.[40,41] Un plus grand contraste est donc attendu entre les potentiels de surface de l'or et d'IMO-CH_3. En premier lieu, le HOPG est identifié au niveau d'une marche (Figure 3.11.a). Le potentiel de surface de HOPG est mesuré car il sert de référence pour déterminer le travail de sortie d'IMO-CH_3. Il vaut 190 mV (Figure 3.11.b).

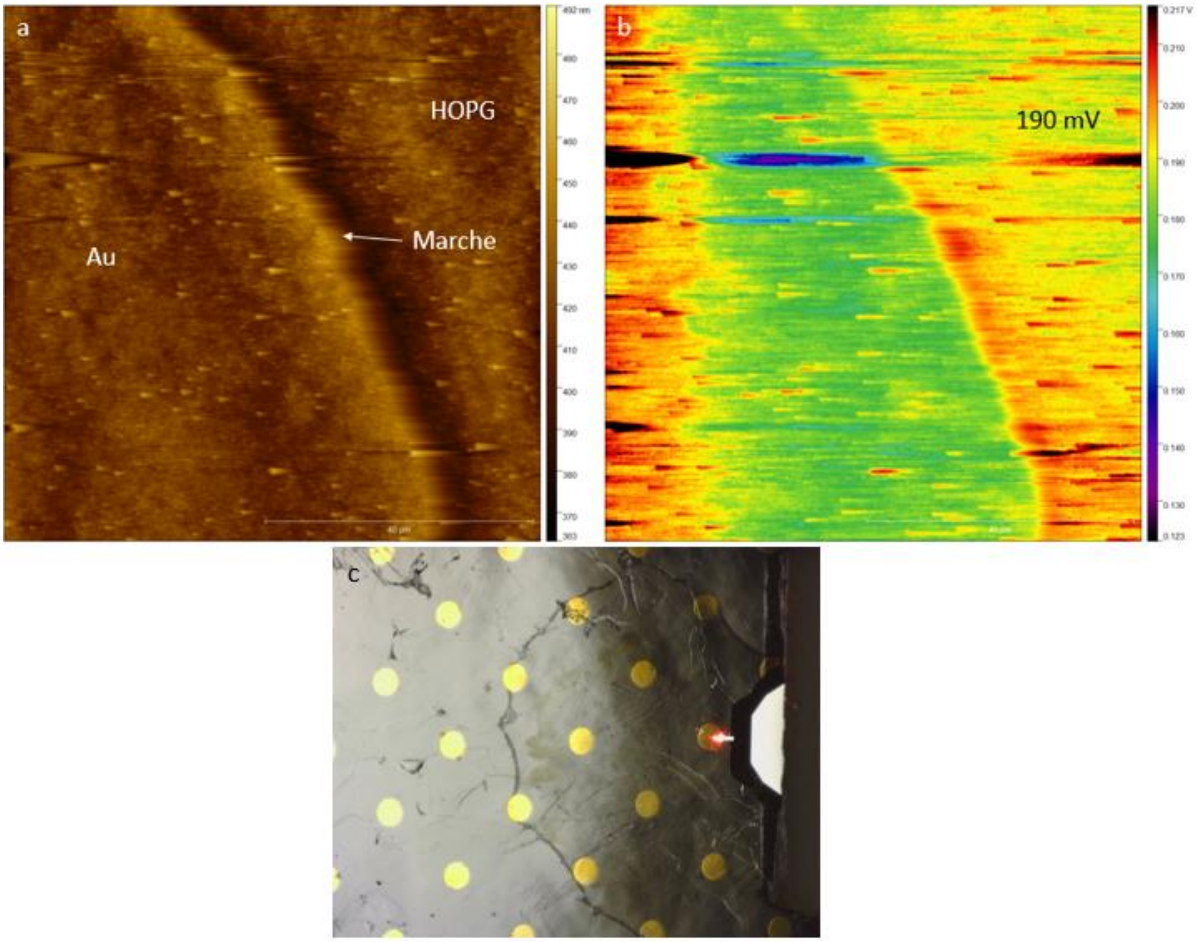

Figure 3.11. a. Image de topographie de la marche d'un plot d'or sur une surface de HOPG mesurant 70 nm. b. Cartographie du potentiel de surface correspondant permettant de déterminer le potentiel de surface de HOPG qui vaut 190 mV. c. Photographie de la surface de HOPG décorée de plots d'or.

Des fagots d'IMO-CH_3 sont identifiés sur un plot d'or. Le potentiel de ces nanotubes est mesuré à 247 mV (Figure 3.12.b) avec un diamètre externe de 3,7 nm (Figure 3.12.a). Cette hauteur est supérieure au rayon externe attendu d'IMO-CH_3 de 3,1 nm, il s'agit donc ici probablement de deux nanotubes déformés.[42,43] En utilisant une calibration à base de HOPG, le travail de sortie d'IMO-CH_3 est déterminé comme ayant une valeur de 4,64 eV. Cette valeur est cohérente avec le travail de sortie déterminé par XPS et avec la valeur déterminée précédemment valant 4,7 eV. Cependant, cette valeur devrait permettre d'observer un contraste entre IMO-CH_3 et la surface de HOPG. Notons que l'organisation des nanotubes d'IMO-CH_3 sur les plots d'or a rendu leur analyse difficile à cause de leur regroupement en fagots (Figure 3.12.c). Dans ces conditions, il est complexe d'obtenir le potentiel de surface d'un nanotube. Une seule image a pu être mesurée : la valeur du travail de sortie de l'électron obtenue manque donc de reproductibilité. Suite à toutes ces mesures, nous supposons que le travail de sortie de l'électron d'IMO-CH_3 est compris entre 4,64 et 4,70 eV.

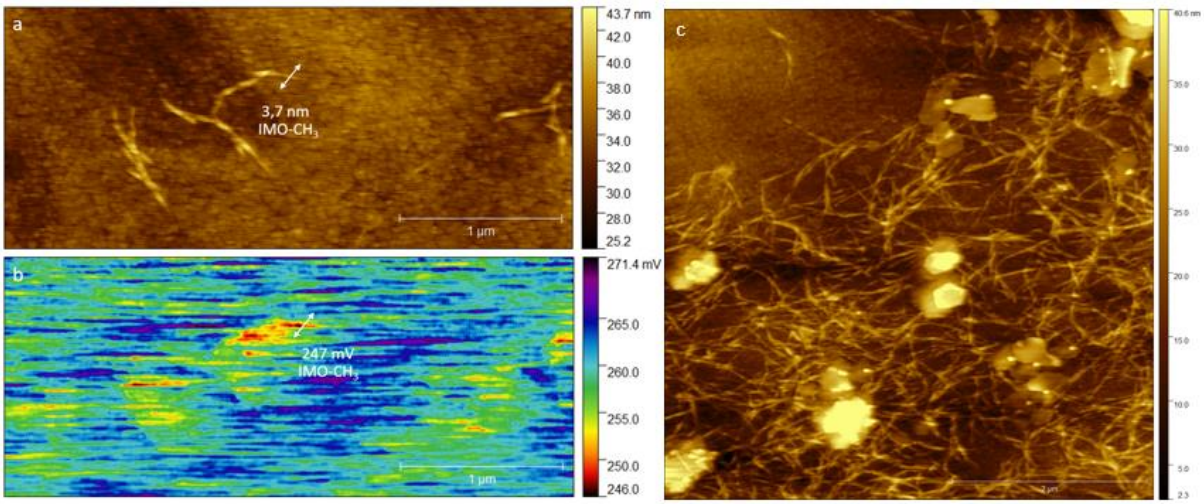

Figure 3.12. a. Image topographique d'une surface d'or et de nanotubes isolés d'IMO-CH_3. b. Cartographie du potentiel de surface correspondant. Le potentiel de surface d'un nanotube est déterminé. c. Image topographique d'une surface d'or et de nanotubes regroupés d'IMO-CH_3.

En conclusion, deux méthodes ont été utilisées pour déterminer le travail de sortie des électrons des imogolites, à savoir l'XPS et la méthode KPFM. Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau 3.2. Les travaux de sortie mesurés par KPFM sont cohérents avec les valeurs déterminées par XPS, compte-tenu des barres d'erreur associées aux mesures.

Type d'imogolite	Travail de sortie de l'électron mesuré par XPS (eV)	Travail de sortie de l'électron mesuré par KPFM (eV)
IMO-OH	(4,75 $\pm$ 0,20)	(4,72 $\pm$ 0,03)
IMO-CH_3	(4,45 $\pm$ 0,25)	(4,67 $\pm$ 0,03)

Tableau 3.2. Résumé des travaux de sortie de l'électron d'IMO-OH et d'IMO-CH_3 selon les méthodes de comparaison de spectres XPS ou de KPFM.

Après avoir déterminé l'énergie de bande interdite et le travail de sortie des électrons *i.e.* le niveau de Fermi des imogolites, la suite de la construction du diagramme de bandes requiert la mesure de l'énergie du haut de la bande de valence.

3.4. Mesure de l'énergie du haut de la bande de valence

3.4.1. Méthode d'XPS sur les aérosols

L'énergie du bord supérieur de la bande de valence des imogolites a été mesurée sur les aérosols par rapport au niveau du vide. Elle est obtenue grâce à la régression de la portion linéaire des spectres XPS croisant l'axe des abscisses (Figure 3.13). Cette méthode a été choisie pour déterminer l'énergie du haut de la bande de valence en raison de la simplicité de la préparation de l'échantillon dans le cas de ces mesures réalisées sur les aérosols d'imogolite. L'énergie du bord de la bande de valence est ainsi déterminée à une valeur de (- 8,65 $\pm$ 0,07) eV et à (- 8,45 $\pm$ 0,07) eV pour IMO-OH et IMO-CH_3, respectivement. L'étude des spectres indique qu'il n'existe pas d'état électronique compris dans la bande interdite (Figure 3.13).

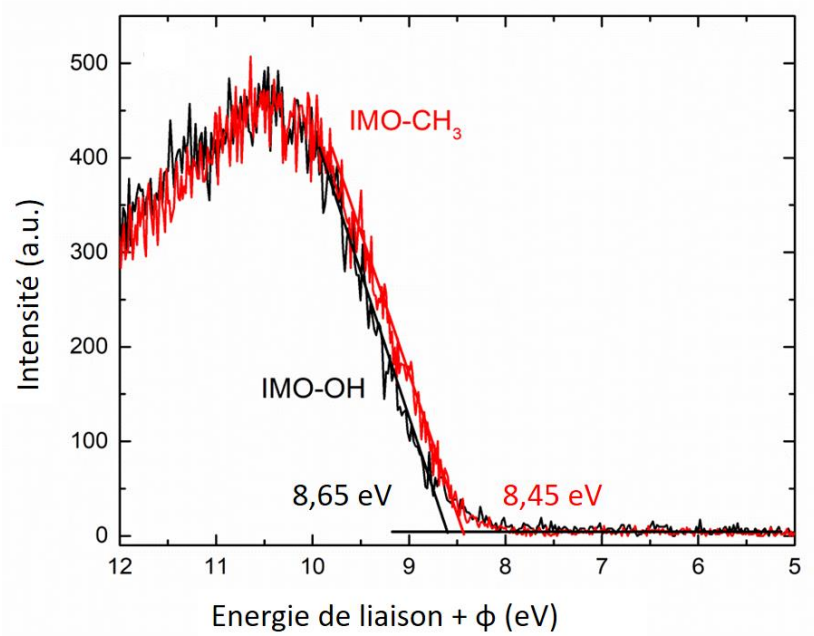

Figure 3.13. Spectres XPS de l'énergie du haut de la bande de valence des imogolites étudiées sous forme d'aérosols. L'énergie des photons incidents est de 100 eV. Les spectres sont normalisés sur le maximum de la bande de valence. La régression de la portion linéaire permet d'obtenir E_{BV}(IMO-OH) = (- 8,65 $\pm$ 0,07) eV et E_{BV} (IMO-CH_3) = (- 8,45 $\pm$ 0,07) eV.

Pour estimer la contribution de l'eau externe adsorbée sur la surface externe des imogolites dans les échantillons mesurés, le spectre de l'eau mesurée en microjet liquide dans des conditions expérimentales similaires est comparé à ceux obtenus dans les imogolites (Figure 3.14), pour une énergie de photons incidents de 100 eV et une résolution de 70 meV.[44] Il est calibré à l'aide de l'énergie

d'ionisation adiabatique de l'état X b1 du cation H_2O^+ en phase gazeuse à 12,6 eV.[45,46] Du chlorure de sodium est ajouté à l'eau à une concentration de 0,05 mol.L^{-1} pour éviter le chargement électrocinétique du microjet.[47] La calibration correcte des spectres mesurés sur les aérosols d'imogolites et sur le microjet d'eau (Figure 3.14) est attestée par l'alignement de l'état à 12,6 eV. Le seuil d'ionisation de l'eau est déterminé par régression de la portion linéaire jusqu'à l'axe des abscisses à une valeur de (10,10 $\pm$ 0,07) eV, qui est cohérente avec Winter *et al.* et Perry *et al.*[44,48] Le spectre de valence de l'eau est plus étroit que celui des imogolites avec une largeur à mi-hauteur de 2,9 eV pour l'eau, et de 3,9 eV pour IMO-OH et IMO-CH_3. Cela suggère que le spectre de la bande de valence des imogolites comprend une contribution de l'eau présente sur leur surface externe. La position du maximum du spectre des imogolites est décalé d'un électronvolt vers les basses énergies par rapport à l'eau. Ce décalage sous-entend que les molécules présentes à la surface des imogolites sont oxydées à plus faible énergie que dans l'eau liquide. Ce comportement est cohérent avec les calculs proposés par Bai *et al.* qui prédisent que les propriétés de l'eau peuvent être influencées par la présence d'un champ électrique.[49] De plus, les calculs DFT de Poli *et al.* prédisent que les propriétés électroniques de l'eau, présente sur la surface des imogolites, sont influencées par la polarisation de la paroi.[14]

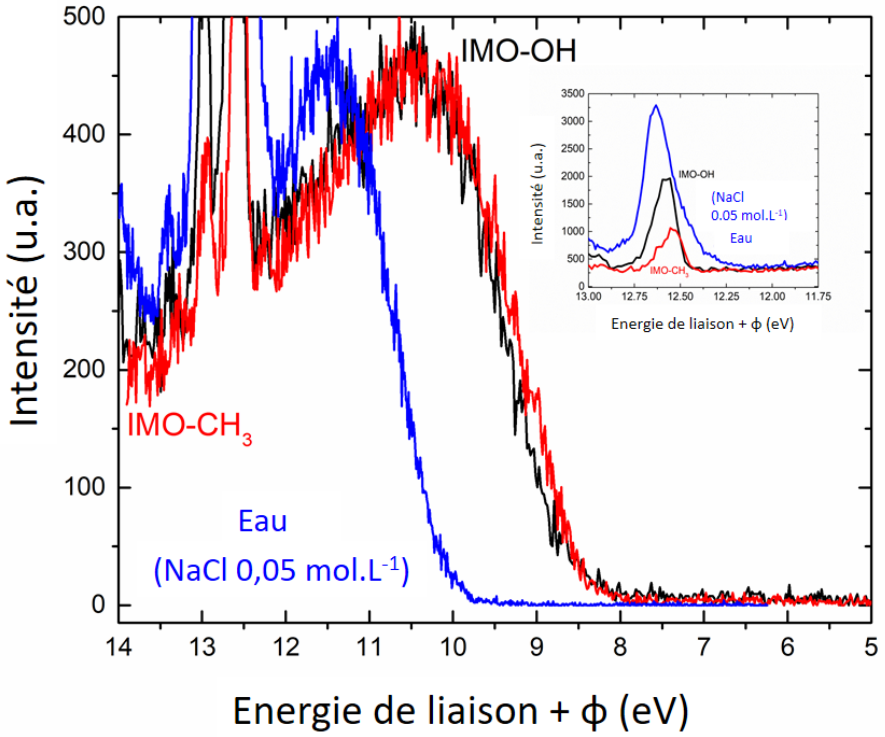

Figure 3.14. Spectres XPS de l'énergie du haut de la bande de valence des imogolites sous forme d'aérosols et de l'eau (ionisée avec une concentration en chlorure de sodium de 0,05 mol.L^{-1}), mesurée en jet liquide. L'énergie des photons incidents est de 100 eV.

La comparaison du spectre de bande de valence entre l'eau et les imogolites permet de confirmer que l'énergie du haut de bande de valence mesurée correspond effectivement aux imogolites, malgré une contribution de l'eau. Cette dernière est attendue dans le cas du système réel qui contient de l'eau. La mesure du spectre de bande de valence selon la méthode XPS sur des échantillons déposés permet d'obtenir le signal ne correspondant qu'aux imogolites. En effet, l'eau externe est désorbée dans le cas des échantillons déposés (voir partie 3.2.3. Etude de l'environnement de l'oxygène dans les imogolites). C'est l'objet de la partie suivante.

3.4.2. Méthode d'XPS sur les échantillons déposés

Le spectre de bande de valence des imogolites a aussi été mesuré par XPS sur les échantillons déposés. Un comportement similaire est observé pour IMO-OH et IMO-CH_3 (Figure 3.15). Cependant, la forme des spectres obtenus sur les échantillons déposés est différente du cas où les imogolites sont sous forme d'aérosols. Cette différence peut être expliquée par l'absence d'eau dans les échantillons déposés soumis à un haut vide, contrairement aux aérosols. Ainsi, la comparaison des spectres mesurés sur l'eau liquide, sur les échantillons déposés et sur les aérosols isolés d'imogolites permet de suggérer que, dans ce dernier cas, le spectre est composé des contributions de l'eau de surface et de l'imogolite. Cependant, l'observation de la forme de la bande permet de proposer que la contribution de l'imogolite est majoritaire aux faibles énergies ce qui n'affecte pas la détermination de l'énergie du haut de la bande de valence.

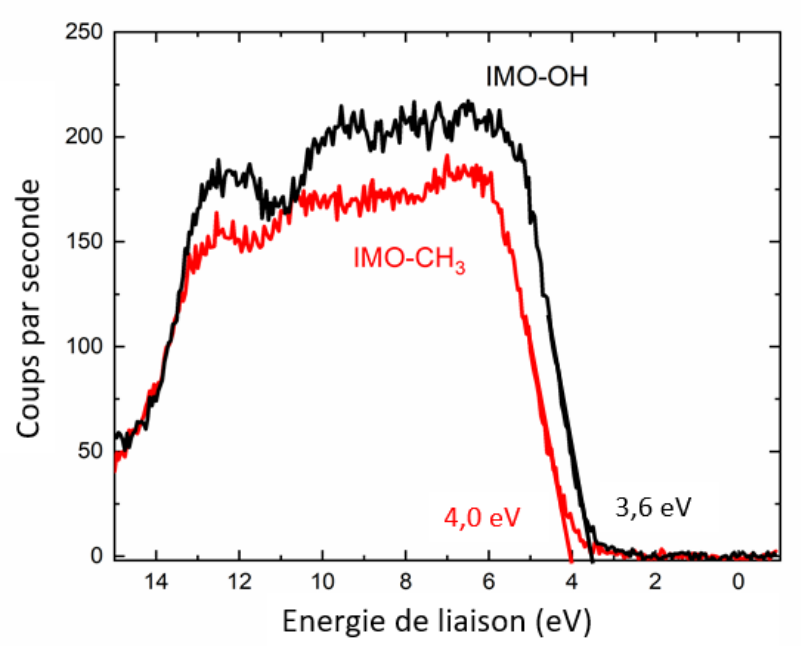

Figure 3.15. Spectres XPS de l'énergie du haut de la bande de valence des imogolites déposées sur une surface d'or. La régression de la portion linéaire permet d'obtenir E_{BV}(IMO-OH) = 3,6 eV et E_{BV}(IMO-CH_3) = 4,0 eV.

Selon la même méthode que celle décrite dans la partie « 3.4.1. Méthode d'XPS sur les aérosols », l'énergie du haut de la bande de valence d'IMO-OH et d'IMO-CH_3 est déterminée par régression de la portion linéaire, suivi de l'ajout du travail de sortie associé à chaque imogolite. La régression linéaire permet d'obtenir une valeur de (- 4,0) eV pour IMO-CH_3 et de (- 3,6) eV pour IMO-OH (Figure 3.15). En utilisant les travaux de sortie déterminés dans la partie « 3.3.1. Détermination du travail de sortie de l'électron des imogolites à l'aide de l'XPS », l'énergie du haut de la bande de valence est calculée à une valeur de (- 8,45 $\pm$ 0,07) eV pour IMO-CH_3 et à (- 8,35 $\pm$ 0,07) eV pour IMO-OH, même si la valeur mesurée pour IMO-OH est ici un peu faible. Ces énergies sont cohérentes avec celles mesurées sur les aérosols d'imogolite, malgré l'absence d'eau de surface. Tous ces résultats permettent de proposer le diagramme de bandes des imogolites.

3.5. Diagramme de bandes des imogolites

3.5.1. Construction du diagramme de bandes des imogolites

La mesure de l'énergie de bande interdite par spectroscopie de réflexion diffuse, du travail de sortie, c'est-à-dire du niveau de Fermi, par XPS et par KPFM, et de l'énergie du haut de la bande de valence par XPS permettent de construire la structure de bandes des deux matériaux. L'énergie du bas de la bande de conduction est déterminée grâce aux énergies du haut de la bande de valence et de la valeur de l'énergie de bande interdite. La Figure 3.16 en propose une représentation. Notons également que le niveau de Fermi pour IMO-OH et IMO-CH_3 est plus proche du bord inférieur de la bande de conduction que du bord supérieur de la bande de valence.

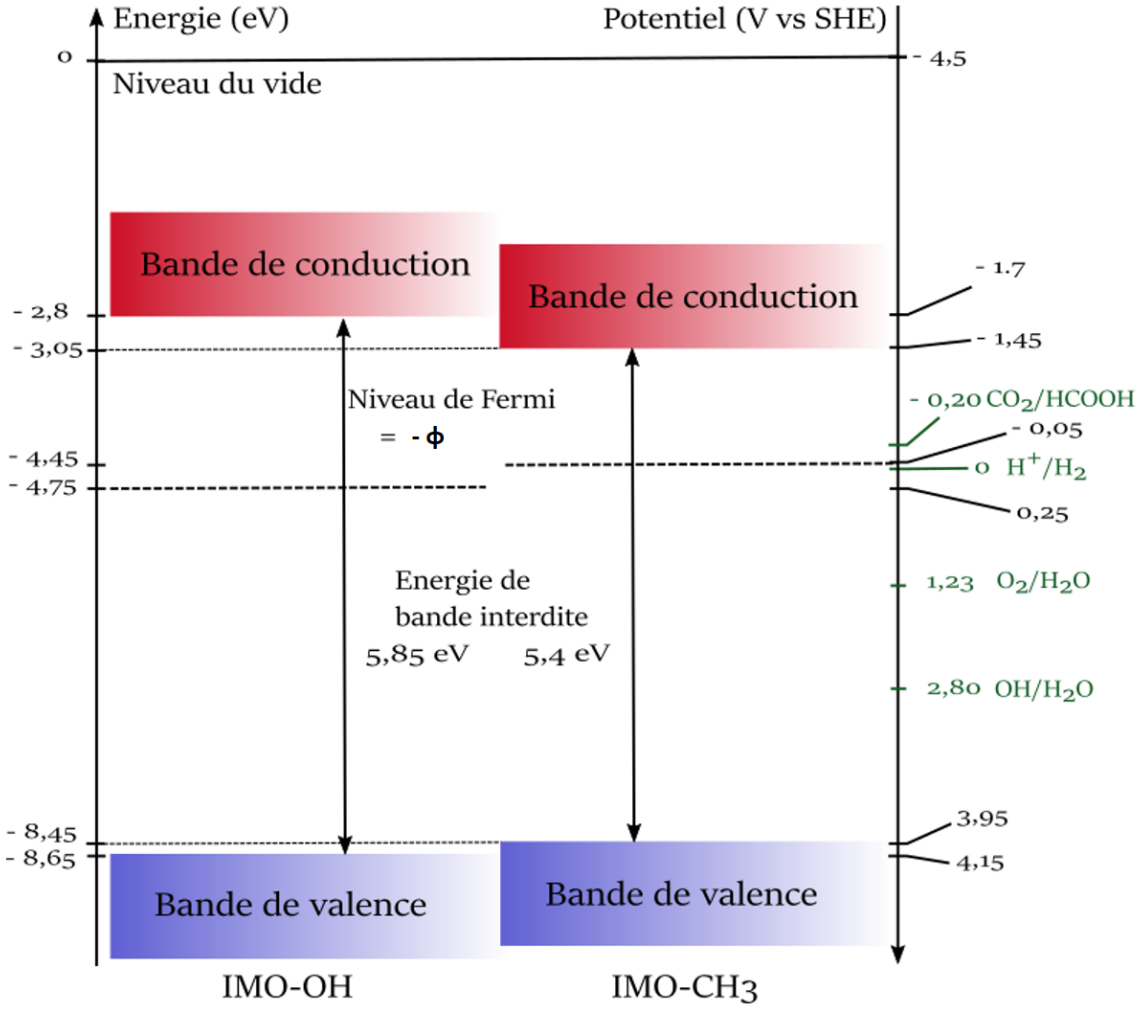

Figure 3.16. Diagrammes de bandes des imogolites placés sur deux échelles énergétiques, en électronvolts par rapport au niveau du vide et en volts par rapport à l'électrode SHE. Les potentiels standards de certains couples d'oxydoréduction utiles pour des applications de photocatalyse (en vert) sont présentés à titre de comparaison.

A notre connaissance, les énergies du haut de la bande de valence n'ont jusqu'à présent pas été déterminées expérimentalement dans la littérature. Nous comparons donc les valeurs obtenues avec les prédictions des calculs DFT qui donnent des énergies résumées dans le Tableau 3.3.[14] Selon les auteurs, la méthode DFT utilisée pour obtenir ces résultats entraîne une surestimation de l'énergie du haut de la bande de valence. Ces énergies doivent donc être vues comme la valeur limite haute pour la bande de valence, ce qui est le cas ici.[14]

Type d'imogolite	Energie du haut de la bande de valence (eV)
IMO-OH	- 5,80
IMO-CH_3	- 5,97

Tableau 3.3. Résumé des énergies du haut de la bande de valence prédites pour IMO-OH et IMO-CH_3 à l'aide de la méthode PBE. Les méthodes LS-DFT (comme expliqué dans la partie 3.1.2) et PBE sont appliquées aux imogolites dans Poli et al.[14] Tableau adapté de Poli et al.[14]

L'échelle en électronvolts par rapport au niveau du vide permet, par exemple, de placer les différents éléments du diagramme de bandes, tandis que l'échelle en volts permet de comparer les imogolites aux potentiels d'oxydoréduction de couples pertinents pour des applications en photocatalyse (Figure 3.16). La conversion de l'une à l'autre est obtenue avec le potentiel absolu (par rapport au vide) de l'électrode SHE qui vaut 4,5 V à 25 °C. Cependant, son potentiel est fixé à zéro pour l'utiliser comme référence. Cette conversion est donc valable à 25 °C. Il apparaît que les deux imogolites correspondent aux critères énergétiques permettant de réaliser la décomposition photoélectrochimique de l'eau (Figure 3.17). En effet, le bas de la bande de conduction présente un potentiel d'oxydoréduction plus négatif que celui du couple H^+/H_2 (0 V vs SHE à pH = 0), alors que le potentiel d'oxydoréduction du haut de la bande de valence est plus positif que celui du couple O_2/H_2O (+ 1,23 V vs SHE à pH = 0).

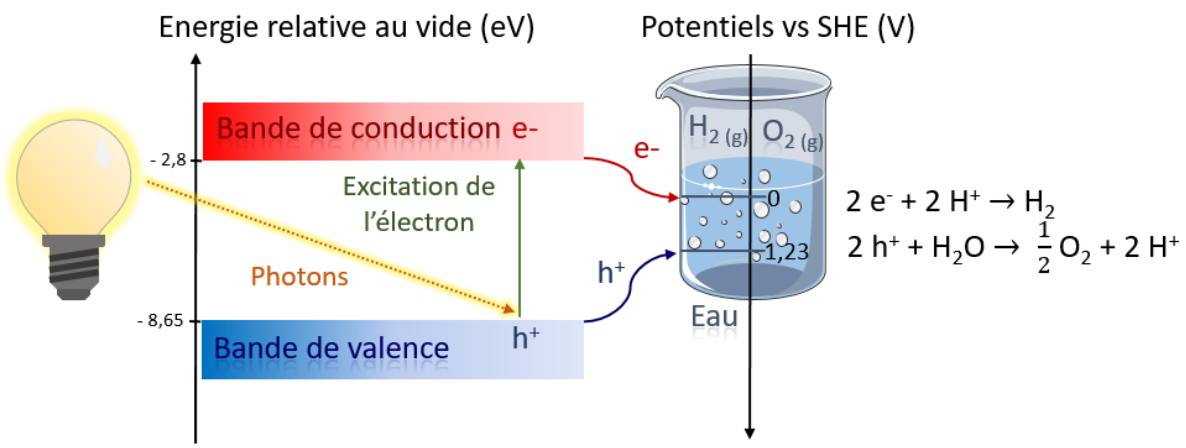

Figure 3.17. Schéma de la décomposition de l'eau induite par la lumière. Une double échelle est présentée avec l'énergie relative au vide en électrovolts (eV, à gauche) et le potentiel relatif à SHE à pH = 0 en volts (V, à droite). Pour satisfaire les conditions thermodynamiques de la décomposition photoélectrochimique de l'eau, le bas de la bande de conduction du semi-conducteur doit être plus haut en énergie que le potentiel de réduction de l'eau. De même, le haut de la bande de valence doit être plus bas en énergie que le potentiel d'oxydation de l'eau. L'exemple d'IMO-OH est présenté ici.

De plus, le niveau énergétique de la bande de conduction permet la conversion électrochimique du dioxyde de carbone en acide formique (Figure 3.16).[50] Cette application est intéressante pour le stockage de l'énergie ou pour les piles à combustible.[50–53] Pour approfondir l'étude des possibles applications des imogolites pour la photocatalyse, une comparaison avec des semi-conducteurs est indiquée. C'est l'objet de la partie suivante.

3.5.2. Comparaison de la structure de bandes des imogolites avec celle de matériaux semi-conducteurs

La structure de bandes des imogolites peut être comparée à celle d'un panel d'oxydes semi-conducteurs. Matsumoto propose une relation entre les énergies de bord des bandes de valence E_v (en V) et de conduction E_c (en V) et l'énergie de bande interdite E_g (en eV, équations (3.4) et (3.5)). En effet, dans le cas des oxydes, la position des bandes de valence et de conduction dépendrait de l'énergie de Madelung, *i.e.* de l'affinité électronique de l'oxygène.[54]

$$E_v = 1{,}23 + \frac{E_g}{2} \tag{3.4}$$

$$E_c = 1{,}23 - \frac{E_g}{2} \tag{3.5}$$

Type d'imogolite	E_v mesurée (V)	E_v calculée (V)	E_c mesurée (V)	E_c calculée (V)
IMO-OH	4,15	4,16	- 1,70	- 1,70
IMO-CH_3	3,95	3,93	- 1,45	- 1,47

Tableau 3.4. Comparaison des énergies de bord des bandes de valence et de conduction mesurées par XPS et calculées selon les équations (3.4) et (3.5).[54]

Pour estimer si les imogolites présentent un comportement similaire aux oxydes semi-conducteurs, les équations (3.4) et (3.5) sont appliquées aux énergies de bande interdite mesurées pour les imogolites par spectroscopie de réflexion diffuse (5,85 eV pour IMO-OH et 5,4 eV pour IMO-CH_3). Le Tableau 3.4 résume les valeurs de E_v et de E_c mesurées et calculées. Elles sont égales à 0,02 eV près, ce qui montre que les imogolites s'intègrent parfaitement dans le modèle de Matsumoto.[54] Malgré l'existence de la polarisation à travers la paroi, du point de vue électrochimique, les imogolites réagissent comme les 46 oxydes semi-conducteurs dont les énergies de bord des bandes de valence et de conduction sont présentées en Figure 3.18. La liste des oxydes semi-conducteurs étudiés est présentée dans l'article de Matsumoto.[54]

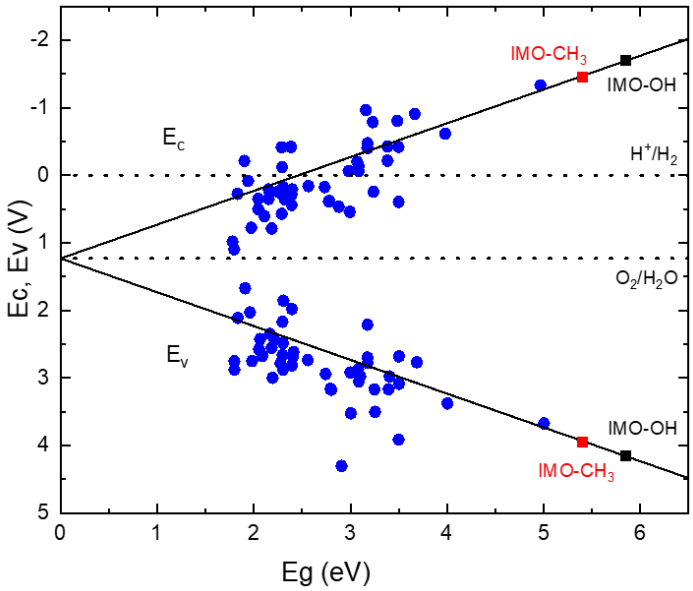

Figure 3.18. Energies de bord des bandes de valence (E_v) et de conduction (E_c) d'IMO-OH (carrés noirs) et d'IMO-CH_3 (carrés rouges) comparées avec un panel d'oxydes semi-conducteurs (ronds bleus). Figure adaptée de Matsumoto.[54]

La structure de bandes des imogolites est également comparée à un panel de matériaux semi-conducteurs (Figure 3.19). En premier lieu, la comparaison montre que les imogolites présentent une

énergie de bande interdite importante, les plaçant ainsi à la limite entre un semi-conducteur et un isolant.

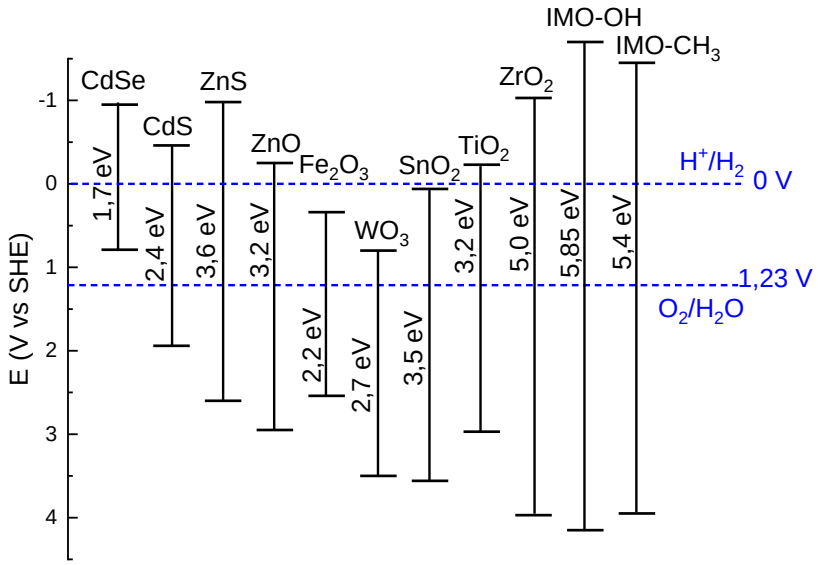

Figure 3.19. Comparaison de la structure de bandes des imogolites avec un panel de matériaux semi-conducteurs et avec les potentiels d'oxydoréduction inhérent à la décomposition électrochimique de l'eau. L'échelle d'énergie est donnée en volts relativement à l'électrode SHE.

L'énergie de bande interdite permet aux imogolites de n'absorber que dans le domaine de l'ultraviolet, avec des longueurs d'onde inférieures à 212 nm pour IMO-OH et à 230 nm pour IMO-CH_3. Cette caractéristique rend l'utilisation directe, sans modifications, des imogolites en photocatalyse difficile. Cependant, certains matériaux présentant aussi une grande énergie de bande interdite, sont étudiés pour leurs applications dans le domaine de la photocatalyse comme le dioxyde de zirconium (5,0 eV, Figure 3.19).[55,56] Ainsi, Kohno *et al.* ont montré l'intérêt de ce dernier pour la réduction photocatalytique du dioxyde de carbone avec du dihydrogène et avec du méthane.[57–59] Cependant, les imogolites présentent des avantages par rapport à ce matériau :

- elles sont composées d'éléments abondants, peu chers et ne présentant pas d'effets néfastes pour l'environnement (Figure 1.14).
- Les fonctions recouvrant la surface interne du nanotube peuvent être modifiées. Cela leur permet de rester stable en solution aqueuse, tout en encapsulant des molécules organiques.
- Les imogolites présentent une courbure importante qui induit l'apparition d'un champ électrique permettant la séparation de charges.

Cette dernière proposition est décrite en détails dans la partie suivante avec la quantification de la polarisation présente à travers la paroi des nanotubes.

3.6. Etude expérimentale de la polarisation à travers la paroi des imogolites

3.6.1. Etat des connaissances de la polarisation à travers la paroi des imogolites

La polarisation de la paroi des imogolites a déjà été étudiée, tant expérimentalement que numériquement. Ce sujet est traité dans le chapitre 1 dans la partie « 1.1.5. La polarisation de la paroi des imogolites » et il est rappelé brièvement ici. En résumé, Gustafsson montre que l'évolution des charges de surface d'IMO-OH en fonction du pH ne peut pas être expliquée par le pKa. Il propose donc un modèle qui repose sur l'accumulation de charges négatives (positives) à la surface intérieure (extérieure) du nanotube. Ces charges sont indépendantes du pH. Il défend ainsi l'existence d'une polarisation à travers la paroi. Les charges de surface des imogolites sont modélisées avec une densité surfacique de 42 $mC.m^{-2}$.[60]

La seconde preuve expérimentale vient de l'encapsulation au sein de la cavité d'IMO-CH_3 d'un colorant hydrophobe et solvatochromique, le Rouge de Nil. Lorsque cette molécule est encapsulée, son spectre d'absorption mesuré dans le domaine du visible montre que son environnement est polaire.[61] La couleur de ce composé encapsulé montre donc la polarisation de la paroi. Cependant, ces études expérimentales ne permettent pas de quantifier la valeur du champ électrique.

De plus, des calculs DFT prédisent eux-aussi la polarisation ainsi que la séparation physique des bandes de conduction et de valence, avec la première située dans la partie convexe de la paroi et la seconde dans la partie concave. Poli *et al.* proposent une densité de moment dipolaire surfacique de 34 $mD.Å^{-2}$ et de 21 $mD.Å^{-2}$ pour IMO-OH et IMO-CH_3, respectivement.[14] La baisse de la densité de moment dipolaire surfacique entre les imogolites s'explique, selon les auteurs, par la baisse de polarité entre les fonctions hydroxyles d'IMO-OH et les groupement méthyles d'IMO-CH_3.[14] Notons que cette baisse s'explique aussi par la courbure plus importante d'IMO-OH comparée à celle d'IMO-CH_3, le diamètre externe de la première mesurant 2,1 nm contre 3,1 nm pour la seconde.[42,62,63]

Si la polarisation à travers la paroi de l'imogolite a été démontrée qualitativement, elle n'a jamais été étudiée quantitativement. Dans la partie suivante, la comparaison avec d'autres aluminosilicates pertinents permet de donner une valeur à la différence de potentiel à travers la paroi de l'imogolite.

3.6.2. Détermination quantitative de la polarisation à travers la paroi des imogolites

La stratégie retenue pour quantifier la différence de potentiel liée à la courbure est de comparer les énergies de liaison du silicium et de l'aluminium (et donc les niveaux Si 2p et Al 2p) entre l'imogolite tubulaire et des argiles planes ayant une structure locale la plus proche possible. En effet, si une différence existe, nous pouvons faire l'hypothèse qu'elle est due à l'effet du champ électrique sur l'énergie cinétique des photoélectrons émis. Dans la partie suivante, nous décrirons les matériaux aluminosilicates utiles à cette démonstration.

3.6.2.1. Présentation des argiles utilisées comme comparaison pour la détermination quantitative de la polarisation

Les argiles sont des phyllosilicates s'organisant en feuillets et présentant deux types de couches : une couche de cations présentant une coordinence octaédrique (dite couche dioctaédrique, *O*) et une couche de cations ayant une coordinence tétraédrique (*T*). Les familles sont définies en fonction de l'enchainement des couches et de leur charge. Entre les feuillets est défini l'espace interfoliaire. Ainsi, un feuillet est composé :

- d'une couche octaèdrique et d'une couche tétraèdrique qui sera appelé la famille *TO*, dans laquelle se trouve notamment la kaolinite (Figure 3.20) ;
- d'une couche octaèdrique compris entre deux couches tétraèdriques qui sera appelée la famille *TOT* dans laquelle se trouvent notamment la pyrophillite, l'hectorite et la montmorillonite (Figure 3.20).

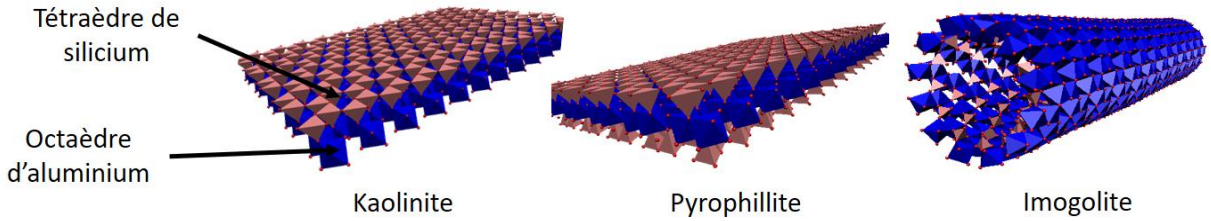

Figure 3.20. Structures de la kaolinite et de la pyrophillite, argiles qui correspondent aux structures TO et TOT qui contiennent exclusivement de l'aluminium dans la couche octaédrique et du silicium dans la couche tétraédrique.

Au sein de la famille TOT, une classification est faite en fonction de la charge des feuillets et du type de cation se trouvant dans la couche d'octaèdres. Si tous les octaèdres sont occupés par des cations

divalents comme le magnésium, alors l'argile sera trioctaédrique. Si deux cavités octaédriques sur trois sont occupées par des cations trivalents comme l'aluminium, alors le matériau est dit dioctaédrique. Le Tableau 3.5 résume les caractéristiques des argiles considérées dans cette étude.

L'aluminium peut donc faire partie intégrante de la couche octaédrique ou substituer un cation divalent comme le magnésium. Dans le cas des imogolites, seul l'aluminium est présent dans la couche d'octaèdres. C'est aussi le cas de la kaolinite, de la pyrophillite et de l'halloysite. C'est pourquoi ces composés serviront de point de comparaison pour la suite de cette étude.

L'halloysite est intéressante à considérer dans le cas de l'étude de l'effet de la courbure car cette argile est formée par un feuillet de kaolinite hydraté se courbant sur lui-même. Le diamètre interne mesure entre 12 à 15 nm, et le diamètre externe environ 50 à 60 nm.[64] La distance entre les feuillets dépend de la quantité d'eau présente dans le matériau, et varie entre 7 Å dans le cas déshydraté et à 10 Å dans le cas où le système est hydraté. Comparée à l'imogolite, l'halloysite présente un diamètre plus important et la localisation des atomes de silicium et d'aluminium est inversée. En effet, les octaèdres d'aluminium sont dirigés vers l'intérieur de la structure tubulaire et les tétraèdres de silicium vers l'extérieur.

Argile	Famille d'argile	Cation compris dans l'octaèdre	Formule chimique
Kaolinite	TO	Al^{3+}	$Al_5Si_2O_5(OH)_4$
Pyrophillite	TOT dioctaédrique de charge nulle	Al^{3+}	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
Montmorillonite	TOT dioctaédrique de faible charge (smectite) compensée par des cations interfoliaires	Substitution dans la couche octaédrique des Al^{3+} par des Mg^{2+}	$(Na,Ca)_{0,33}(Al, Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2.nH_2O$
Hectorite	TOT trioctaédrique de faible charge (smectite) compensée par des cations interfoliaires	Substitution dans la couche octaédrique des Mg^{2+} par des Li^{+} et Al^{3+}	$Na_{0.3}(Mg,Li,Al)_3(Si_4O_{10})(F,OH)_2$
Vermiculite	TOT dioctaédrique ou trioctaédrique de charge non nulle	Substitution dans la couche octaédrique des Mg^{2+} par des Al^{3+} Substitution dans la couche tétraédrique des Si^{4+} par des Al^{3+}	$Mg_{0,7}(Mg,Al)_6(Al,Si)_8O_{20}(OH)_4.8H_2O$
Illite	TOT dioctaédrique ou trioctaédrique de charge non nulle	Substitution dans la couche octaédrique des Al^{3+} par des Mg^{2+} et Fe^{2+} Substitution dans la couche tétraédrique des Si^{4+} par des Al^{3+}	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
Palygorskite	TOT trioctaédrique sous forme fibreuse	Substitution dans la couche octaédrique des Al^{3+} par des Mg^{2+}	$(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)$
Sépiolite	TOT trioctaédrique sous forme fibreuse	Substitution dans la couche octaédrique des Mg^{2+} par des Al^{3+}	$(Mg,Al)_4Si_6O_{15}(OH)$
Corrensite	TOT trioctaédrique	Substitution dans la couche octaédrique des Mg^{2+} par des Al^{3+}	$(Ca,Na,K)(Mg,Al)_9(Si,Al)_8O_{20}(OH)_{10}$
Halloysite	Feuillets de kaolinite enroulés	Al^{3+}	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$

Tableau 3.5. Caractéristiques des argiles dont les énergies de liaison Al 2p et Si 2p sont présentées dans la Figure 3.21.

3.6.2.2. Comparaison des énergies de liaison Al 2p et Si 2p pour les imogolites et un panel d'argiles

Les énergies de liaison d'Al 2p et de Si 2p entre les imogolites et des argiles présentant le même environnement chimique ont ensuite été comparées. La différence principale affectant alors l'énergie de liaison est la géométrie des échantillons. Les argiles utilisées pour la comparaison, telle que la kaolinite (« Kao, KGa-1b et KGa-2 » sur la Figure 3.21) et la pyrophillite (« Pyr » sur la Figure 3.21), sont planes alors que les imogolites sont tubulaires. Dans ce cas, la comparaison des énergies de liaison traduit ainsi l'effet de la courbure. Notons que le rapport molaire Si/Al est différent dans ces différents cas. Pour la kaolinite et la pyrophillite ce ratio est égal à 1 alors qu'il vaut 0,5 pour les imogolites.

Dans la littérature, il est possible d'obtenir les énergies de liaison Si 2p et Al 2p de nombreux matériaux aluminosilicates déposés sur une surface (Figure 3.21 et Tableau 3.6). Les valeurs mesurées pour l'imogolite correspondent à celles présentées dans le Tableau 3.1 en utilisant la même calibration que celle de la littérature à 285,0 eV pour le pic C 1s.[18] En effet, parmi les énergies de liaison des argiles utilisées pour la comparaison, la majorité des auteurs utilise cette valeur.[65,66] Seuls Wagner *et al.* ont calibré ce pic avec une énergie de 284,6 eV.[67] Nous avons donc décalé de 0,4 eV les énergies correspondantes sur la Figure 3.21.

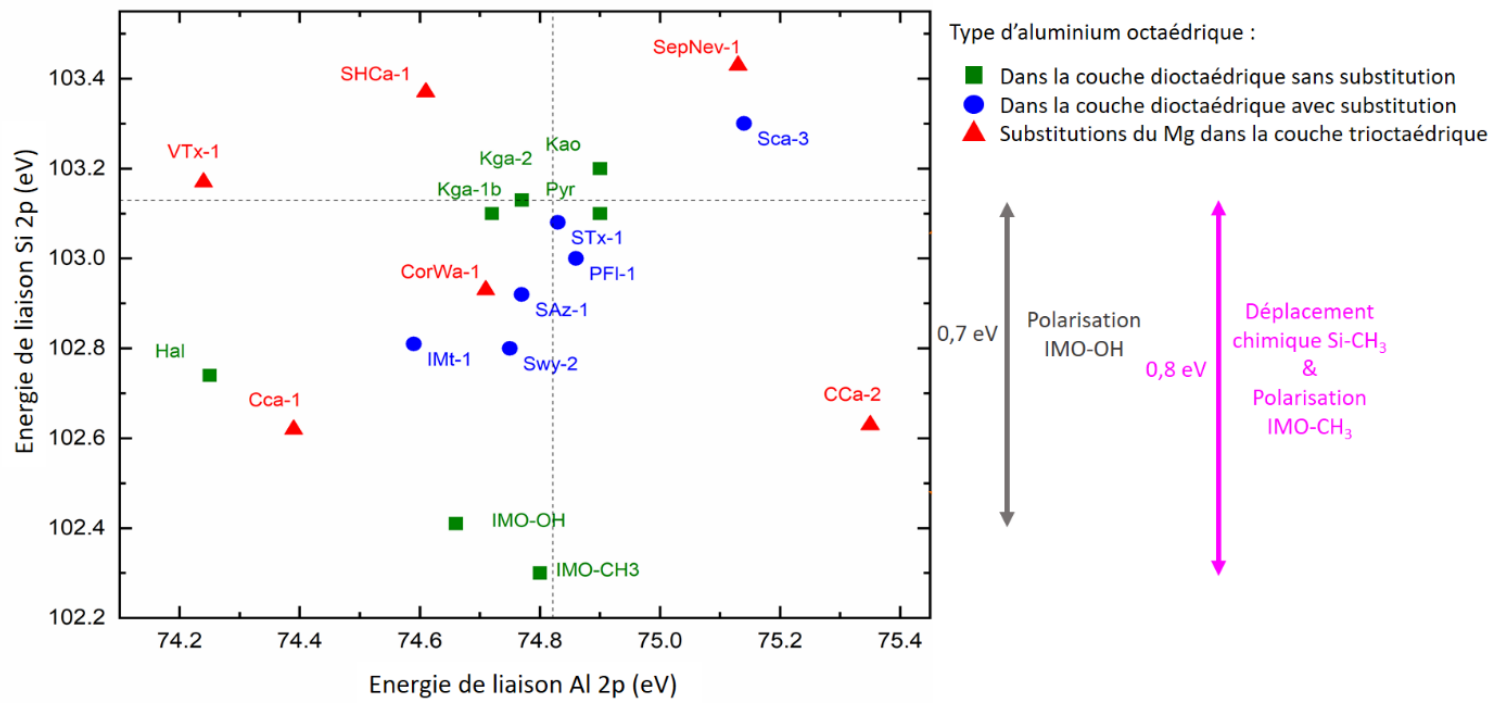

Figure 3.21. Energies de liaisons de Si 2p et de Al 2p données par rapport à celles mesurées dans les imogolites (en carrés verts). Pour comparaison, des argiles chimiquement similaires aux imogolites et planes (sauf dans le cas de l'halloysite) sont représentées. Les énergies de liaison correspondantes proviennent des références [65–67]. Les énergies de liaison de la kaolinite et de la pyrophillite sont corrigées en ajoutant 0,4 eV pour calibrer tous les points du graphe à la valeur de 285,0 eV pour C 1s (la valeur 284,6 eV étant utilisée par Wagner et al.).[67] Les symboles et les couleurs indiquent le type d'aluminium octaédrique, s'il se trouve dans une couche dioctaédrique sans substitution (carrés verts) ou avec substitution (cercles bleus). Le dernier type d'aluminium octaédrique représenté correspond aux cas où ce dernier substitue des atomes de magnésium dans la couche trioctaédrique (triangles rouges). Les lignes pointillées indiquent la valeur moyenne obtenue pour les kaolinites et la pyrophillite. A droite, la flèche grise représente l'effet de la polarisation dans IMO-OH, tandis que la flèche rose représente l'effet du déplacement chimique et de la polarisation pour IMO-CH_3.

Le type et l'origine des différentes argiles utilisées dans cette étude sont résumés dans le Tableau 3.6. Mise à part les imogolites qui sont synthétiques, les argiles décrites sont naturelles. Nous comparons tout d'abord les énergies de liaison de Al 2p et de Si 2p des imogolites, avec les argiles dont la coordination de ces éléments est identique, *i.e.* la kaolinite, la pyrophillite et l'halloysite. L'énergie de liaison Al 2p est très similaire entre la kaolinite, la pyrophillite et les imogolites, alors qu'on observe un décalage de l'ordre d'un électronvolt pour Si 2p entre les imogolites et les autres. L'énergie de liaison Si 2p dans un gel de silice est mesurée à 103,6 eV, avec peu de différence entre Si-O-Si et Si-OH.[68] Le

nombre d'oxydation de l'atome d'oxygène est en effet le paramètre influençant le plus l'énergie de liaison Si 2p.[69] Ces conclusions suggèrent donc que le décalage d'énergie Si 2p mesuré entre les imogolites d'une part et la kaolinite et la pyrophillite d'autre part ne peut pas être expliqué par le nombre d'atomes d'aluminium liés à O-Si. Ce décalage ne peut alors qu'être justifié par la présence d'un champ électrique ayant une influence notable sur l'énergie cinétique des photoélectrons. Ces derniers devraient gagner de la vitesse entre la couche de silicium et la surface externe, diminuant ainsi l'énergie de liaison Si 2p (Figure 2.18). La moyenne des énergies de liaison des argiles de type kaolinite et pyrophillite, c'est-à-dire les argiles planes de coordinations similaires à IMO-OH, donnent des valeurs de 74,8 eV pour Al 2p et de 103,1 eV pour Si 2p. La différence entre les énergies de liaison Si 2p vaut donc 0,7 eV dans le cas d'IMO-OH et 0,8 eV dans le cas d'IMO-CH_3 (Figure 3.21).

Nom sur la Figure 3.21	Type d'argile	Origine
KGa-1b	kaolinite	Washington, Georgie, EU
KGa-2	kaolinite	Warren, Georgie, EU
Kao	kaolinite	Non indiquée
Pyr	pyrophillite	Non indiquée
Hal	halloysite	Pologne
SWy-2	montmorillonite	Wyoming, EU
SAz-1	montmorillonite	Arizona, EU
STx-1	montmorillonite	Arizona, EU
SCa-3	montmorillonite	Californie, EU
IMt-1	illite	Montana, EU
PFl-1	palygorskite	Floride, EU
SepNev-1	sépiolite	Nevada, EU
VTx-1	vermiculite	Texas, EU
CorWa-1	corrensite	Washington, EU
CCa-1	ripidolite	Californie, EU
CCa-2	ripidolite	Californie, EU
SHCa-1	hectorite	Californie, EU

Tableau 3.6. Résumé des types d'argiles présentées sur la Figure 3.21, ainsi que leur origine.[65–67]

Dans le cas de l'halloysite, la différence d'énergie de liaison Si 2p avec la kaolinite et la pyrophillite est moindre que pour l'imogolite, mais plus importante pour Al 2p. Ce composé est intéressant à titre de comparaison puisque c'est un nanotube. La différence entre l'halloysite et l'imogolite repose sur la courbure inversée, les atomes de silicium se trouvant sur la face externe dans le cas du premier.

Compte-tenu de sa courbure, nous pouvons supposer l'existence d'un champ électrique à travers la paroi, quoique de moindre intensité que dans les imogolites, en raison d'un diamètre supérieur. Comparativement aux énergies de liaison de la kaolinite, nous observons un décalage des énergies Si 2p et Al 2p vers les faibles valeurs, supportant la théorie d'une augmentation de l'énergie cinétique en raison de la présence d'un champ électrique. Ce décalage est particulièrement marqué pour le niveau Al 2p avec 0,45 eV, ce qui est intéressant, car dans l'halloysite, les aluminiums se trouvent sur la face interne.

Nous avons aussi comparé les énergies de liaison des imogolites avec celles d'argiles planes présentant des substitutions de cations dans la couche dioctaédrique d'aluminium ou dans la couche trioctaédrique de magnésium (cercles bleus et triangles rouges sur la Figure 3.21, respectivement). La substitution influence les énergies de liaison Al 2p et Si 2p, mais avec une amplitude toujours inférieure au décalage d'énergie observé pour le niveau Si 2p dans l'imogolite.

Dans le cas d'IMO-CH_3, deux contributions peuvent participer à la différence d'énergie de 0,8 eV (Figure 3.21) : la polarisation et le déplacement chimique. En effet, l'atome de silicium contenu dans l'IMO-CH_3 présente une liaison Si-C alors que, dans la kaolinite et la pyrophillite, seules des liaisons Si-O existent. Pour quantifier l'effet de la polarisation, il est donc nécessaire d'estimer la différence d'énergie provenant du déplacement chimique. L'énergie de liaison Si 2p de SiO_2 vaut 103,6 eV alors qu'elle diminue à 102,8 eV lorsqu'un atome d'oxygène est remplacé par un atome de carbone.[70] La substitution de la fonction hydroxyle par un groupement méthyle ne peut donc pas être négligée quant à son effet sur la position de la bande. Cette dernière est mesurée à 101,3 eV dans le cas d'une liaison Si-C.[71] Si le remplacement de quatre liaisons Si-O par quatre liaisons Si-C entraine une diminution de l'énergie de liaison de 2,3 eV, alors, nous pouvons supposer que le remplacement d'une seule liaison Si-O par Si-C devrait baisser l'énergie de liaison Si 2p de 0,6 eV environ. Le décalage d'énergie mesuré sur la Figure 3.21 est de 0,8 eV. En retirant les 0,6 eV provenant du déplacement chimique, l'effet du champ électrique serait de 0,2 eV. Cette valeur est inférieure à celle obtenue pour IMO-OH, comme attendu.

Dans la partie suivante, nous proposons de relier les valeurs déterminées de différence de potentiel à travers la paroi à des densités de charge surfacique en utilisant le modèle d'un condensateur cylindrique.

3.6.3. Estimation de la densité de charge surfacique à l'aide du modèle du condensateur cylindrique

Pour comparer la valeur de la différence de potentiel avec une valeur de la littérature, nous proposons de calculer la densité de charge surfacique. Pour ce faire, nous considérons l'imogolite comme un condensateur cylindrique présentant une surface externe chargée positivement et une surface interne chargée négativement. Les charges surfaciques et densités de charge surfacique correspondantes sont notées Q_i et σ_i ; et Q_e et σ_e, respectivement. La géométrie du condensateur cylindrique est présentée en Figure 3.22, avec une longueur L, un rayon interne r_i et un rayon externe r_e. Les charges Q_i et Q_e s'expriment ainsi selon les équations (3.6) et (3.7).

$$Q_i = \sigma_i 2\pi r_i L \; avec \; \sigma_i < 0 \tag{3.6}$$

$$Q_e = \sigma_e 2\pi r_e L \; avec \; \sigma_e > 0 \tag{3.7}$$

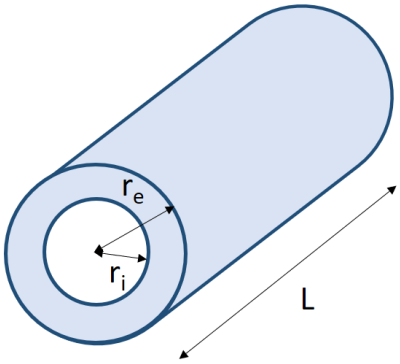

Figure 3.22. Schéma d'un condensateur cylindrique de longueur L, de rayon interne r_i et de rayon externe r_e.

Le système est globalement neutre, donc σ_i et σ_e sont reliés par l'équation (3.8).

$$\sigma_i = -\frac{r_e}{r_i}\sigma_e \tag{3.8}$$

Le théorème de Gauss énonce que le flux d'un champ électrique au travers d'une surface fermée (surface de Gauss) S est proportionnel à la charge électrique Q comprise à l'intérieur du volume défini par cette surface, selon l'équation (3.9) ; pour laquelle ε_o et ε_r sont la permittivité du vide et de l'imogolite, respectivement. Dans le cas de l'imogolite, le champ électrique est nul dans la cavité et en dehors du nanotube car le matériau est globalement neutre. A travers la paroi, puisque ce système présente une géométrie cylindrique, le champ électrique est dirigé radialement.

$$\oiint \vec{E}\overrightarrow{dS} = \frac{Q}{\varepsilon_o \varepsilon_r} \tag{3.9}$$

$$\text{Pour r} < r_i \text{ ou r} \geq r_e, E = 0 \tag{3.10}$$

$$\text{Pour } r_i \leq r < r_e,\ \oiint \vec{E}\overrightarrow{dS} = \frac{Q}{\varepsilon_o \varepsilon_r} \tag{3.11}$$

A partir des équations (3.9) et (3.11), et puisque le champ électrique est perpendiculaire à la surface de Gauss qui est un cylindre, alors les relations (3.12) et (3.13) peuvent être écrites.

$$\frac{Q}{\varepsilon_o \varepsilon_r} = \frac{\sigma_i 2\pi r_i L}{\varepsilon_o \varepsilon_r} = E(r) 2\pi r L \tag{3.12}$$

$$\text{avec } E(r) = \frac{\sigma_i r_i}{\varepsilon_o \varepsilon_r r} \tag{3.13}$$

Selon la relation (3.14), le potentiel *V(r)* est égal à l'équation (3.15), avec *A* la constante d'intégration.

$$\vec{E} = -\overrightarrow{grad} V \tag{3.14}$$

$$V(r) = \frac{-\sigma_i r_i}{\varepsilon_o \varepsilon_r} \ln(r) + A \tag{3.15}$$

Par conservation de l'énergie, la somme de l'énergie cinétique E_{cin} et de l'énergie potentielle *qV(r)*, avec *q* la charge, est constante. La charge de l'électron vaut - $|e|$.Nous obtenons donc les relations (3.16) et (3.17), permettant de donner l'énergie cinétique gagnée par un photoélectron éjecté du nanotube (équation (3.18)).

$$E_{cin}(r_i) + qV(r_i) = E_{cin}(r_e) + qV(r_e) \tag{3.16}$$

$$\Delta E_{cin} = E_{cin}(r_e) - E_{cin}(r_i) = \frac{-q\sigma_i r_i}{\varepsilon_o \varepsilon_r} \ln\left(\frac{r_i}{r_e}\right) \tag{3.17}$$

$$\Delta E_{cin\ photoélectron} = \frac{|e|\sigma_i r_i}{\varepsilon_o \varepsilon_r} \ln\left(\frac{r_i}{r_e}\right) = \frac{|e|\sigma_e r_e}{\varepsilon_o \varepsilon_r} \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right) \tag{3.18}$$

La permittivité relative des imogolites ε_r n'est pas connue. Elle peut être estimée par la valeur de la permittivité d'un matériau analogue comme le mica, qui est une argile similaire à l'illite (voir partie « 3.6.2.1. Présentation des argiles utilisées comme comparaison pour la détermination quantitative de la polarisation »), qui vaut entre 5 et 8.[72]

Dans le cas d'IMO-OH, r_i est égal à 9 Å et r_e à 14,5 Å. La différence d'énergie cinétique a été quantifiée dans la partie précédente à 0,7 eV. En utilisant ε_r égal à 5 et en nous appuyant sur la relation (3.18), nous obtenons une densité de charge surfacique externe σ_e égale à 45 mC.m^{-2}. Cette valeur est cohérente avec la densité de 42 mC.m^{-2} proposée par Gustafsson.[60]

Pour IMO-CH_3, la différence d'énergie cinétique estimée est de 0,2 eV, ce qui, en utilisant la même valeur de permittivité que pour IMO-OH, donne une densité de charge surfacique externe de 13 mC.m^{-2}. Cette valeur présente une incertitude importante puisque la différence d'énergie cinétique dépend du déplacement chimique estimé dans la partie précédente. Par ailleurs, la permittivité relative utilisée est celle du mica dont la formule chimique est plus éloignée d'IMO-CH_3 que d'IMO-OH.

3.7. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons construit le diagramme de bandes d'IMO-OH et d'IMO-CH_3. Pour ce faire, nous avons mesuré l'énergie de bande interdite par spectroscopie de réflexion diffuse, ce qui a permis d'obtenir le type de transition électronique mis en jeu, à savoir une transition directe et autorisée. Nous avons ensuite utilisé deux méthodes d'XPS reposant sur une mise en forme différente de l'échantillon, déposé sur une surface d'or ou en aérosol isolé électriquement, pour déterminer le travail de sortie d'un électron des imogolites (c'est-à-dire le niveau de Fermi), et l'énergie du haut de la bande de valence. Nous avons confirmé la valeur du travail de sortie des électrons d'IMO-OH et d'IMO-CH_3 par la méthode KPFM. Tous les résultats nécessaires à la construction du diagramme des bandes des imogolites sont résumés dans le Tableau 3.7.

Energies (en eV)	IMO-OH	IMO-CH_3
Energie de bande interdite par spectroscopie de réflexion diffuse - E_g (mesurée)	(5,85 $\pm$ 0,30)	(5,4 $\pm$ 0,2)
Travail de sortie de l'électron déterminé par XPS - ϕ_{XPS} (mesuré)	(4,75 $\pm$ 0,20)	(4,45 $\pm$ 0,25)
Travail de sortie de l'électron déterminé par KPFM - ϕ_{KPFM} (mesuré)	(4,72 $\pm$ 0,03)	(4,67 $\pm$ 0,03)
Energie du haut de la bande de valence par XPS - E_{BV} (mesurée)	(- 8,65 $\pm$ 0,07)	(- 8,45 $\pm$ 0,07)
Energie du bas de la bande de conduction - E_{BC} (calculée)	- 2,80	- 3,05

Tableau 3.7. Résumé des résultats obtenus pour la construction du diagramme de bandes d'IMO-OH et d'IMO-CH_3.

La comparaison des niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction des imogolites avec des potentiels standards de couples d'oxydo-réduction montre que ces matériaux sont compatibles avec la décomposition photoélectrochimique de l'eau et la conversion électrochimique du dioxyde de carbone en acide formique. Cette caractéristique laisse entrevoir des applications en photocatalyse pour les imogolites malgré leur énergie de bande interdite importante. Des solutions à cette difficulté ont déjà été proposées avec le dopage en fer qui permettra d'abaisser significativement l'énergie de

bande interdite. Une solution alternative consisterait à encapsuler des molécules absorbant dans le visible au sein de la cavité d'IMO-CH_3, comme l'éosine Y ou le Rouge de Nil. Ces colorants serviraient ainsi de capteurs de lumière, produisant des électrons qui pourraient être transférés à l'imogolite. Une étude préliminaire de ces interactions est proposée dans le chapitre 5 avec le ferrocène qui sert de modèle pour les processus de transferts d'électrons.

Nous avons ensuite caractérisé quantitativement la différence de potentiel à travers la paroi de l'imogolite. En comparant les énergies de bandes Si 2p et Al 2p avec des argiles dont l'environnement chimique autour de l'aluminium et du silicium est identique mais dont la géométrie est plane, la différence de potentiel due à la courbure a pu être quantifiée. En effet, le champ électrique augmente l'énergie cinétique des photoélectrons émis, abaissant ainsi la bande Si 2p du silicium se trouvant sur la face interne du nanotube. La courbure d'IMO-OH entraine la formation d'une polarisation de 0,7 eV. Pour IMO-CH_3, le déplacement chimique entre les liaisons Si-OH et Si-C doit être pris en compte. La polarisation résultante est estimée à 0,2 eV. Enfin, en appliquant le modèle du condensateur cylindrique aux imogolites, nous avons proposé une densité de charge surfacique externe de 45 $mC.m^{-2}$ pour IMO-OH, valeur cohérente avec la densité expérimentale déterminée dans la littérature de 42 $mC.m^{-2}$. La valeur estimée pour IMO-CH_3 est plus faible, autour de 13 $mC.m^{-2}$.

Dans le chapitre suivant, la radiolyse de l'eau confinée dans les imogolites est étudiée. Elle permet de suivre le devenir des porteurs de charges après leur formation et de mieux comprendre la réactivité des imogolites sous irradiation, en proposant des mécanismes de réaction dus à l'irradiation.

3.8. Bibliographie

(1) Shafia, E.; Esposito, S.; Armandi, M.; Manzoli, M.; Garrone, E.; Bonelli, B. Isomorphic Substitution of Aluminium by Iron into Single-Walled Alumino-Silicate Nanotubes: A Physico-Chemical Insight into the Structural and Adsorption Properties of Fe-Doped Imogolite. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *224*, 229–238. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.044.

(2) Demichelis, R.; Noël, Y.; D'Arco, P.; Maschio, L.; Orlando, R.; Dovesi, R. Structure and Energetics of Imogolite: A Quantum Mechanical Ab Initio Study with B3LYP Hybrid Functional. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (46), 10417–10425. https://doi.org/10.1039/C0JM00771D.

(3) Zhao, M.; Xia, Y.; Mei, L. Energetic Minimum Structures of Imogolite Nanotubes: A First-Principles Prediction. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (33), 14834–14837. https://doi.org/10.1021/jp9056169.

(4) Alvarez-Ramírez, F. First Principles Studies of Fe-Containing Aluminosilicate and Aluminogermanate Nanotubes. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5* (12), 3224–3231. https://doi.org/10.1021/ct9004992.

(5) Alvarez-Ramírez, F. Ab Initio Simulation of the Structural and Electronic Properties of Aluminosilicate and Aluminogermanate Natotubes with Imogolite-like Structure. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (12), 125421. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.125421.

(6) Yucelen, G. I.; Choudhury, R. P.; Vyalikh, A.; Scheler, U.; Beckham, H. W.; Nair, S. Formation of Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes from Molecular Precursors and Curved Nanoscale Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (14), 5397–5412. https://doi.org/10.1021/ja111055q.

(7) Li, L.; Xia, Y.; Zhao, M.; Song, C.; Li, J.; Liu, X. The Electronic Structure of a Single-Walled Aluminosilicate Nanotube. *Nanotechnology* **2008**, *19* (17), 175702. https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/17/175702.

(8) Zhao, M.; Xia, Y.; Mei, L. Energetic Minimum Structures of Imogolite Nanotubes: A First-Principles Prediction. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (33), 14834–14837. https://doi.org/10.1021/jp9056169.

(9) Guimarães, L.; Enyashin, A. N.; Frenzel, J.; Heine, T.; Duarte, H. A.; Seifert, G. Imogolite Nanotubes: Stability, Electronic, and Mechanical Properties. *ACS Nano* **2007**, *1* (4), 362–368. https://doi.org/10.1021/nn700184k.

(10) Demichelis, R.; Noël, Y.; D'Arco, P.; Maschio, L.; Orlando, R.; Dovesi, R. Structure and Energetics of Imogolite: A Quantum Mechanical Ab Initio Study with B3LYP Hybrid Functional. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (46), 10417–10425. https://doi.org/10.1039/C0JM00771D.

(11) Poli, E.; Elliott, J. D.; Hine, N. D. M.; Mostofi, A. A.; Teobaldi, G. Large-Scale Density Functional Theory Simulation of Inorganic Nanotubes: A Case Study on Imogolite Nanotubes. *Mater. Res. Innov.* **2015**, *19* (sup4), S272–S282. https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001560.

(12) Skylaris, C.-K.; Haynes, P. D. Achieving Plane Wave Accuracy in Linear-Scaling Density Functional Theory Applied to Periodic Systems: A Case Study on Crystalline Silicon. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127* (16), 164712. https://doi.org/10.1063/1.2796168.

(13) Alvarez-Ramírez, F. First Principles Studies of Fe-Containing Aluminosilicate and Aluminogermanate Nanotubes. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5* (12), 3224–3231. https://doi.org/10.1021/ct9004992.

(14) Poli, E.; Elliott, J. D.; Ratcliff, L. E.; Andrinopoulos, L.; Dziedzic, J.; Hine, N. D. M.; Mostofi, A. A.; Skylaris, C.-K.; Haynes, P. D.; Teobaldi, G. The Potential of Imogolite Nanotubes as (Co-)Photocatalysts: A Linear-Scaling Density Functional Theory Study. *J. Phys. Condens. Matter Inst. Phys. J.* **2016**, *28* (7), 074003. https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/7/074003.

(15) Poli, E.; Elliott, J. D.; Chai, Z.; Teobaldi, G. Termination Effects in Aluminosilicate and Aluminogermanate Imogolite Nanotubes: A Density Functional Theory Study. *Crystals* **2020**, *10* (11), 1051. https://doi.org/10.3390/cryst10111051.

(16) Henmi, T.; Yoshinaga, N. Alteration of Imogolite by Dry Grinding. *Clay Miner.* **1981**, *16* (2), 139–149. https://doi.org/10.1180/claymin.1981.016.2.02.

(17) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Synthesis of TiO2 Nanoparticles on Plasma-Treated Carbon Nanotubes and Its Application in Photoanodes of Dye-Sensitized Solar Cells Molecular Photovoltaics. *Acc Chem Res* **2000**, *33*, 269–277.

(18) Greczynski, G.; Hultman, L. X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Towards Reliable Binding Energy Referencing. *Prog. Mater. Sci.* **2020**, *107*, 100591. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100591.

(19) Amara, M. S.; Paineau, E.; Rouzière, S.; Guiose, B.; Krapf, M.-E. M.; Taché, O.; Launois, P.; Thill, A. Hybrid, Tunable-Diameter, Metal Oxide Nanotubes for Trapping of Organic Molecules. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (5), 1488–1494. https://doi.org/10.1021/cm503428q.

(20) Tanuma, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R. Calculations of Electorn Inelastic Mean Free Paths. II. Data for 27 Elements over the 50–2000 EV Range. *Surf. Interface Anal.* **1991**, *17* (13), 911–926. https://doi.org/10.1002/sia.740171304.

(21) Powell, C. J. The Energy Dependence of Electron Attenuation Lengths. *Surf. Interface Anal.* **1985**, *7* (6), 256–262. https://doi.org/10.1002/sia.740070603.

(22) Signorell, R. Electron Scattering in Liquid Water and Amorphous Ice: A Striking Resemblance. *Phys. Rev. Lett.* **2020**, *124* (20), 205501. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.205501.

(23) Penelope-2006: A Code System for Monte Carlo Simulation of Electron and Photon Transport - Workshop Proceedings, Barcelona Spain, 4-7 July 2006. 293.

(24) Benkoula, S.; Sublemontier, O.; Patanen, M.; Nicolas, C.; Sirotti, F.; Naitabdi, A.; Gaie-Levrel, F.; Antonsson, E.; Aureau, D.; Ouf, F.-X.; Wada, S.-I.; Etcheberry, A.; Ueda, K.; Miron, C. Water Adsorption on TiO 2 Surfaces Probed by Soft X-Ray Spectroscopies: Bulk Materials vs. Isolated Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 15088. https://doi.org/10.1038/srep15088.

(25) Greiner, M. T.; Lu, Z.-H. Thin-Film Metal Oxides in Organic Semiconductor Devices: Their Electronic Structures, Work Functions and Interfaces. *NPG Asia Mater.* **2013**, *5* (7), e55–e55. https://doi.org/10.1038/am.2013.29.

(26) Liu, W.; Zheng, W. T.; Jiang, Q. First-Principles Study of the Surface Energy and Work Function of III-V Semiconductor Compounds. *Phys. Rev. B* **2007**, *75* (23), 235322. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.235322.

(27) Ouf, F.-X.; Parent, P.; Laffon, C.; Marhaba, I.; Ferry, D.; Marcillaud, B.; Antonsson, E.; Benkoula, S.; Liu, X.-J.; Nicolas, C.; Robert, E.; Patanen, M.; Barreda, F.-A.; Sublemontier, O.; Coppalle, A.; Yon, J.; Miserque, F.; Mostefaoui, T.; Regier, T. Z.; Mitchell, J.-B. A.; Miron, C. First In-Flight Synchrotron X-Ray Absorption and Photoemission Study of Carbon Soot Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 36495. https://doi.org/10.1038/srep36495.

(28) Bruening, M.; Moons, E.; Cahen, D.; Shanzer, A. Controlling the Work Function of CdSe by Chemisorption of Benzoic Acid Derivatives and Chemical Etching. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (20), 8368–8373. https://doi.org/10.1021/j100020a073.

(29) Bruner, E. L.; Koch, N.; Span, A. R.; Bernasek, S. L.; Kahn, A.; Schwartz, J. Controlling the Work Function of Indium Tin Oxide: Differentiating Dipolar from Local Surface Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (13), 3192–3193. https://doi.org/10.1021/ja012316s.

(30) Gärtner, M.; Sauter, E.; Nascimbeni, G.; Wiesner, A.; Kind, M.; Werner, P.; Schuch, C.; Abu-Husein, T.; Asyuda, A.; Bats, J. W.; Bolte, M.; Zojer, E.; Terfort, A.; Zharnikov, M. Self-Assembled Monolayers with Distributed Dipole Moments Originating from Bipyrimidine Units. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (1), 504–519. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08835.

(31) Lin, H.; Ye, H.; Li, X.; Cao, J.; Chen, S. Facile Anion-Exchange Synthesis of BiOI/BiOBr Composite with Enhanced Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (7, Part A), 9743–9750. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.060.

(32) Li, B.; Zhang, Y.; Duanmu, F.; Shen, Y.; Shen, Z.; Zhong, S. Eosin Y Sensitized BiPO4 Nanorods for Bi-Functionally Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalysis. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, *18* (6), 1408–1418. https://doi.org/10.1039/C8PP00387D.

(33) Kim, C. H.; Bae, C. D.; Ryu, K. H.; Lee, B. K.; Shin, H. J. Local Work Function Measurements on Various Inorganic Materials Using Kelvin Probe Force Spectroscopy. *Solid State Phenom.* **2007**, *124–126*, 607–610. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.124-126.607.

(34) Shiraishi, M.; Ata, M. Work Function of Carbon Nanotubes. *Carbon* **2001**, *39* (12), 1913–1917. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00322-5.

(35) Hansen, W. N.; Hansen, G. J. Standard Reference Surfaces for Work Function Measurements in Air. *Surf. Sci.* **2001**, *481* (1), 172–184. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01036-6.

(36) Bursill, L. A.; Peng, J. L.; Bourgeois, L. N. Imogolite: An Aluminosilicate Nanotube Material. *Philos. Mag. A* **2000**, *80* (1), 105–117. https://doi.org/10.1080/01418610008212043.

(37) Mukherjee, S.; Bartlow, V. M.; Nair, S. Phenomenology of the Growth of Single-Walled Aluminosilicate and Aluminogermanate Nanotubes of Precise Dimensions. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (20), 4900–4909. https://doi.org/10.1021/cm0505852.

(38) Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M. Synthesis of Imogolite: A Tubular Aluminium Silicate Polymer. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, *0* (13), 462–463. https://doi.org/10.1039/C39770000462.

(39) Allen, F. G.; Gobeli, G. W. Work Function, Photoelectric Threshold, and Surface States of Atomically Clean Silicon. *Phys. Rev.* **1962**, *127* (1), 150–158. https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.150.

(40) Lang, N. D.; Kohn, W. Theory of Metal Surfaces: Work Function. *Phys. Rev. B* **1971**, *3* (4), 1215–1223. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.1215.

(41) Hölzl, J.; Schulte, F. K. Work Function of Metals. In *Solid Surface Physics*; Hölzl, J., Schulte, F. K., Wagner, H., Eds.; Springer Tracts in Modern Physics; Springer: Berlin, Heidelberg, 1979; pp 1–150. https://doi.org/10.1007/BFb0048919.

(42) Bottero, I.; Bonelli, B.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A.; Zhou, W.; Tagliabue, M.; Armandi, M.; Garrone, E. Synthesis and Characterization of Hybrid Organic/Inorganic Nanotubes of the Imogolite Type and Their Behaviour towards Methane Adsorption. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *13* (2), 744–750. https://doi.org/10.1039/C0CP00438C.

(43) Liao, Y.; Picot, P.; Lainé, M.; Brubach, J.-B.; Roy, P.; Thill, A.; Caër, S. L. Tuning the Properties of Confined Water in Standard and Hybrid Nanotubes: An Infrared Spectroscopic Study. *Nano Res.* **2018**, 1–15. https://doi.org/10.1007/s12274-018-2060-6.

(44) Winter, B. Liquid Microjet for Photoelectron Spectroscopy. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **2009**, *601* (1), 139–150. https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.108.

(45) Ren, X.; Amami, S.; Hossen, K.; Ali, E.; Ning, C.; Colgan, J.; Madison, D.; Dorn, A. Electron-Impact Ionization of ${\mathrm{H}}_{2}\mathrm{O}$ at Low Projectile Energy: Internormalized Triple-Differential Cross Sections in Three-Dimensional Kinematics. *Phys. Rev. A* **2017**, *95* (2), 022701. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.95.022701.

(46) Banna, M. S.; McQuaide, B. H.; Malutzki, R.; Schmidt, V. The Photoelectron Spectrum of Water in the 30 to 140 EV Photon Energy Range. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84* (9), 4739–4744. https://doi.org/10.1063/1.450008.

(47) Preissler, N.; Buchner, F.; Schultz, T.; Lübcke, A. Electrokinetic Charging and Evidence for Charge Evaporation in Liquid Microjets of Aqueous Salt Solution. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (8), 2422–2428. https://doi.org/10.1021/jp304773n.

(48) Perry, C. F.; Zhang, P.; Nunes, F. B.; Jordan, I.; von Conta, A.; Wörner, H. J. Ionization Energy of Liquid Water Revisited. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11* (5), 1789–1794. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b03391.

(49) Bai, Y.; He, H.-M.; Li, Y.; Li, Z.-R.; Zhou, Z.-J.; Wang, J.-J.; Wu, D.; Chen, W.; Gu, F.-L.; Sumpter, B. G.; Huang, J. Electric Field Effects on the Intermolecular Interactions in Water Whiskers: Insight from Structures, Energetics, and Properties. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (10), 2083–2090. https://doi.org/10.1021/jp511460c.

(50) Lu, X.; Leung, D. Y. C.; Wang, H.; Leung, M. K. H.; Xuan, J. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid. *ChemElectroChem* **2014**, *1* (5), 836–849. https://doi.org/10.1002/celc.201300206.

(51) Rice, C.; Ha, S.; Masel, R. I.; Waszczuk, P.; Wieckowski, A.; Barnard, T. Direct Formic Acid Fuel Cells. *J. Power Sources* **2002**, *111* (1), 83–89. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00271-9.

(52) Fegade, U.; Jethave, G. Conversion of Carbon Dioxide into Formic Acid. In *Conversion of Carbon Dioxide into Hydrocarbons Vol. 2 Technology*; Inamuddin, Asiri, A. M., Lichtfouse, E., Eds.; Environmental Chemistry for a Sustainable World; Springer International Publishing: Cham, 2020; pp 91–110. https://doi.org/10.1007/978-3-030-28638-5_4.

(53) Boddien, A.; Mellmann, D.; Gärtner, F.; Jackstell, R.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Laurenczy, G.; Ludwig, R.; Beller, M. Efficient Dehydrogenation of Formic Acid Using an Iron Catalyst. *Science* **2011**, *333* (6050), 1733–1736. https://doi.org/10.1126/science.1206613.

(54) Matsumoto, Y. Energy Positions of Oxide Semiconductors and Photocatalysis with Iron Complex Oxides. *J. Solid State Chem.* **1996**, *126* (2), 227–234. https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0333.

(55) Botta, S. G.; Navío, J. A.; Hidalgo, M. C.; Restrepo, G. M.; Litter, M. I. Photocatalytic Properties of ZrO2 and Fe/ZrO2 Semiconductors Prepared by a Sol–Gel Technique. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **1999**, *129* (1), 89–99. https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00150-1.

(56) Alvarez, M.; López, T.; Odriozola, J. A.; Centeno, M. A.; Domínguez, M. I.; Montes, M.; Quintana, P.; Aguilar, D. H.; González, R. D. 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) Photodegradation Using an Mn+/ZrO2 Photocatalyst: XPS, UV–Vis, XRD Characterization. *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *73* (1), 34–41. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.12.010.

(57) Kohno, Y.; Tanaka, T.; Funabiki, T.; Yoshida, S. Identification and Reactivity of a Surface Intermediate in the Photoreduction of CO 2 with H 2 over ZrO 2. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94* (13), 1875–1880. https://doi.org/10.1039/A801055B.

(58) Kohno, Y.; tanaka, T.; Funabiki, T.; Yoshida, S. Photoreduction of Carbon Dioxide with Methane over ZrO2. *Chem. Lett.* **1997**, *26* (10), 993–994. https://doi.org/10.1246/cl.1997.993.

(59) Kohno, Y.; Tanaka, T.; Funabiki, T.; Yoshida, S. Photoreduction of Carbon Dioxide with Hydrogen over ZrO 2. *Chem. Commun.* **1997**, No. 9, 841–842.

(60) Gustafsson, J. P. The Surface Chemistry of Imogolite. *Clays Clay Miner.* **2001**, *49* (1), 73–80. https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490106.

(61) Picot, P.; Gobeaux, F.; Coradin, T.; Thill, A. Dual Internal Functionalization of Imogolite Nanotubes as Evidenced by Optical Properties of Nile Red. *Appl. Clay Sci.* **2019**, *178*, 105133. https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105133.

(62) Wada, K.; Yoshinaga, N.; Yotsumoto, H.; Ibe, K.; Aida, S. High Resolution Electron Micrographs of Imogolite. *Clay Miner.* **1970**, *8* (4), 487–489. https://doi.org/10.1180/claymin.1970.008.4.11.

(63) Liao, Y.; Picot, P.; Lainé, M.; Brubach, J.-B.; Roy, P.; Thill, A.; Le Caër, S. Tuning the Properties of Confined Water in Standard and Hybrid Nanotubes: An Infrared Spectroscopic Study. *Nano Res.* **2018**, *11* (9), 4759–4773. https://doi.org/10.1007/s12274-018-2060-6.

(64) *Nanosized Tubular Clay Minerals: Halloysite and Imogolite*; Elsevier, 2016.

(65) Kubala-Kukuś, A.; Szczepanik, B.; Stabrawa, I.; Banaś, D.; Szary, K.; Pajek, M.; Rogala, P.; Wójtowicz, K.; Słomkiewicz, P. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Chemically Modified Halloysite. *Radiat. Phys. Chem.* **2020**, *175*, 108149. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.02.008.

(66) Kloprogge, J. T.; Wood, B. J. Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Clay Sci.* **2018**, *22* (4), 85–94. https://doi.org/10.11362/jcssjclayscience.22.4_85.

(67) Wagner, C. D.; Passoja, D. E.; Hillery, H. F.; Kinisky, T. G.; Six, H. A.; Jansen, W. T.; Taylor, J. A. Auger and Photoelectron Line Energy Relationships in Aluminum–Oxygen and Silicon–Oxygen Compounds. *J. Vac. Sci. Technol.* **1982**, *21* (4), 933–944. https://doi.org/10.1116/1.571870.

(68) Gross, Th.; Ramm, M.; Sonntag, H.; Unger, W.; Weijers, H. M.; Adem, E. H. An XPS Analysis of Different SiO2 Modifications Employing a C 1s as Well as an Au 4f7/2 Static Charge Reference. *Surf. Interface Anal.* **1992**, *18* (1), 59–64. https://doi.org/10.1002/sia.740180110.

(69) Alfonsetti, R.; De Simone, G.; Lozzi, L.; Passacantando, M.; Picozzi, P.; Santucci, S. SiOx Surface Stoichiometry by XPS: A Comparison of Various Methods. *Surf. Interface Anal.* **1994**, *22* (1–12), 89–92. https://doi.org/10.1002/sia.740220122.

(70) Roualdes, S.; Berjoan, R.; Durand, J. 29Si NMR and Si2p XPS Correlation in Polysiloxane Membranes Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Sep. Purif. Technol.* **2001**, *25* (1), 391–397. https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00067-3.

(71) Kusunoki, I.; Igari, Y. XPS Study of a SiC Film Produced on Si(100) by Reaction with a C2H2 Beam. *Appl. Surf. Sci.* **1992**, *59* (2), 95–104. https://doi.org/10.1016/0169-4332(92)90293-7.

(72) Ma, Y. L.; Karube, J. Imogolite Flocculation under Alkaline Conditions. *Soil Sci. Plant Nutr.* **2013**, *59* (2), 125–129. https://doi.org/10.1080/00380768.2012.757706.

Chapitre 4
Radiolyse de l'eau confinée dans les imogolites

L'existence d'un champ électrique à travers la paroi et la caractérisation de celui-ci est discuté dans le Chapitre 3. Ce champ électrique permet la séparation des électrons et des trous, une des conditions nécessaires pour un photocatalyseur. Dans ce chapitre, la radiolyse est utilisée comme moyen de générer et d'étudier des charges dans les imogolites. Leur comportement sous irradiation est étudié en fonction de leur teneur en eau. Des mécanismes de réaction seront proposés, suite à des études résolues en temps et à des mesures de gaz produits sous irradiation.

Nous présenterons la radiolyse de l'eau liquide dans la première partie de ce chapitre. L'adsorption d'eau dans les imogolites sera décrite. Après avoir détaillé la méthode de détermination de la dose déposée dans l'échantillon par les accélérateurs linéaires d'électrons des plateformes ELYSE et ALIENOR, les défauts produits sous irradiation seront décrits. Ils ont été identifiés par résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide. Nous aborderons par la suite les méthodes de quantification des gaz produits par radiolyse. La production d'électrons solvatés aux temps très courts a été suivie par radiolyse pulsée picoseconde (plateforme ELYSE de l'Institut de Chimie Physique). Tous ces résultats nous permettent de proposer des mécanismes de réaction décrivant le comportement de ces matériaux sous irradiation.

4.1. INTERACTION RAYONNEMENT/MATIERE 186

4.1.1. RADIOLYSE DE L'EAU EN MILIEU HOMOGENE 186

4.1.2. RADIOLYSE DE L'EAU DANS LES MILIEUX POREUX 188

4.2. L'EAU DANS LES IMOGOLITES 192

4.2.1. ORGANISATION DES NANOTUBES ET POROSITE 192

4.2.2. EAU ET IMOGOLITES DANS LE CAS DE FILMS FINS 195

4.2.3. EAU ET IMOGOLITES DANS LE CAS DE POUDRES 199

4.3. DOSIMETRIE 203

4.3.1. DOSIMETRIE UTILISANT LE SUIVI DE L'ELECTRON SOLVATE 203

4.3.2. DOSIMETRIE DE FRICKE 204

4.4. ETUDE DES DEFAUTS CAUSES PAR L'IRRADIATION PAR RMN DU SOLIDE 206

4.4.1. DEFAUTS CAUSES PAR IRRADIATION DANS IMO-OH 206

4.4.1.1. CARACTERISATION D'IMO-OH AVANT IRRADIATION 206

4.4.1.2. COMPARAISON STRUCTURALE D'IMO-OH AVANT ET APRES IRRADIATION 207

4.4.2. DEFAUTS CAUSES PAR L'IRRADIATION DANS IMO-CH_3 209

4.4.2.1. CARACTERISATION D'IMO-CH_3 AVANT IRRADIATION 209

4.4.2.2. COMPARAISON STRUCTURALE D'IMO-CH_3 AVANT ET APRES IRRADIATION 209

4.5. RADIOLYSE PULSEE POUR ETUDIER LES ESPECES AUX TEMPS COURTS 212

4.5.1. IDENTIFICATION DE L'ESPECE FORMEE PAR RADIOLYSE 212

4.5.2. SUIVI CINETIQUE DE L'ESPECE FORMEE PAR RADIOLYSE 214

4.6. QUANTIFICATION DES GAZ PRODUITS PAR RADIOLYSE 216

4.6.1. METHODE DE CALCUL DES RENDEMENTS RADIOLYTIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE 216

4.6.2. RENDEMENT RADIOLYTIQUE DU DIHYDROGENE EN FONCTION DE L'HUMIDITE RELATIVE 217

4.6.3. RENDEMENT RADIOLYTIQUE DE PRODUCTION DU METHANE EN FONCTION DE L'HUMIDITE RELATIVE 221

4.6.4. RENDEMENT RADIOLYTIQUE DES GAZ CARBONES HORS METHANE 222

4.7. MECANISMES REACTIONNELS LORS DE L'IRRADIATION DES IMOGOLITES 224

4.7.1. DETERMINATION DU RENDEMENT RADIOLYTIQUE DE L'ELECTRON SOLVATE 224

4.7.2. MECANISMES DE RADIOLYSE SUR LA SURFACE EXTERNE DES IMOGOLITES 226

4.7.2.1. MECANISMES DE RADIOLYSE SUR LA SURFACE EXTERNE D'IMO-OH..... 226

4.7.2.2. MECANISMES DE RADIOLYSE SUR LA SURFACE EXTERNE D'IMO-CH_3..... 228

4.7.3. MECANISMES DE RADIOLYSE SUR LA SURFACE INTERNE DES IMOGOLITES 228

4.7.3.1. MECANISMES DE RADIOLYSE SUR LA SURFACE INTERNE D'IMO-OH 228

4.7.3.2. MECANISMES DE RADIOLYSE SUR LA SURFACE INTERNE D'IMO-CH_3 229

4.7.4. DIFFUSION DES PRODUITS DE LA RADIOLYSE ET HUMIDITE RELATIVE.....231

4.7.5. DISCUSSION DES MECANISMES DE RADIOLYSE DANS LES IMOGOLITES 231

4.8. CONCLUSION 234

4.9. BIBLIOGRAPHIE.....235

4.1. Interaction rayonnement/matière

La chimie sous rayonnement correspond aux phénomènes où des photons ou des particules de haute énergie interagissent avec la matière (M), ce qui conduit *in fine* à l'éjection d'un électron (4.R1) avec la production concomitante d'un radical cation.[1] La matière est également excitée au cours de ce processus. Lorsqu'il est formé dans un liquide, l'électron peut ensuite se solvater. Les rayonnements ionisants sont absorbés de manière non sélective par la matière.

$$M \rightarrow M^{\bullet +} + e^{-}, M^{*} \qquad (4.R1)$$

La *dose absorbée* est exprimée en Gray (Gy). Elle correspond à l'énergie déposée dans la matière par unité de masse (1 Gy = 1 $J.kg^{-1}$). Le *rendement radiolytique*, noté *G(X)*, représente la quantité d'espèces *(X)* formées ou détruites par unité d'énergie déposée dans la matière. Il s'exprime en $mol.J^{-1}$.

Dans ce chapitre, nous utilisons la radiolyse comme outil pour produire des porteurs de charges dans les imogolites afin d'étudier leur devenir.[2] Les mesures sur la plateforme ELYSE permettent de comprendre les premiers instants de l'interaction rayonnement/matière en suivant l'électron solvaté par spectroscopie d'absorption transitoire.[3] Des gaz sont également produits par radiolyse. Ils sont mesurés après irradiation. Leur identification et quantification permettent de proposer des mécanismes de réaction induits par la radiolyse. Ces gaz sont analysés par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse après irradiation à l'aide de l'accélérateur linéaire d'électrons ALIENOR.

Dans ce qui suit, nous commencerons par présenter la radiolyse de l'eau liquide puis la radiolyse de l'eau dans un milieu hétérogène, tel qu'un matériau poreux.

4.1.1. Radiolyse de l'eau en milieu homogène

Le système le plus étudié sous rayonnement ionisant est l'eau. De manière générale, les processus ont lieu selon plusieurs phases et sur différentes échelles de temps et d'espace. Celles-ci sont illustrées dans le cas de l'eau liquide désaérée (Figure 4.1) :

La phase hétérogène est caractérisée par une concentration importante en espèces générées près du passage du rayonnement mais avec des concentrations nulles partout ailleurs. Cette phase se décompose en plusieurs étapes, à savoir les étapes physique, physico-chimique et de chimie hétérogène.[4,5]

L'étape physique a lieu pendant quelques femtosecondes après le passage du rayonnement. Durant cette étape, l'eau est excitée et ionisée (réaction (4.R1)).

Durant *l'étape physico-chimique* (entre la femtoseconde et la picoseconde après le passage du rayonnement), l'eau excitée se désexcite selon les chemins 1 et 2 (Figure 4.1) et forme notamment du dihydrogène. Le radical cation H_2O^+ réagit avec une molécule d'eau pour former l'ion H_3O^+ et le radical $HO^\bullet$ (chemin 3). Il peut aussi réagir successivement avec deux molécules d'eau pour produire, entre autres, du dihydrogène selon le processus décrit par le chemin 4. L'électron formé lors de l'étape physique est solvaté en quelques centaines de femtosecondes (chemin 5).[6] L'ion H_2O^+ peut aussi se recombiner avec un électron formé au moment de l'étape physique pour former une molécule d'eau excitée (chemin 6). C'est la recombinaison géminée. La probabilité de ce phénomène est faible dans l'eau, à cause de sa constante diélectrique élevée.

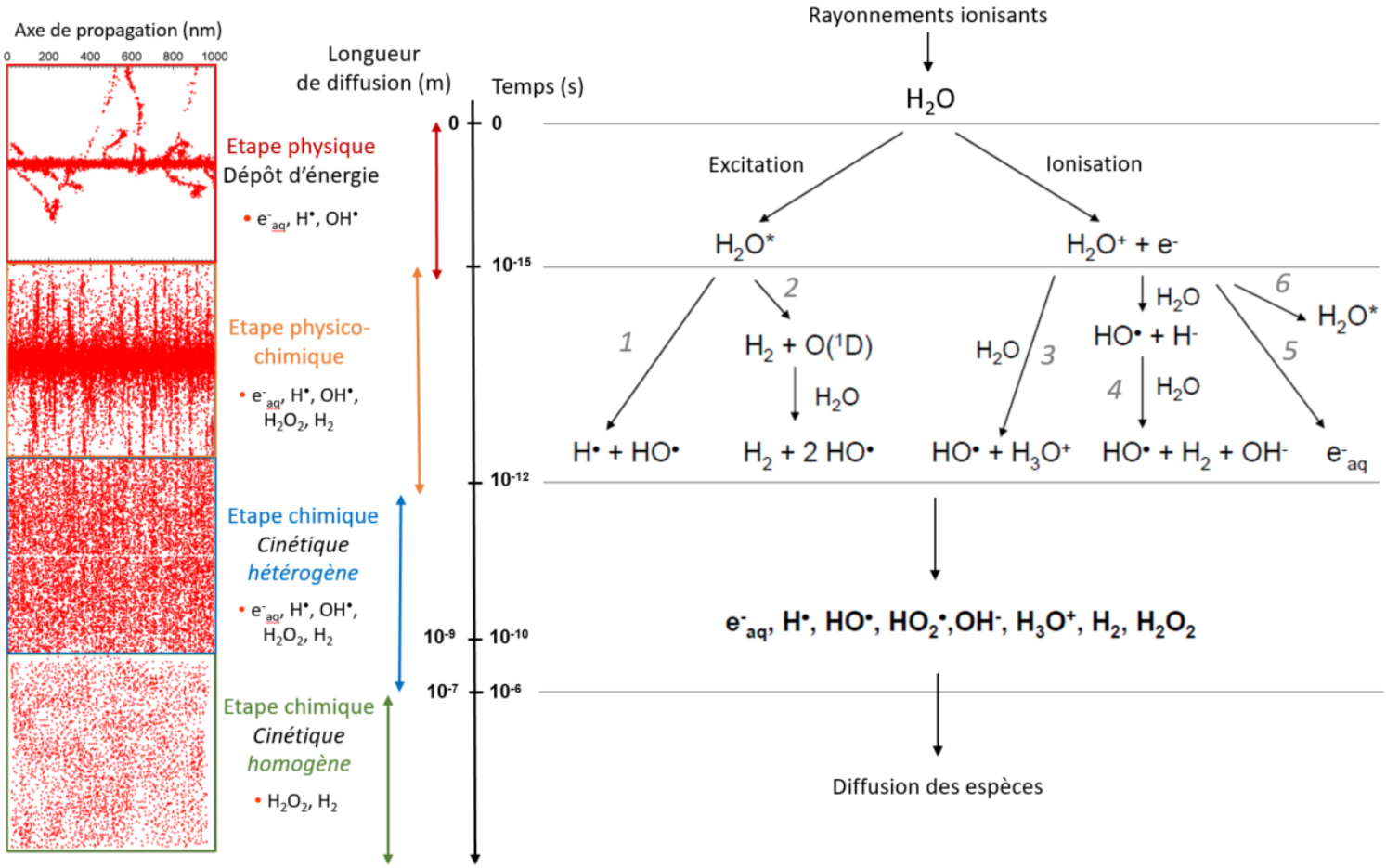

Figure 4.1. A gauche sont présentées des simulations de type Monte Carlo effectuées par Gérard Baldacchino. A droite sont résumés les mécanismes réactionnels de la radiolyse de l'eau liquide désaérée. Schéma adapté extrait de l'article de Le Caër (2011).[2]

Entre la picoseconde et la microseconde, intervient l'étape de *chimie hétérogène* pendant laquelle les espèces formées précédemment réagissent entre elles.

Enfin la phase de *chimie homogène* a lieu une microseconde après le passage du rayonnement ionisant. Les espèces générées ont diffusé et se répartissent de manière homogène dans la solution. Elles réagissent encore avec des solutés, s'ils sont présents en solution.

Le bilan final de la radiolyse de l'eau peut se résumer par la réaction (4.R2). Des espèces radicalaires et moléculaires sont formées. La proportion des espèces produites dépend du transfert d'énergie linéaire. Ce paramètre représente la perte d'énergie par unité de distance parcourue par la particule énergétique.[1] Les espèces radicalaires ont une durée de vie courte, de l'ordre de la microseconde ou moins. C'est pourquoi, pour l'étude de la radiolyse des imogolites aux temps longs, les espèces moléculaires sont analysées. Nous quantifierons en particulier le dihydrogène, car c'est un produit stable et aisément mesurable par chromatographie en phase gazeuse ou par spectrométrie de masse. Aux temps courts, jusqu'à dix nanosecondes, nous étudierons l'électrons solvaté e^-_{aq}. Son coefficient d'extinction molaire est important dans le domaine visible (19687 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ dans l'eau à 715 nm)[7], ce qui rend sa mesure par absorption transitoire aisée.[8,9]

$$H_2O \xrightarrow{\textit{Rayonnements ionisants}} e^-_{aq},\ H^{\cdot},\ HO^{\cdot},\ H_2,\ H_2O_2,\ H_3O^+ \qquad (4.R2)$$

La radiolyse de l'eau liquide, milieu homogène, donne lieu à l'apparition de nombreux chemins de réactions. Lorsque l'eau est confinée dans un milieu hétérogène, d'autres phénomènes doivent être pris en compte.

4.1.2. Radiolyse de l'eau dans les milieux poreux

La première étape pour comprendre les mécanismes de radiolyse dans l'imogolite hydratée est de distinguer la radiolyse de l'eau directe et la radiolyse du matériau irradié. En effet, un rayonnement ionisant dépose de l'énergie indistinctement dans les différentes phases constituant un échantillon. La fraction de l'énergie totale absorbée par chaque partie composant le matériau hétérogène est proportionnelle à la fraction massique des composants pondérée par la moyenne du pouvoir d'arrêt des composantes pour les particules ionisantes considérées.[10] Un moyen d'estimer cette dernière contribution est de la considérer comme étant proportionnelle au rapport du nombre atomique (Z) et du nombre de masse (A) du composant considéré.[10] Pour l'eau, ce rapport est égal à 0,56 avec Z_{eau} = 10 et A_{eau} = 18. Dans le cas des deux imogolites, ce rapport est égal à 0,51 avec $Z_{IMO\text{-}OH}$ = $Z_{IMO\text{-}CH3}$ = 100, $A_{IMO\text{-}OH}$ = 198 et $A_{IMO\text{-}CH3}$ = 196. Ces rapports pour l'eau et les imogolites sont considérés comme égaux, à 10 % près. Cela signifie que l'énergie absorbée par le matériau et par l'eau est proportionnelle à la fraction massique de matériau et d'eau, respectivement. Lorsque l'énergie est absorbée par l'eau, il s'agit de radiolyse directe de l'eau.

L'énergie déposée dans les imogolites peut être transférée totalement ou partiellement vers l'eau environnante pour mener à la radiolyse indirecte de l'eau. Ce transfert d'énergie peut être exprimé par un coefficient de transfert *t.* Nous prenons ici l'exemple du rendement radiolytique de production du dihydrogène car cette espèce est utilisée comme sonde de la réactivité induite par les rayonnements ionisants dans les imogolites au cours de ce travail.[3,11–13] La composante de ce rendement radiolytique provenant de la radiolyse de l'eau indirecte $G(H_2)_{eau\ indirecte}$ est décrite par l'équation (4.1). Le rendement radiolytique du dihydrogène provenant de la radiolyse de l'eau $G(H_2)_{eau\ totale}$ correspond à la somme des contributions des radiolyses directe et indirecte de l'eau. Elle est exprimée par l'expression (4.2) où f_{IMO} et f_{eau} sont les fractions massiques en imogolites et en eau, respectivement.

$$G(H_2)_{eau\ indirecte} = t \times f_{IMO} \times G(H_2)_{IMO} = t(1-f_{eau}) \times G(H_2)_{IMO} \quad (4.1)$$

$$G(H_2)_{eau\ totale} = f_{eau} \times G(H_2)_{eau\ directe} + t(1-f_{eau}) \times G(H_2)_{IMO} \quad (4.2)$$

En fonction de la valeur du coefficient de transfert *t*, plusieurs cas peuvent être envisagés. Si le rendement radiolytique du dihydrogène dans l'imogolite en fonction de l'humidité relative (Figure 4.2) :

- suit la droite entre l'origine et le rendement dans l'eau liquide (*t* est égal à 0), alors il n'y a pas de transfert d'énergie entre l'imogolite et l'eau ;
- est égal à celui mesuré dans l'eau liquide, alors ce transfert est total (*t* est alors égal à 1), dans l'hypothèse où le rendement radiolytique de production du dihydrogène dans l'eau comprise dans les imogolites $G(H_2)_{IMO}$ est égal au rendement dans l'eau liquide $G(H_2)_{eau\ directe}$, c'est-à-dire $4{,}7.10^{-8}$ mol.J^{-1} ;
- se situe entre les deux cas précédents, avec *t* compris strictement entre 0 et 1, alors le transfert d'énergie est partiel ;
- est supérieur à celui dans l'eau liquide, alors le transfert d'énergie est total et il existe une exaltation des phénomènes de radiolyse.

Ainsi, une modification du schéma réactionnel et des constantes de vitesses associées aux différentes réactions conduit à une augmentation du rendement radiolytique de production du dihydrogène mesuré par rapport à celui de l'eau. En effet, dans un système nanométrique poreux, l'eau peut interagir avec les surfaces du matériau, ce qui peut influencer ses réactions sous irradiation. De plus, lorsque l'eau est comprise dans les pores du matériau, l'étape de chimie homogène ne peut pas avoir lieu car la taille de pore est de l'ordre de grandeur des distances de diffusion des espèces (Figure 4.3). La taille nanométrique des pores entraîne alors une probabilité plus importante de réactions entre espèces générées par l'irradiation

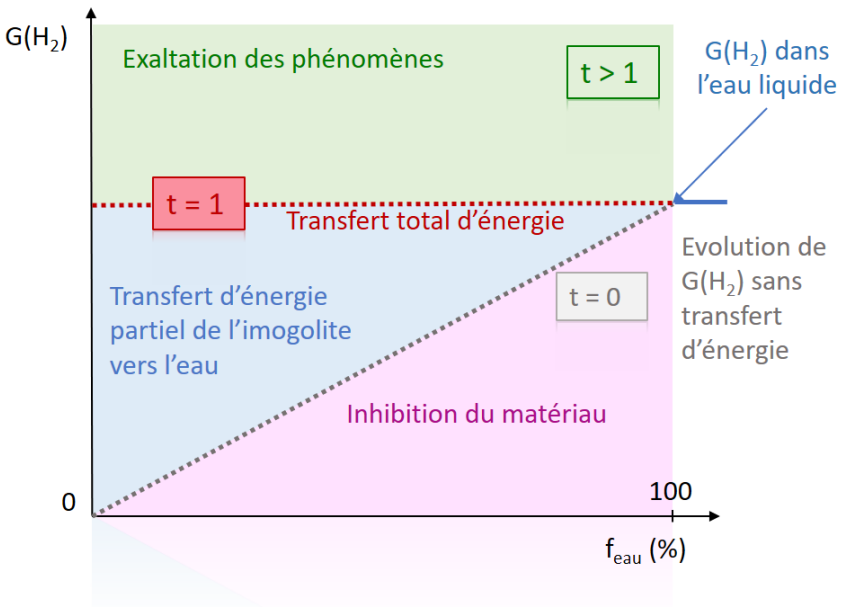

Figure 4.2. Schéma représentant les différents cas de transferts d'énergie de l'imogolite vers l'eau environnante dans le cas du rendement radiolytique de production du dihydrogène.

Les phénomènes additionnels présents dans les milieux poreux sont résumés dans la Figure 4.3 dans les encadrés violets. Ils interviennent à des temps différents après le passage du rayonnement. Ainsi, les transferts d'énergie ont lieu au moment de l'étape physique, après quelques femtosecondes. Les réactions à l'interface entre l'eau et le matériau surviennent durant l'étape physicochimique entre la femtoseconde et la picoseconde après le dépôt d'énergie. Enfin, l'effet de la taille des pores sur la diffusion des espèces arrive au moment de l'étape de chimie hétérogène et modifie le déroulement de l'étape de chimie homogène.

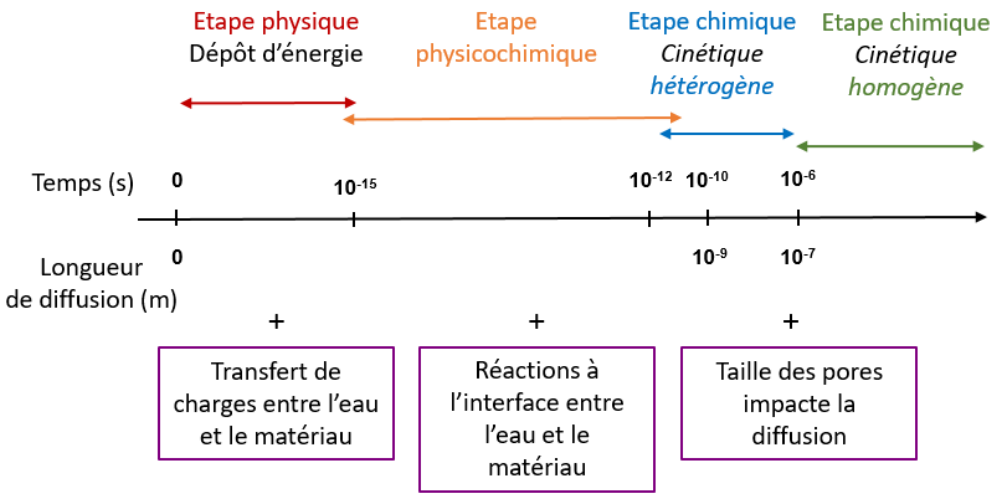

Figure 4.3. Schéma représentant les différentes étapes de la radiolyse dans l'eau liquide et les phénomènes supplémentaires ayant lieu lors de la radiolyse de l'eau dans un milieu confiné (encadrés en violet).

Pour proposer *in fine* des mécanismes de réaction se produisant lors de l'irradiation, il est nécessaire de comprendre l'interaction entre l'eau et l'imogolite. Notons l'irradiation implique la radiolyse de l'eau, mais concerne aussi les groupements de surface dans imogolites. Ainsi, dans le cas d'IMO-OH, les fonctions hydroxyles devraient elles-aussi être radiolysées. Pour IMO-CH_3, la radiolyse des fonctions méthyles est également attendue.

4.2. L'eau dans les imogolites

Dans cette partie, nous commencerons par expliquer l'organisation des nanotubes d'imogolite entre eux et les différentes porosités présentes dans le matériau lorsqu'il est sous différentes formes solides, que ce soit en film ou en poudre. Nous décrirons ensuite l'interaction entre l'eau et les imogolites qui est déjà détaillée dans la littérature dans le cas de films fins.[14,15] Nous présenterons le modèle de quantification de l'eau interne et externe proposé dans Le Caër *et al.*[16] et nous compléterons avec les mesures d'isothermes d'adsorption de l'eau dans les poudres réalisées pour ce travail.

Avant de discuter leur interaction avec l'eau en fonction de l'humidité relative sous forme de films fins ou de poudres, rappelons le comportement des imogolites dispersées dans l'eau. Elles sont chargées positivement à l'extérieur des tubes et forment une dispersion stable en phase aqueuse.[17] IMO-OH est plus chargée qu'IMO-CH_3, ce qui peut être expliquer l'organisation de cette dernière en fagots lorsqu'elle est en suspension dans l'eau.[18–20] IMO-OH forme quant à elle une dispersion de nanotubes isolés. Les imogolites (dans ce cas, des aluminogermanates) sont reportées dans la littérature comme pouvant s'organiser en phase colonnaire hexagonale en solution, même à faibles concentrations.[21]

4.2.1. Organisation des nanotubes et porosité

Au cours du séchage, les tubes peuvent se regrouper de manière ordonnée selon des fagots en phase hexagonale.[22,23] Ce faisant, les nanotubes créent des micropores entre les tubes (pores B sur la Figure 4.4).[22,24] Ils sont plus grands dans le cas d'IMO-CH_3 puisque le diamètre des tubes est plus important. Entre les fagots se trouvent des mésopores (pores C sur la Figure 4.4).[15,24] Notons que les micropores que forment la cavité des tubes présentent un comportement différents dans les deux imogolites. La cavité d'IMO-OH (pores A) est remplie d'eau tandis que celle d'IMO-CH_3 (pores D) est majoritairement vide.

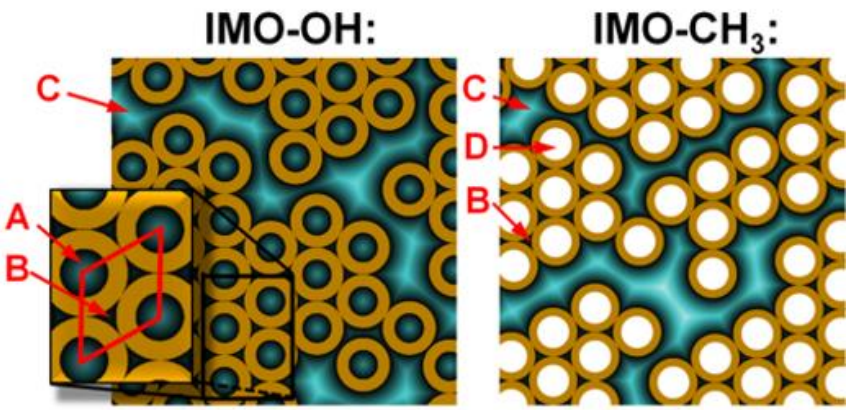

Figure 4.4. Représentation de l'organisation des imogolites à l'échelle nanométrique. L'intérieur des tubes (A pour IMO-OH & D pour IMO-CH_3), les micropores entre les tubes ordonnés (B) et les mésopores entre les fagots (C) définissent des environnements différents de l'eau. La cavité d'IMO-OH (pore A) est remplie d'eau tandis que celle d'IMO-CH_3 (pore D) est vide. Schéma extrait de Liao et al.[15]

En plus de l'assemblage en fagots, le séchage d'IMO-OH et d'IMO-CH_3 entraine la formation d'un réseau de mésopores différents. Une origine possible expliquant ce phénomène repose sur la flexibilité des imogolites. Dans le cas d'IMO-OH, l'eau se trouve à la fois dans la cavité et à l'extérieur du tube. Il n'y aurait donc pas de contribution de la tension interfaciale. La forme cylindrique d'IMO-OH peut alors être déformée. La flexibilité d'IMO-OH entraîne une organisation des tubes lors du séchage comparable à un plat de spaghettis cuits, comme mis en évidence par la comparaison des courbes de diffusion des rayons X aux petits angles entre des poudres et des suspensions. La courbe de diffusion pour la poudre d'IMO-OH présente des oscillations peu creusées par rapport à son analogue en suspension (Figure 4.5). Une forme cylindrique entraine en effet l'apparition d'oscillations sur la courbe de diffusion, comme dans le cas des échantillons mesurés en suspension.

Notons aussi que la courbe de diffusion d'IMO-CH_3 sous forme de poudre présente des oscillations atténuées comparée à son analogue en suspension. L'étape préalable de broyage de la poudre participe ainsi vraisemblablement à la modification de la forme tubulaire des imogolites. Il est possible que la flexibilité d'IMO-OH rende ce matériau plus susceptible qu'IMO-CH_3 à être dégradé lors de cette étape. L'atténuation des oscillations peut aussi être liée à la présence d'impuretés telles que les allophanes, les proto-imogolites ou des hydroxyles d'aluminium. Cependant, dans ce cas, l'atténuation serait aussi visible en suspension.

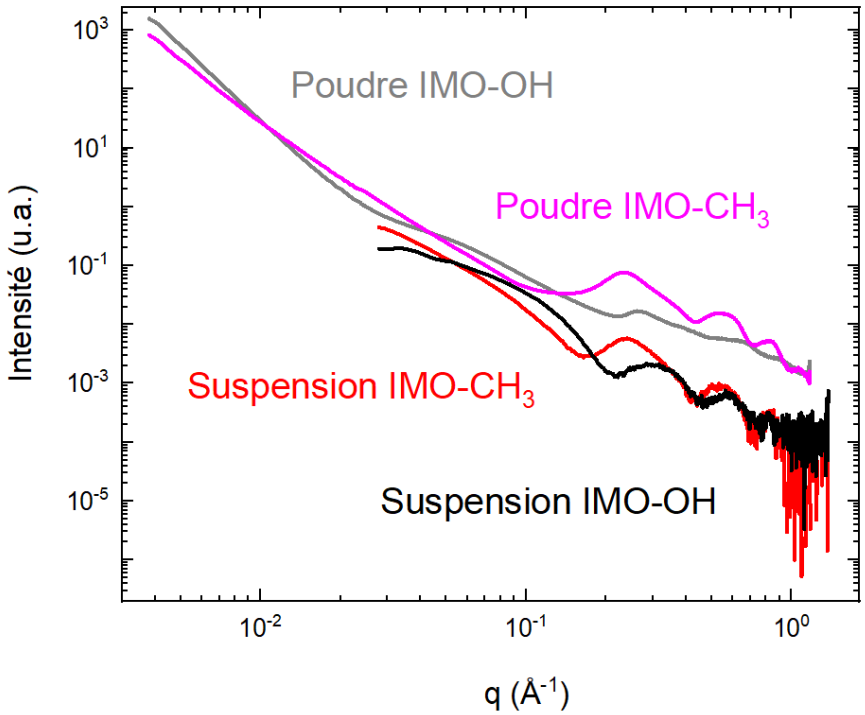

Figure 4.5. Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles de poudres d'IMO-OH (en gris) et d'IMO-CH_3 (en rose) équilibrées à l'atmosphère ambiante et de suspension d'IMO-OH (en noire) et d'IMO-CH_3 (en rouge).

En revanche, la cavité d'IMO-CH_3 n'est pas remplie d'eau. La tension interfaciale de l'eau à l'extérieur du tube s'applique perpendiculairement à la paroi et pourrait entraîner la rigidité du tube. Au séchage, les fagots s'organisent comme un plat de spaghettis crus ou un tas de mikados®.

Notons que les mésopores entre les fagots ont globalement des tailles plus grandes dans IMO-CH_3 que dans IMO-OH. Cette différence est visible sur les images de microscopie électronique à transmission de suspensions d'imogolites séchées (Figure 4.6).

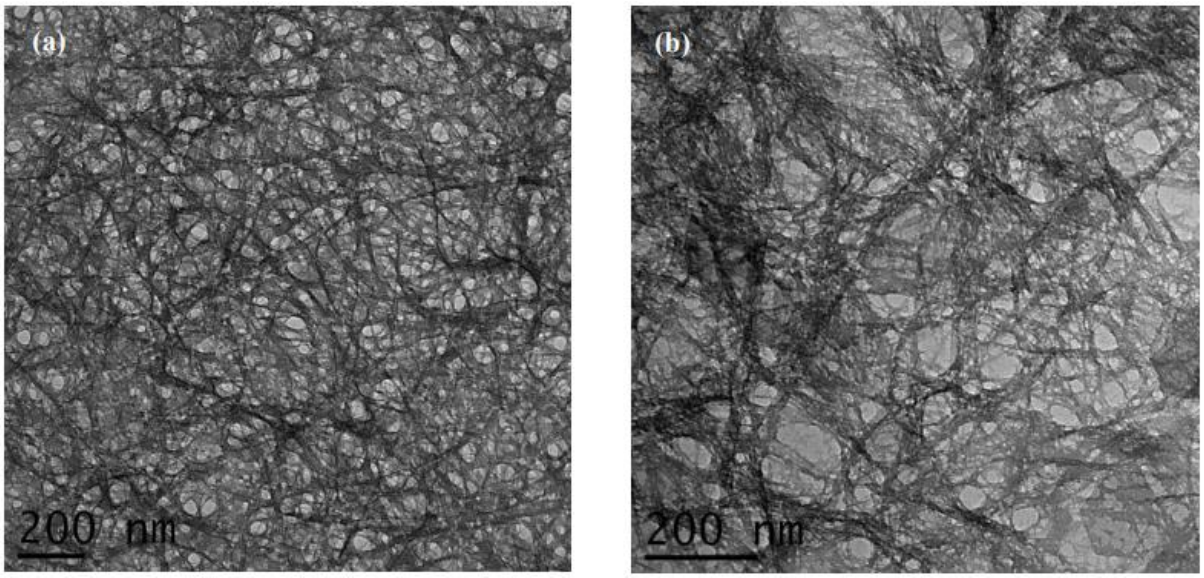

Figure 4.6. Images de microscopie électronique à transmission de suspensions sèches d'IMO-OH (a) et d'IMO-CH_3 (b). Le solvant est épongé par un papier filtre afin de sécher la suspension. Images extraites de Le Caër et al.[16]

Dans Liao *et al.*[14,15], l'interaction entre l'eau et les imogolites (IMO-OH et IMO-CH_3) est décrite grâce à la spectroscopie infrarouge effectuées sur des films fins. Au cours de ce travail, nous avons étudié des poudres et des films épais. Nous décrivons dans les parties ci-dessous comment l'eau se comporte dans les films fins et dans les poudres.[14,15]

4.2.2. Eau et imogolites dans le cas de films fins

Des mesures de thermogravimétrie (ATG) ont permis de déterminer la quantité d'eau dans des films fins d'imogolites saturés en eau (équilibrés à une humidité relative de 97 %, en noir sur la Figure 4.7).[14] Dans ces conditions, les différents pores sont remplis d'eau à l'exception de la cavité des nanotubes d'IMO-CH_3. La dérivée du thermogramme permet d'identifier la gamme de températures de perte de l'eau adsorbée (première région en bleu sur la Figure 4.7). Elle se situe entre 25 °C et 160 °C pour IMO-CH_3. Pour IMO-OH, le processus de désorption de l'eau se termine à plus haute température (210°C) à cause de la diffusion limitée de l'eau dans la cavité hydrophile et de l'interaction entre la première couche d'eau interne et les fonctions hydroxyles. La deuxième région endothermique sur les courbes de dérivée du thermogramme se situe de 215 °C à 500 °C pour IMO-OH et de 160 °C à 500 °C pour IMO-CH_3. Elle correspond à la déshydroxylation et à la dégradation des groupements méthyles dans le cas d'IMO-CH_3. La masse d'eau perdue déterminée par ATG correspond à 26 % et 21 % de la masse totale des échantillons pour IMO-OH et IMO-CH_3, respectivement.

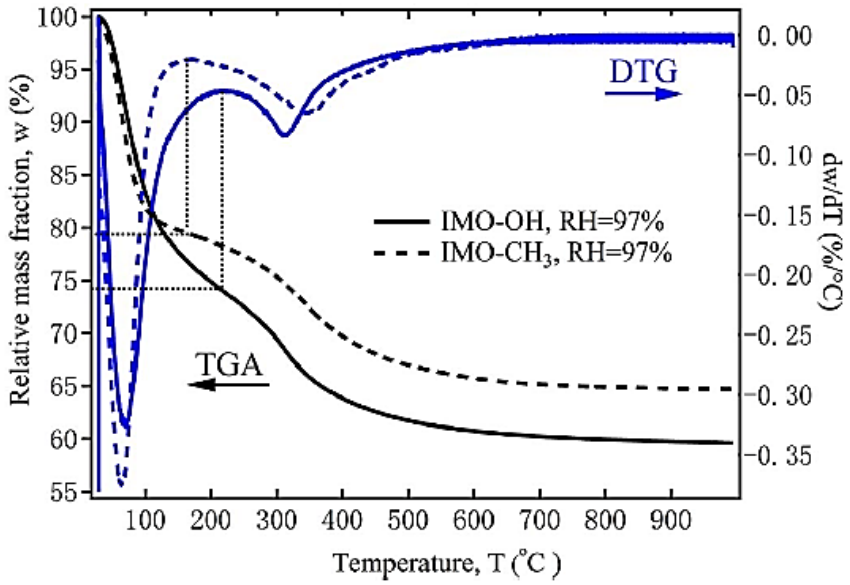

Figure 4.7. Courbes d'ATG (en noir) et de la dérivée de l'ATG (en bleu) pour des films d'IMO-OH (lignes continues) et d'IMO-CH_3 (lignes discontinues) équilibrés à 97 % d'humidité relative. Les lignes pointillées permettent de calculer le pourcentage massique de molécules d'eau dans les échantillons. « Relative mass fraction » est la traduction en anglais de « fraction massique relative ». Le graphe est extrait de Liao et al.[14]

Dans Liao *et al.*, une isotherme d'adsorption-désorption est proposée (Figure 4.8) à partir de l'analyse de l'évolution de l'aire de la bande d'élongation O-H des spectres infrarouge mesurés sur ces films d'imogolites équilibrés à différentes humidités relatives. Ces aires sont ensuite calibrées avec les quantités d'eau mesurées par ATG à différentes humidités relatives. La bande d'élongation O-H est ainsi décomposée en gaussiennes représentant des types d'eau établissant des liaisons hydrogènes plus ou moins fortes (Figure 4.9).[15] Ces mesures ont été réalisées sur des films de faible masse et sur une durée de l'ordre d'une journée. IMO-OH a une plus grande affinité avec l'eau qu'IMO-CH_3, en particulier aux faibles humidités relatives. En effet, à 10 % d'humidité relative, 66 % de la valeur maximale de la fraction d'eau adsorbée est atteinte pour IMO-OH contre 28 % pour IMO-CH_3. Ceci est dû au fait que l'intérieur du tube hydrophile se remplit principalement en premier. Ensuite, les porosités à l'extérieur des tubes se remplissent progressivement, dans les deux systèmes, par taille de pore croissante. Un remplissage séquentiel des différents pores est donc observé. IMO-OH présente une hystérèse entre l'adsorption et la désorption d'eau, contrairement à IMO-CH_3 pour laquelle ce phénomène est bien plus faible. Elle est semblable à une hystérèse de type H2 caractérisée par un réseau de pores complexe et un seuil de percolation situé à la base de la pente de désorption.[25,26]

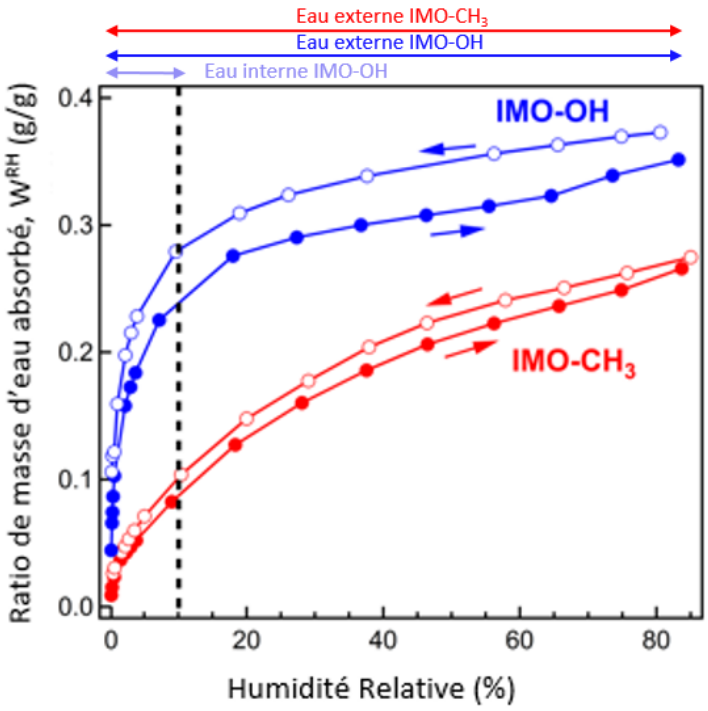

Figure 4.8. Isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau dans les films d'IMO-OH et IMO-CH_3 issues de l'analyse de spectroscopie infrarouge. Isothermes extraites de Liao et al.[15]

A partir de la décomposition de la bande d'élongation en différentes sous-bandes et de leur évolution avec l'humidité relative, le scénario suivant d'adsorption d'eau à l'intérieur des nanotubes d'IMO-OH a pu être proposé. Le remplissage de l'intérieur des nanotubes d'IMO-OH commence par la formation de patchs d'eau sur la surface (Figure 4.9.c). Ces patchs deviennent une monocouche quand la quantité d'eau augmente. Cette étape intervient pour une humidité relative de 3 %. Les molécules d'eau présentes dans cette monocouche représentent 56 % de l'eau totale pouvant être contenue dans le tube.[15] Le tube se remplit ensuite avec des molécules d'eau qui vont vers le centre du tube. L'eau confinée à l'intérieur forme un réseau fort de liaisons hydrogène.[15,16] Vers 55 % d'humidité relative les tubes sont quasiment remplis et une transition eau liquide-glace a lieu à cause de l'augmentation de la pression partielle de l'eau.[15] Les pores inter-tubes (pores B) se remplissent principalement ensuite, puis ce sont les mésopores (pores C, Figure 4.4).

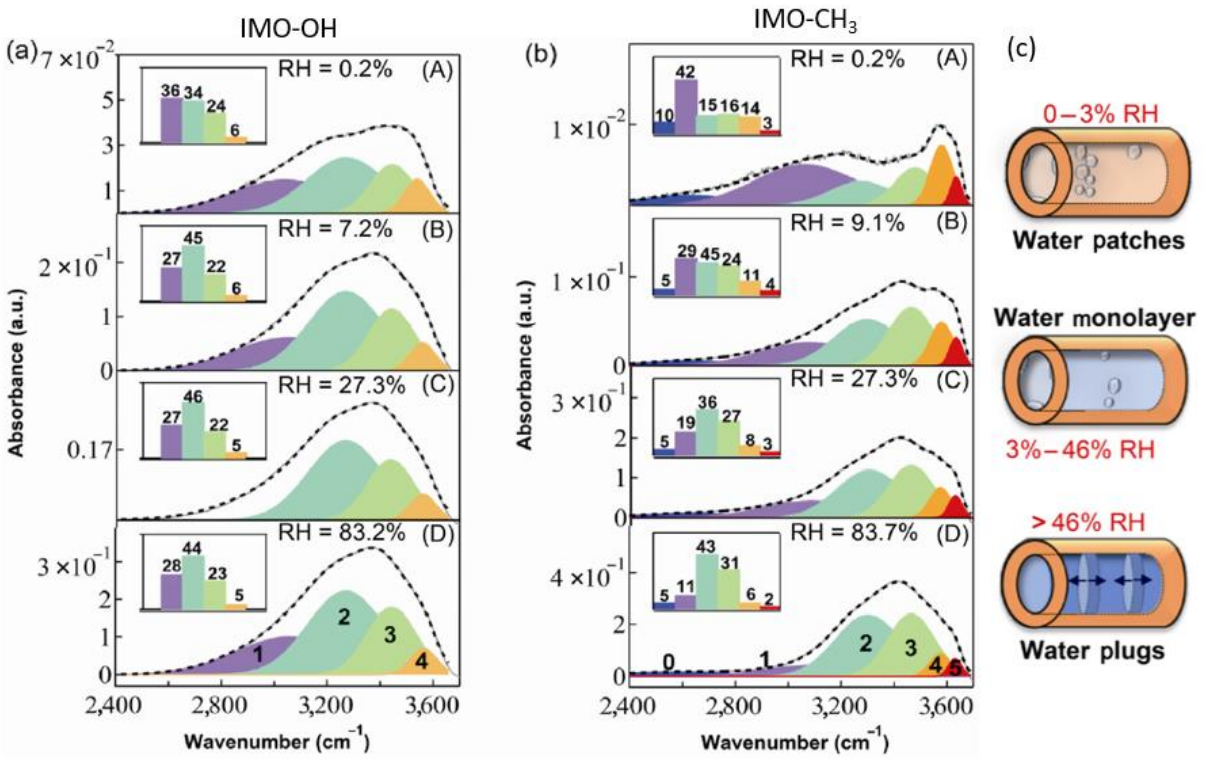

Figure 4.9. Evolution de la bande d'élongation O-H des spectres infrarouge d'IMO-OH (a) et d'IMO-CH_3 (b) à différentes humidité relative (notée « RH ») au cours de l'adsorption à 295 K. L'axe des abscisses correspond aux nombres d'onde en cm^{-1} (« wavenumber » en anglais). Les contributions relatives (%) de chaque sous-bande sont représentées en encadré. L'analyse de l'évolution de la bande de l'élongation O-H au cours de ce processus permet l'analyse du comportement de l'eau. Le spectre des imogolites sèches est utilisé comme référence. (c) Schéma représentant le comportement de l'eau en fonction de l'humidité relative. A faible humidité relative (0 – 3 %), l'eau forme des paquets sur la surface des imogolites tandis qu'à 3 – 46 % d'humidité relative, une monocouche d'eau la tapisse. A plus hautes humidités relatives (> 46 %), l'eau forme des bouchons dans la cavité. Figure extraite de Liao, et al.[15]

Notons que la désorption d'eau se fait plus facilement lorsque l'eau est à l'extérieur des tubes d'IMO-OH que lorsqu'elle est confinée à l'intérieur. En effet, les surfaces extérieures (avec les fonctions aluminols) sont moins hydrophiles que les surfaces intérieures (avec les fonctions silanols). A cause du fort rayon de courbure, la densité de silanols est bien plus importante que la densité de groupes aluminols.

Le remplissage des pores d'IMO-CH_3 se fait aussi par taille de pores croissantes. L'adsorption de l'eau dans les pores inter-tubes (pores de type B) est favorisée. L'eau présente ensuite dans les mésopores (pores C) a un comportement similaire à celui de l'eau liquide. Malgré l'hydrophobicité d'IMO-CH_3,

0,5 % à 5 % de l'eau totale est contenue dans les tubes en phase vapeur. En effet, la présence de défauts comme l'absence de groupes Si-CH_3 entraine la création de zones d'hydrophobicité réduite.[15] Les molécules d'eau peuvent donc à priori interagir avec la surface.

La proposition de présence d'eau en petite quantité est confirmée par l'évaluation de la densité électronique interne à l'aide de la modélisation des courbes de diffusion des rayons X au petits angles (SAXS, technique expliquée au Chapitre 2).[27] Elle a une valeur de 0,1 e.$Å^{-3}$ pour IMO-CH_3.[15] Celle-ci est inférieure à celle d'IMO-OH qui est égale à celle de l'eau liquide (0,33 e.$Å^{-3}$).[27] Les groupements méthyles hydrophobes d'IMO-CH_3 empêchent la présence d'eau dans le tube. Cependant la cavité n'est pas vide. Une faible quantité de molécules d'eau peut être présente ainsi que de possibles petits alcools, résidus de la synthèse (Chapitre 2).[15]

4.2.3. Eau et imogolites dans le cas de poudres

Le comportement des imogolites avec l'eau aux grandes humidités relatives doit être influencé par sa mise en forme. En effet, le compactage n'est pas le même pour les poudres ou les films ainsi que la taille et la forme des mésopores. Le comportement de l'adsorption d'eau dans ces deux cas d'IMO-OH diffère, laissant penser que la porosité dépend de la mise en forme (Figure 4.8 et Figure 4.10.b). Cependant cette différence de comportement peut être aussi due à la méthode expérimentale utilisée pour la mesure de ces isothermes. Dans le cas le cas des films fins, la masse de l'échantillon est très faible (quelques milligrammes) et le temps de mesure total de l'isotherme dure environ une journée. Dans le cas des poudres, la masse de l'échantillon est significative (quelques centaines de milligrammes) et la mesure a duré une semaine. La valeur de la masse a une influence sur la sensibilité de l'acquisition tandis qu'un temps long de mesure permet d'assurer que l'équilibre a été atteint pour chaque point. Par ailleurs, la taille et l'organisation de ces pores dépendent de la préparation de la poudre (broyage, compression, force ionique de la suspension mère).[22]

Sur la Figure 4.10, la pente de l'adsorption à grande humidité relative est différente entre IMO-OH et IMO-CH_3, attestant de textures de poudres différentes. En effet, nous avons pu observer une distribution de pores différente entre ces deux matériaux sur les images de microscopie électronique à transmission (Figure 4.6). De même que dans les cas des films, IMO-OH présente une adsorption d'eau importante à faible humidité relative. IMO-CH_3 présente une adsorption plus douce avec l'humidité relative. L'eau adsorbée dans cet échantillon est assimilée à de l'eau externe (à l'exception d'une petite quantité de molécules d'eau en phase vapeur).[15] La localisation de l'eau dans IMO-CH_3 est ainsi facile à définir.

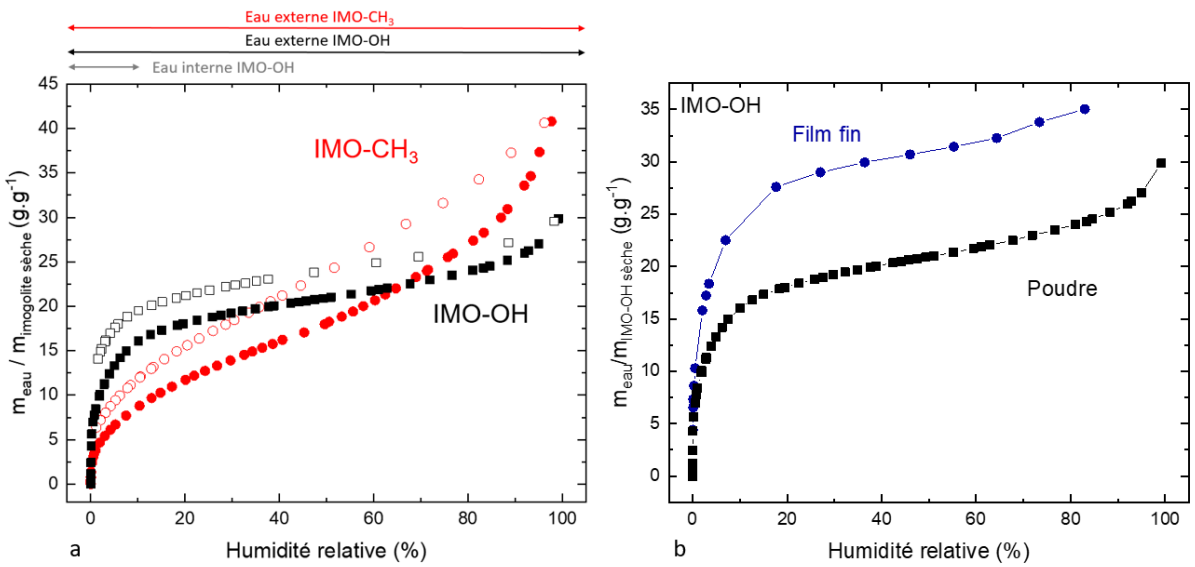

Figure 4.10. a. Isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau dans des poudres d'IMO-OH et IMO-CH_3. b. Isothermes d'adsorption de l'eau dans les films (ronds bleus) et dans les poudres (carrés noirs) d'IMO-OH.

Dans le cas d'IMO-OH, la proportion d'eau interne et externe en fonction de l'humidité relative est plus complexe à discriminer et nécessite un modèle.[28,29] Une modélisation décrite par Le Caër *et al.* et développée par Antoine Thill permet d'estimer le mode de remplissage et les quantités d'eau associées.[16] Selon ce modèle, l'adsorption d'eau suit deux régimes différents en fonction de l'humidité relative. Lorsque cette dernière est faible, il est considéré que moins d'une monocouche d'eau est adsorbée en moyenne. Alors, la quantité d'eau adsorbée peut être décrite par l'équation BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller, équation (4.3)) où m est la masse d'eau adsorbée, m_0 est la masse de la monocouche, $\frac{p}{p_0}$ est le rapport entre les pressions à l'équilibre et de saturation (égal à l'humidité relative lorsqu'il est multiplié par 100) et c la constante BET caractéristique de l'affinité de l'eau pour la surface. Deux constantes BET sont utilisées dans ce modèle $c_{externe}$ *et* $c_{interne}$, car il existe une différence entre l'affinité pour l'eau de la surface externe (avec des fonctions Al-OH-Al) et de la surface interne (fonctions silanols).[16]

$$\frac{m}{m_0} = \frac{c\,\frac{p}{p_0}}{(1-\frac{p}{p_0})(1-\frac{p}{p_0}+c\,\frac{p}{p_0})} \tag{4.3}$$

A plus hautes humidités relatives, lorsque l'eau adsorbée représente plus qu'une monocouche, le modèle considère que l'eau est continue sur la surface. Alors, la tension interfaciale existe, de même que la condensation capillaire. L'équilibre de l'adsorption d'eau est alors défini en fonction de l'humidité relative selon une méthode adaptée d'Or et Tuller.[30] Dans ce cas, le potentiel chimique μ de

la couche d'eau est représenté par la somme des contributions d'adsorption et capillaire, formalisées par la première et deuxième partie de l'équation (4.4), respectivement. L'adsorption dépend de l'épaisseur de la couche d'eau *h,* tandis que la composante capillaire dépend de sa courbure *k*, inverse du rayon de courbure. Ce second régime suit donc l'expression (4.4) où A_{svl} est la constante d'Hamaker pour l'interaction solide-vapeur à travers le film d'eau. Elle est inférieure à zéro dans le cas d'une adsorption. De même, ρ est la densité du liquide et σ est la tension de surface à l'interface liquide-vapeur.[16]

$$\mu = \frac{A_{svl}}{6\pi\rho h^3} - 2\frac{\sigma k}{\rho} \tag{4.4}$$

Une condition de raccordement est introduite dans ce modèle pour unir ces deux régimes. Ainsi, la même épaisseur de monocouche d'eau est obtenue pour l'humidité relative de raccordement.[16] Cette méthode permet de modéliser la courbe d'adsorption de l'eau dans IMO-OH (Figure 4.11.a) et de représenter la localisation de l'eau dans les nanotubes organisés (Figure 4.11.b). De 0 à 6 % d'humidité relative, la cavité se remplit entièrement, pendant que l'eau externe s'adsorbe faiblement. A plus grande humidité relative, l'eau s'adsorbe à l'extérieur des tubes.

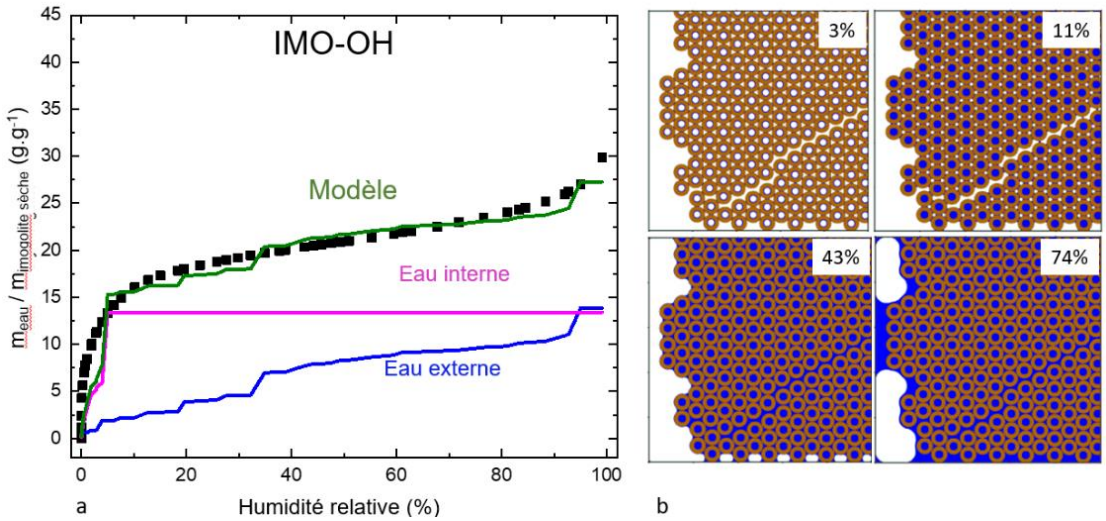

Figure 4.11. a. Modèle de l'adsorption d'eau dans IMO-OH (en vert) avec les contributions de l'eau interne (en rose) et externe (en bleu). L'adsorption est exprimée en masse d'eau rapportée à la masse d'imogolite sèche en fonction de l'humidité relative. Les points expérimentaux (carrés noirs) sont identiques aux points de la Figure 4.10.a. pour IMO-OH. b. Schémas représentant le remplissage de l'eau dans IMO-OH à 3 %, 11 %, 43 % et 74 % d'humidité relative, adaptés de Le Caër et al.[16]

Ce modèle permet de proposer une quantification de l'eau interne et externe en fonction du type d'imogolite et de l'humidité relative (Tableau 4.1). Après avoir saturé la cavité des IMO-OH, l'eau interne représente 11,8 % du poids total de l'échantillon (imogolite et eau). Le modèle d'adsorption

présenté en Figure 4.11 définit la masse d'eau par rapport à la masse d'imogolite sèche alors que les masses d'eau données dans le Tableau 4.1 sont calculées par rapport à la masse totale de l'échantillon (imogolite et eau).

Humidité relative (%)	IMO-OH			IMO-CH_3		
	Eau interne (%)	Eau externe (%)	Eau totale (%)	Eau interne (%)	Eau externe (%)	Eau totale (%)
3	8,8	1,4	10,2	~ 0	5,0	5,0
11	11,8	2,2	14,0		8,3	8,3
43		5,1	16,9		14,3	14,3
74		7,0	18,8		20,0	20,0
97		10,3	22,1		28,4	28,4

Tableau 4.1. Résumé des pourcentages massiques d'eau interne, externe et totale, en fonction de l'imogolite considérée et de l'humidité relative, obtenus par application du modèle décrit dans Le Caër et al.[16] Le pourcentage massique en eau est donné par rapport à la masse de l'échantillon total (imogolite et eau).

L'interaction entre l'eau et l'imogolite étant définie, nous pouvons aborder le comportement de ces matériaux sous irradiation. Le prérequis à toute étude de radiolyse est de connaître la dose déposée dans l'échantillon. C'est l'objectif de la dosimétrie. Dans la partie suivante, nous développerons les différentes méthodes de dosimétrie utilisées au cours de ce travail. La dosimétrie nécessite d'être réalisée avant chaque campagne d'irradiation et d'être vérifiée à plusieurs reprises durant la journée d'expérience. Sur la plateforme ELYSE, le suivi de l'électron solvaté dans l'eau permet de calculer la dose par impulsion. Dans le cas d'irradiation avec ALIENOR, c'est la dosimétrie de Fricke qui est utilisée.

4.3. Dosimétrie

4.3.1. Dosimétrie utilisant le suivi de l'électron solvaté

Sur la plateforme ELYSE, la dosimétrie se base sur le déclin de l'électron solvaté dans l'eau. En effet, c'est un phénomène connu et reproductible.[7,8] L'absorbance des électrons solvatés dans l'eau est mesurée à des temps et à des longueurs d'onde bien définis. Les deux paramètres nécessaires au calcul de dosimétrie sont donc le rendement radiolytique de l'électron solvaté *G* au temps de mesure et le coefficient d'absorption molaire *ε* à la longueur d'onde considérée. Ce sont des paramètres connus qui permettent de déduire la dose déposée par impulsion.[7]

Ensuite, la relation de Beer-Lambert (équation (4.8) & (4.9)) est utilisée où A_{10ps} est l'absorbance de l'électron solvaté dans l'eau à 10 ps, $\varepsilon_{700\ nm}$ est son coefficient d'absorption molaire à 700 nm (19567 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$), *l* est la largeur de la cuve (0,5 cm), *ρ* est la masse volumique (1 $kg.L^{-1}$) et G_{10ps} est le rendement radiolytique de l'électron solvaté à 10 ps ($2{,}8.10^{-7}$ $mol.J^{-1}$).[7]

$$Dose = \frac{A_{10\,ps}}{\varepsilon_{700\,nm} l \rho G_{10\,ps}} \tag{4.5}$$

Dans le cas de la cinétique présentée en Figure 4.12, l'absorbance à 10 ps vaut 0,180. La dose calculée est de 66 Gy par impulsion.

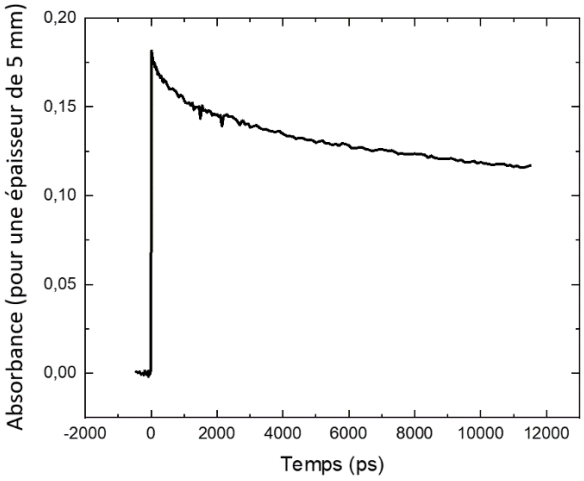

Figure 4.12. Cinétique du déclin de l'électron solvaté dans l'eau liquide pendant 12 ns suivie à 700 nm. L'absorbance à 10 ps est de 0,180.

Comme pour la plateforme ELYSE, il est nécessaire de procéder à une dosimétrie pour toute irradiation avec les électrons produits par l'accélérateur linéaire ALIENOR. La méthode utilisée dans ce cas est la dosimétrie de Fricke.

4.3.2. Dosimétrie de Fricke

La dosimétrie de Fricke est basée sur la réaction d'oxydation de l'ion Fe^{2+} en ion Fe^{3+}. La solution de Fricke est une solution aqueuse contenant 1 mM de sel de Mohr ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, 6 H_2O), 0,4 mol.L^{-1} d'acide sulfurique (H_2SO_4) et 1 mM de chlorure de sodium (NaCl). Elle est conservée au frais et à l'abri de la lumière pour éviter l'oxydation naturelle des ions Fe^{2+}.

L'irradiation de cette solution en milieu aéré conduit à la production des espèces suivantes issues de la radiolyse de l'eau : e^-_{aq} (capté par le dioxygène présent, donc n'intervenant pas), $OH^\bullet$, $HO_2^\bullet$ (issu de la réaction de l'atome d'hydrogène avec le dioxygène présent) et H_2O_2. Ces espèces vont réagir avec les ions Fe^{2+} dissous pour les oxyder selon les réactions (4.R3), (4.R4) et (4.R5).

$$HO^\bullet + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O \quad (4.R3)$$

$$HO_2^\bullet + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2 \quad (4.R4)$$

$$H_2O_2 + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + HO^\bullet + H_2O \quad (4.R5)$$

L'absorbance de la solution est ensuite mesurée entre 250 et 500 nm par spectroscopie UV-Visible grâce à un appareil de la marque Shimadzu (modèle UV1450). La solution de Fricke non irradiée sert de référence et est soustraite pour ne mesurer que les ions Fe^{3+} formés par l'irradiation. La bande caractéristique correspondant à la formation des ions Fe^{3+} présente un maximum situé à 304 nm. La concentration en ions Fe^{3+} est ensuite calculée grâce à la relation de Beer-Lambert selon l'équation (4.6) avec $Abs\ (Fe^{3+})$ l'absorbance de la solution de Fricke à 304 nm, l la longueur de la cuve utilisée (1 cm) et $\varepsilon\ (Fe^{3+})$ le coefficient d'extinction molaire des ions Fe^{3+} à 304 nm. A cette longueur d'onde, il vaut 2204 mol^{-1}.L.cm^{-1}.

$$[Fe^{3+}] = \frac{Abs\ (Fe^{3+})}{l\ .\ \varepsilon\ (Fe^{3+})} \quad (4.6)$$

La concentration en ions Fe^{3+} permet ensuite de calculer la dose reçue par la solution grâce à l'équation (4.7) dans laquelle ρ est la densité de la solution (ρ vaut 1,024 kg.L^{-1} en raison de la présence d'acide sulfurique concentré) et $G(Fe^{3+})$ est le rendement radiolytique des ions Fe^{3+}. Il vaut $(1{,}61 \pm 0{,}03).10^{-6}$ mol.J^{-1} pour un faisceau d'électrons de 10 MeV comme celui d'ALIENOR.[10]

$$Dose = \frac{[Fe^{3+}]}{\rho\ .\ G(Fe^{3+})} \quad (4.7)$$

Pour chaque campagne d'irradiation, plusieurs ampoules comprenant de la solution de Fricke sont irradiées avec un nombre variable d'impulsions, généralement compris entre 3 et 9. L'absorbance mesurée à 304 nm est ensuite tracée en fonction du nombre d'impulsions. A partir de la pente de la droite, la dose délivrée au système par impulsion peut être calculée en utilisant les équations (4.6) et

(4.7). Un exemple est donné sur la Figure 4.13. Dans ce cas, on obtient une dose par impulsion de 21 Gy. La barre d'erreur estimée sur ces mesures est de 10 %.

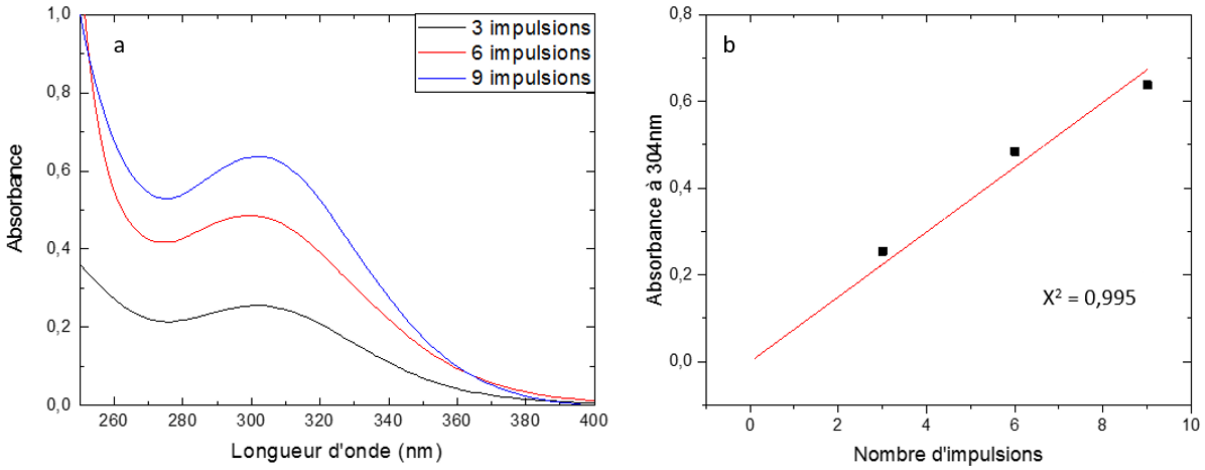

Figure 4.13. a. Spectres UV-Visible des solutions de Fricke irradiées par 3, 6 et 9 impulsions d'électrons issus d'ALIENOR. b. Absorbance à 304 nm en fonction du nombre d'impulsions. L'absorbance évolue linéairement avec le nombre d'impulsions et la droite de régression (en rouge) présente une pente de (0,075 ± 0,003), ce qui correspond à une dose moyenne de 21 Gy par impulsion

Comme expliqué précédemment, le rapport (Z/A) de l'imogolite et de l'eau sont très proches, à 10 % près. La dose déterminée par la dosimétrie à l'aide de l'absorbance des électrons hydratés (sur la plateforme ELYSE) et à l'aide de la dosimétrie de Fricke (sur l'accélérateur ALIENOR) est la même que celle reçue par les échantillons d'imogolite.

La dosimétrie permet de procéder à des irradiations en connaissant l'énergie déposée dans les échantillons. Ces irradiations entrainent la production de défauts dans les solides qu'il convient d'étudier. De plus, cette étude apporte des éléments pour élucider les mécanismes de réaction causés par radiolyse. Ces défauts sont étudiés par résonance magnétique nucléaire du solide dans la partie suivante.

4.4. Etude des défauts causés par l'irradiation par RMN du solide

Des poudres d'imogolites ont été équilibrées à 43% d'humidité relative. Elles ont ensuite été placées dans des ampoules étanches et irradiées avec un faisceau d'électrons pulsés de 10 MeV (ALIENOR) selon la méthode décrite dans le Chapitre 2. La poudre a ensuite été mesurée par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide. Cette technique est expliquée dans le Chapitre 2.

Pour pouvoir étudier l'effet de l'irradiation sur leur structure, nous commencerons par caractériser les imogolites étudiées avant irradiation. Les déplacements chimiques attendus pour les deux types d'imogolites pour les spectres des noyaux ^{27}Al, ^{29}Si et ^{13}C (pour IMO-CH_3) sont décrits dans le Chapitre 2. Nous comparerons ensuite ces imogolites non irradiées avec les échantillons irradiés issus de la même synthèse et conditionnés selon le même protocole. L'humidité relative est maintenue dans la poudre selon la méthode décrite dans le Chapitre 2. Les échantillons ont ensuite été irradiés à deux doses, 170 et 520 kGy. Aucune modification n'ayant été observée sur les spectres de l'aluminium, du silicium ou du carbone (dans le cas du IMO-CH_3) pour les deux imogolites ayant reçu une dose de 170 kGy, nous présenterons donc, dans les parties suivantes, la comparaison des spectres RMN des imogolites non irradiées et irradiées à une dose de 520 kGy.

4.4.1. Défauts causés par irradiation dans IMO-OH

4.4.1.1. Caractérisation d'IMO-OH avant irradiation

IMO-OH présente un pic intense à 5,8 ppm sur le spectre RMN du ^{27}Al, caractéristique de l'aluminium octaédrique (Figure 4.14.a).[31,32] Les faibles pics de l'aluminium tétraédrique présent à 58 ppm et de l'aluminium pentaédrique à 30 ppm peuvent être dus à la présence de défauts dans le tube ou aux impuretés provenant de la synthèse.[33] Dans le cas de la RMN CP{^{1}H}-MAS du ^{29}Si (Figure 4.14.b), IMO-OH présente un unique pic fin à -78,8 ppm sur le spectre qui est caractéristique du silicium tétraédrique partageant trois atomes d'oxygène avec des atomes d'aluminium.[34] Le massif situé entre -80 et -100 ppm du spectre RMN du ^{29}Si indique la présence d'impuretés, vraisemblablement de la silice polymérisée issue de la synthèse. Il est cependant complexe de quantifier ce composé car les mesures de RMN en polarisation croisée exacerbent le signal des noyaux de silicium proches des protons.

4.4.1.2. Comparaison structurale d'IMO-OH avant et après irradiation

Après avoir déposé une dose de 520 kGy dans l'échantillon d'IMO-OH, le pic d'aluminium octaédrique s'élargit légèrement (Figure 4.14.a). De même, l'intensité des pics à 30 ppm (aluminium pentaédrique) et à 58 ppm (aluminium tétraédrique) augmente.

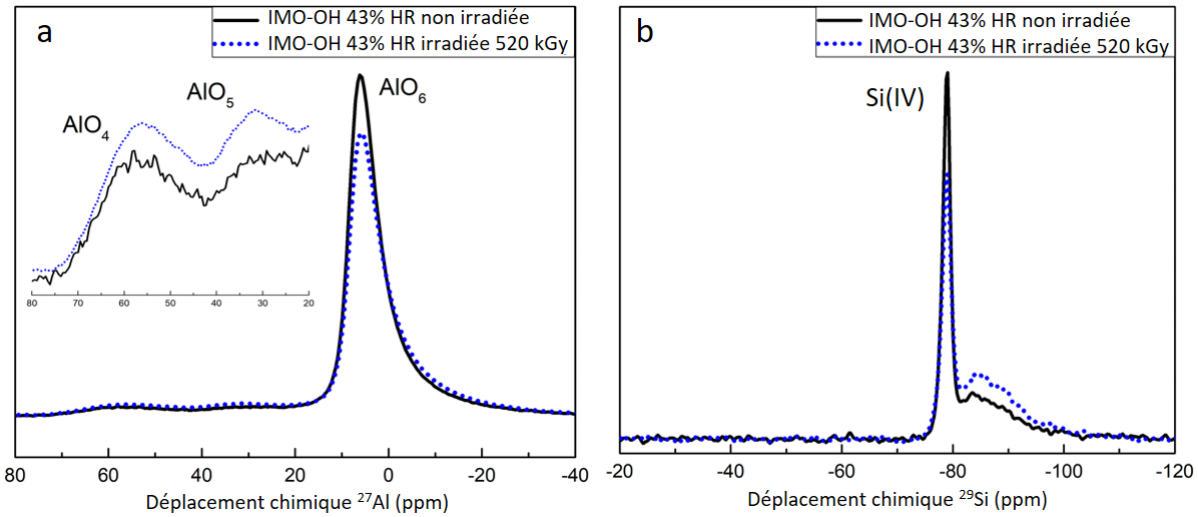

Figure 4.14. Spectres MAS ^{27}Al (a) et CP-MAS {^{1}H} ^{29}Si (b) d'IMO-OH non irradiée (en noir) et irradiée (en bleu). IMO-OH est préalablement équilibrée à une humidité relative de 43 %. L'IMO-OH irradiée est équilibrée à 43 % d'humidité relative puis irradiée à une dose de 520 kGy à l'aide d'ALIENOR. Les spectres sont normalisés sur le même pic et par la masse d'échantillon placée dans le rotor.

Les proportions des différents environnements de l'aluminium peuvent être quantifiés à l'aide du spectre ^{27}Al MAS pour IMO-OH équilibrée à 43 % d'humidité relative (Figure 4.15) selon un modèle détaillé par Lange *et al.* et Angeli *et al.*[35,36] L'aluminium octaédrique (AlO_6) représente 88 % des aluminiums mesurés dans l'échantillon, l'aluminium pentaédrique (AlO_5) en représente 5 % et l'aluminium tétraédrique (AlO_4) 7 %. De même, la modélisation des spectres MAS ^{27}Al de l'IMO-OH irradiée à une dose de 520 kGy donne les proportions d'aluminium suivantes : 85 % d'aluminium octaédrique (AlO_6), 7 % d'aluminium pentaédrique (AlO_5) et 8 % d'aluminium tétraédrique (AlO_4). La proportion d'aluminium dans des environnements ne correspondant pas à la structure locale de l'imogolite augmente donc légèrement avec la dose reçue. Ces modifications du spectre ^{27}Al d'IMO-OH après irradiation sont attribués à la formation de nouveaux défauts.[33] Notons que pour une dose de 520 kGy, l'impact de l'irradiation sur la structure d'IMO-OH est faible.

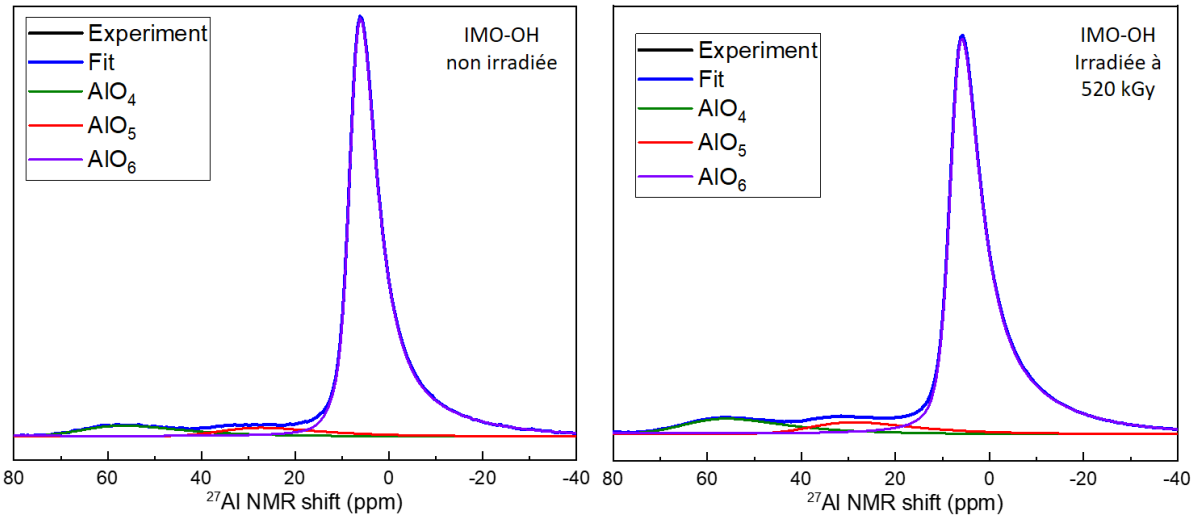

Figure 4.15. Spectres MAS ^{27}Al d'IMO-OH non irradiée (à gauche) et irradiée à 520 kGy (à droite) mésurés, ainsi que leur modélisation. La poudre d'IMO-OH est préalablement équilibrée à une humidité relative de 43 %.

Le spectre CP-MAS {^{1}H} ^{29}Si est présenté dans la Figure 4.14. La mesure correspond à un spectre du noyau ^{29}Si avec polarisation croisée à l'aide du proton et avec rotation à l'angle magique. Nous pouvons y voir une augmentation d'intensité du pic large compris entre -83 et -100 ppm. Le spectre MAS ^{29}Si (avec rotation à l'angle magique et sans polarisation croisée) confirme l'augmentation de l'intensité de ce pic (Figure 4.16). Ce spectre présente une sensibilité moindre à celui obtenu avec la polarisation croisée. Cependant, les proportions des différentes composantes sont mieux respectées car l'intensité des atomes de silicium proches des protons n'est pas exacerbée. L'augmentation de l'intensité du pic pour le composé irradié se trouvant à un déplacement chimique de -83 à -100 ppm est cohérente avec l'apparition de défauts dans les nanotubes.

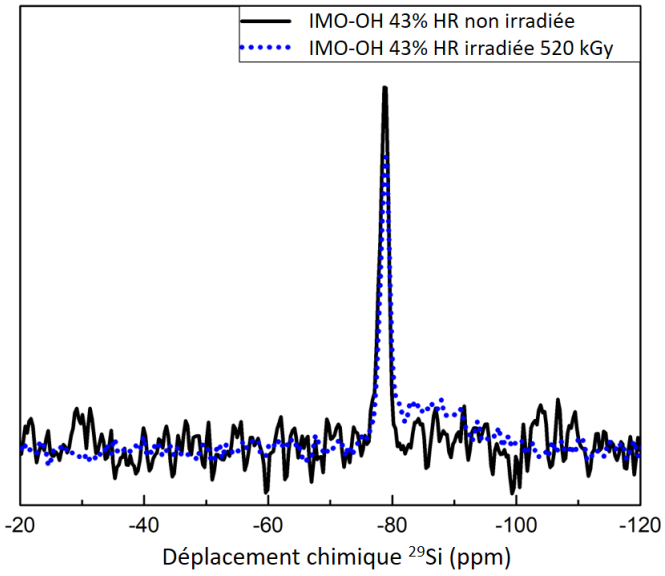

Figure 4.16. Spectres MAS ^{29}Si d'IMO-OH non irradiée (en noir) et irradiée (en bleu). IMO-OH est préalablement équilibrée à une humidité relative de 43 %. L'IMO-OH irradiée est équilibrée à 43 % d'humidité relative puis irradiée dans une ampoule à une dose de 520 kGy. Les spectres sont normalisés sur le même pic et par la masse d'échantillon placé dans le rotor. Ce spectre diffère de celui présenté sur la Figure 4.14.b car la polarisation croisée n'est pas utilisée.

4.4.2. Défauts causés par l'irradiation dans IMO-CH_3

4.4.2.1. Caractérisation d'IMO-CH_3 avant irradiation

Le spectre RMN ^{27}Al d'IMO-CH_3 (Figure 4.17.a) présente un pic à 5,9 ppm similaire à celui mesuré dans IMO-OH, cohérent avec la présence d'aluminiums octaédriques. IMO-CH_3 présente un unique pic fin à -42,6 ppm pour la RMN ^{29}Si (Figure 4.17.b), valeur attendue pour un silicium tétraédrique lié à un atome de carbone et à trois atomes d'aluminium par des ponts oxygène.

4.4.2.2. Comparaison structurale d'IMO-CH_3 avant et après irradiation

Après avoir reçu une dose de 520 kGy, aucune différence n'est détectée sur le spectre ^{27}Al d'IMO-CH_3. Sur le spectre du ^{29}Si, une faible contribution à -78 ppm, pic déjà présent dans le cas de IMO-OH, apparaît après irradiation (Figure 4.17.b). Cela suggère que sous irradiation, une partie des liaisons silicium - carbone est coupée, formant ainsi une fonction silanol après réaction avec l'eau présente sous forme gazeuse dans la cavité. Ceci doit conduire à la production d'espèces carbonées (sous forme gazeuse).

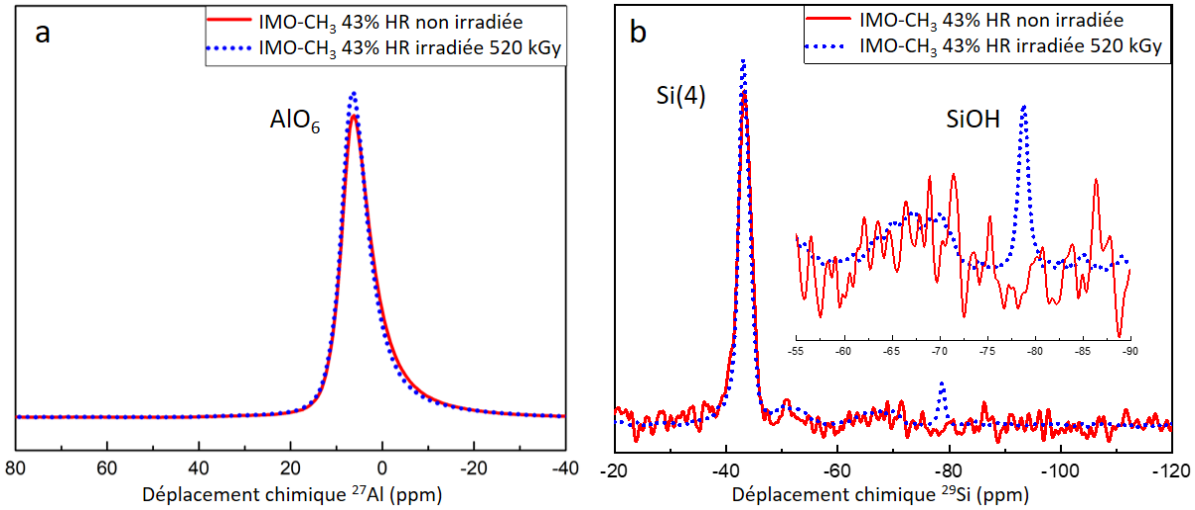

Figure 4.17. Spectres MAS ^{27}Al (a) et CP-MAS {^{1}H} ^{29}Si (b) d'IMO-CH$_3$ non irradiée (en rouge) et irradiée (en bleu). IMO-CH$_3$ est préalablement équilibrée à une humidité relative de 43 % puis irradiée à une dose de 520 kGy. Les spectres sont normalisés sur le même pic et par la masse d'échantillon placé dans le rotor.

Le spectre CP-MAS {^{1}H} ^{13}C indique que le carbone n'est pas modifié après avoir reçu une dose de 520 kGy avec un pic unique à -3 ppm (Figure 4.18). Il n'y a donc pas de création significative de nouvelles liaisons après irradiation. Remarquons que cette technique n'est pas utilisée pour quantifier la quantité de fonctions Si-CH$_3$ radiolysées puisque les spectres CP-MAS {^{1}H} ^{13}C sont normalisés sur la hauteur du pic.

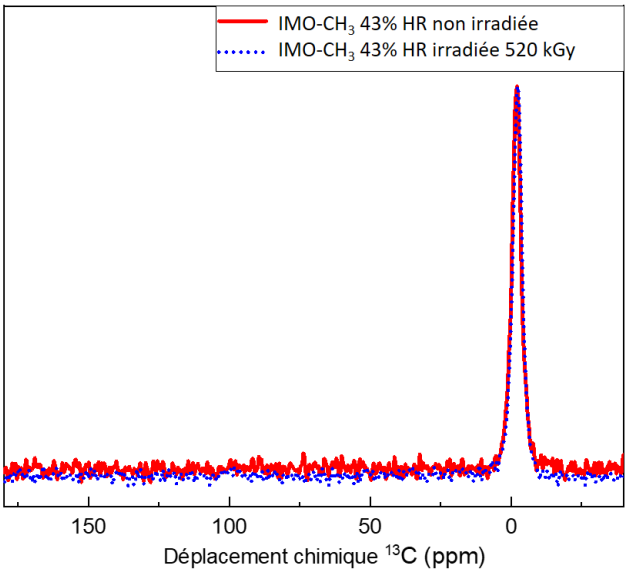

Figure 4.18. Spectres CP-MAS {^{1}H} ^{13}C d'IMO-CH$_3$ non irradiée (en rouge) et irradiée (en bleu). IMO-CH$_3$ est préalablement équilibrée à une humidité relative de 43 % puis irradiée à une dose de 520 kGy. Les spectres sont normalisés sur le même pic et par la masse d'échantillon placé dans le rotor.

L'étude RMN des poudres d'imogolites après irradiation montre que le système est peu modifié après une irradiation de 520 kGy. Des défauts apparaissent dans IMO-OH, comme montré par l'augmentation de l'intensité des composantes d'aluminiums tétraédrique et pentaédrique dans le spectre de ^{27}Al et du large pic compris entre -83 et -100 ppm sur les spectre MAS et CP-MAS {^{1}H} du ^{29}Si. Par ailleurs, c'est sur ces spectres qu'est identifiée la plus grande modification d'IMO-CH$_3$ après irradiation, à savoir l'apparition d'un pic à -78 ppm identique à celui d'IMO-OH et caractéristique d'une fonction silanol. La liaison Si-C est donc à priori rompue. Après réaction avec une molécule d'eau en phase gazeuse présente dans la cavité, la liaison Si-OH est formée. Pour IMO-CH$_3$, le spectre de ^{27}Al ne montre pas de modification de la structure après irradiation.

Nous avons ensuite irradié des poudres des deux imogolites à différentes humidités relatives, dans le but de comprendre l'effet de la localisation de l'eau sur la production d'espèces réductrices de la radiolyse. En effet, si la séparation de charges est significative, alors l'eau à l'intérieur et à l'extérieur des tubes devraient présenter des comportements différents sous irradiation. C'est pourquoi, en premier lieu, nous étudierons le précurseur du dihydrogène, l'électron solvaté, par la radiolyse pulsée sur la plateforme ELYSE. Ces mesures permettront de comprendre expérimentalement le devenir des électrons et des trous formés dans les nanotubes pendant l'irradiation et donc de caractériser le phénomène de séparation des charges. Nous nous intéresserons ensuite à la production de dihydrogène sous irradiation.

4.5. Radiolyse pulsée pour étudier les espèces aux temps courts

Les expériences résolues en temps réalisées sur la plateforme ELYSE permettent de comprendre les premiers instants de la radiolyse. Le prérequis de telles mesures est l'obtention d'un film d'imogolite épais (pour obtenir un signal suffisant) et transparent (pour réaliser la mesure de spectroscopie UV-visible). Leur production est décrite dans le Chapitre 2. Ils sont équilibrés à 3, 11 et 43 % d'humidité relative.

4.5.1. Identification de l'espèce formée par radiolyse

Selon la loi de Beer-Lambert (équation (4.6), l'absorbance dépend du coefficient d'absorption molaire, de l'épaisseur du film et de la concentration en espèce étudiée. Les films sont préparés de sorte à être à la fois le plus transparent, tout en étant le plus épais possible. Les expériences de radiolyse pulsée sur des films sont donc délicates. Pour obtenir un signal suffisant pour être analysé, il faut donc choisir une espèce significativement présente et possédant un coefficient d'absorption molaire élevé. L'électron solvaté répond à ces conditions. Son coefficient d'absorption molaire à 715 nm est de 19700 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.[7] C'est aussi un produit de la radiolyse de l'eau et un précurseur du dihydrogène, molécule qui servira par la suite de sonde de la réactivité dans les imogolites.

Les spectres obtenus par radiolyse pulsée sur des films d'imogolites sont ainsi comparés au spectre de l'électron solvaté mesuré dans l'eau (Figure 4.19). Dans le cas d'IMO-CH_3, les spectres des films équilibrés à 3 % et 43 % d'humidité relative (Figure 4.19.b) peuvent être aisément attribués à l'électron solvaté. La faible absorbance et le faible rapport signal sur bruit obtenus avec les films d'IMO-OH rend leur analyse moins directe (Figure 4.19.a). En effet, ces films diffusent plus la lumière que ceux d'IMO-CH_3. Cette diffusion entraîne une distorsion du signal aux plus faibles longueurs d'onde. Cependant, le spectre mesuré ici est attribué à l'électron solvaté par analogie avec IMO-CH_3 et parce que c'est l'espèce la plus probable. Enfin, la mesure des spectres sur une gamme plus grande de longueurs d'onde confirme qu'aucune autre espèce n'est détectable dans ces conditions expérimentales. Nous notons l'existence d'oscillations, en particulier dans le cas d'IMO-CH_3, dans la gamme de longueurs d'onde 700 – 750 nm (Figure 4.19.b). Elles sont liées à l'instabilité du laser de la plateforme ELYSE.

Notons qu'aucun signal n'est mesuré pour les films d'IMO-OH les plus secs, pour lesquels l'humidité relative est inférieure à 10 %. Ce sont cependant des conditions pour lesquelles IMO-OH contient plus d'eau qu'IMO-CH_3. Par exemple, à 3 % d'humidité relative, le pourcentage de l'eau totale dans IMO-OH est de 10,2 % comparé à 5,0 % pour IMO-CH_3 (Tableau 4.1). La différence majeure entre ces deux cas

est la localisation de l'eau, à l'intérieur pour IMO-OH (86 % de l'eau totale) et à l'extérieur pour IMO-CH_3 (100 % de l'eau totale). Cette impossibilité de mesurer un signal pour les films d'IMO-OH équilibrés à faible humidité relative est un premier argument pour caractériser le devenir de l'électron qui se dirigerait donc vers l'extérieur après sa formation. De plus, le signal important mesuré dans les films d'IMO-CH_3 conforte cette conclusion. La solvatation de l'électron ne peut avoir lieu à l'intérieur : il se dirige donc vers la surface externe.

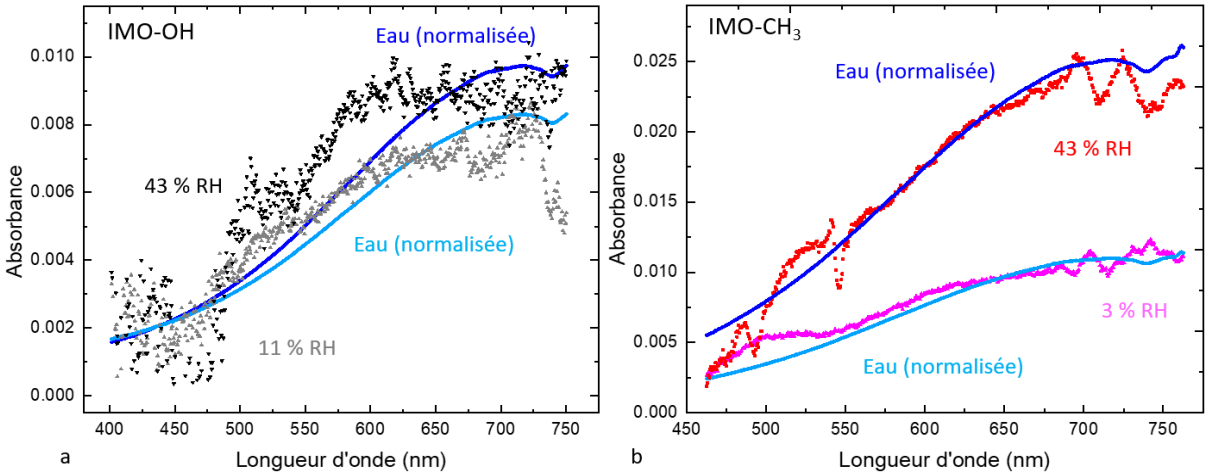

Figure 4.19. a. Spectres (symboles) des films d'IMO-OH équilibrés aux humidités relatives 11 % (en gris) et 43 % (en noir). b. Spectres (symboles) des films d'IMO-CH_3 équilibrés aux humidités relatives 3 % (en rose) et 43 % (en rouge). Les spectres normalisés de l'eau (lignes continues bleues) sont représentés pour comparaison. Ils sont normalisés au maximum d'absorbance du spectre concerné. Les spectres des imogolites correspondent à une moyenne sur une gamme de temps de 7 ps à 4 ns après l'impulsion d'électrons pour obtenir un meilleur rapport signal sur bruit. La dose déposée est de 115 Gy.

Pour la même dose déposée et une masse surfacique similaire (de l'ordre de 200 $g.m^{-2}$), l'absorbance mesurée juste après l'impulsion à 680 nm est de 0,007 et 0,009 pour les films d'IMO-OH équilibrés à 11 et 43 % d'humidité relative, respectivement, et de 0,016 et 0,026 pour les films d'IMO-CH_3 équilibrés à 3 et 43 % d'humidité relative, respectivement. Pour IMO-OH, l'absorbance n'augmente pas significativement entre 11 % et 43 % d'humidité relative, qui correspond à une augmentation du pourcentage d'eau externe de 2,2 % à 5,1 % (Tableau 4.1). Le signal est bruité et faible, montrant la complexité de suivre l'électron solvaté dans cet échantillon. Dans le cas d'IMO-CH_3, l'absorbance augmente quand l'humidité relative augmente de 3 à 43 %, correspondant à un pourcentage massique de l'eau externe de 5,0 à 14,3 % (Tableau 4.1). A partir de l'absorbance et des masses surfaciques, il est possible de calculer le rendement radiolytique de l'électron solvaté. Ces calculs et leurs analyses sont détaillés dans la partie « 4.7.1. Détermination du rendement radiolytique de l'électron solvaté ».

En conclusion, l'analyse des spectres des films d'imogolites confirme que l'espèce formée aux temps courts est bien l'électron solvaté. La comparaison de l'absorbance dans les deux imogolites en fonction de la localisation de l'eau (interne ou externe) suggère que l'électron se dirige vers la surface externe des nanotubes après formation pour se solvater avec l'eau présente à l'extérieur de l'imogolite. Cette conclusion est cohérente avec les charges externes positives proposées par Gustafsson *et al.*[17] et par les prédictions issues des calculs de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).[37–39]

4.5.2. Suivi cinétique de l'espèce formée par radiolyse

La cinétique du déclin de l'électron solvaté dans les films d'imogolite a été mesurée pour plusieurs humidités relatives à une longueur d'onde de 680 nm (Figure 4.20). Pour obtenir un meilleur rapport signal sur bruit, l'absorbance a été moyennée sur une gamme de longueurs d'onde variant de 670 à 690 nm. C'est le domaine d'absorbance maximale de l'électron solvaté, en dehors de la gamme de longueurs d'onde d'instabilité du laser de la plateforme ELYSE (700 – 750 nm). La cinétique de déclin de l'électron solvaté dans l'eau liquide est tracée pour comparaison pour les deux imogolites (Figure 4.20). Ces cinétiques sont mesurées sur une durée de 8 ns. Les phénomènes observés correspondent donc aux réactions non-homogènes de l'étape de chimie hétérogène de la radiolyse de l'eau (4.1.1. Radiolyse de l'eau en milieu homogène).

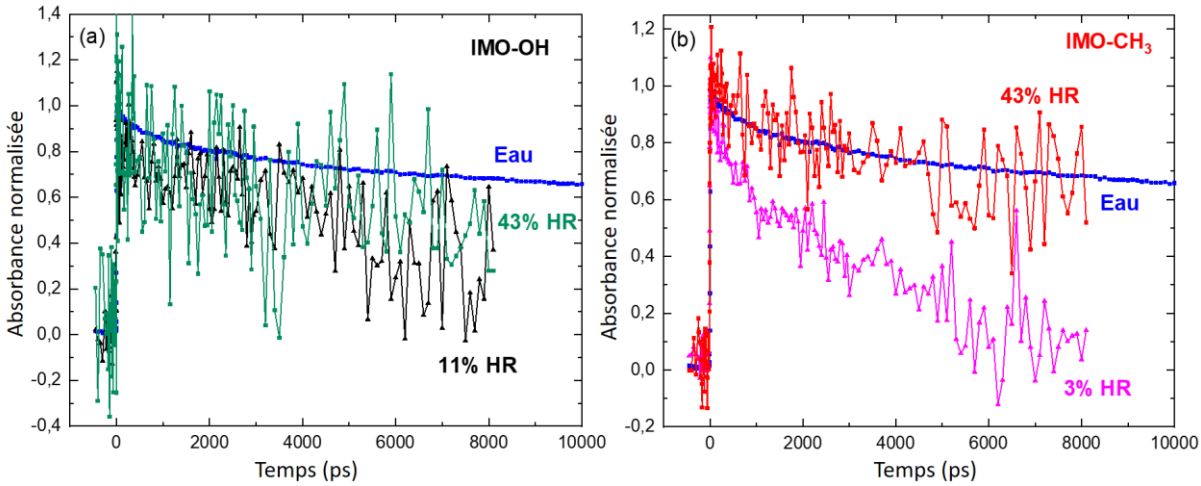

Figure 4.20. a. Cinétiques normalisées du déclin de l'électron solvaté dans les films d'IMO-OH équilibrés à 11 (en gris) et 43 % (en noir) d'humidité relative. b. Cinétiques normalisées du déclin de l'électron solvaté dans les films d'IMO-CH_3 équilibrés à 3 (en rose) et 43 % (en rouge) d'humidité relative. Les cinétiques sont données sur une durée de 8 ns et sont issues de la moyenne d'absorbances sur la gamme de longueurs d'onde 670 – 690 nm. Cette moyenne permet d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit. La cinétique normalisée du déclin de l'électron solvaté dans l'eau liquide est tracée pour comparaison. La dose d'irradiation est de 115 Gy.

La cinétique de déclin de l'électron solvaté dans les échantillons d'IMO-OH est difficile à analyser en raison de la faible absorbance mesurée et du bruit important. Il est donc difficile de conclure quant à une accélération ou un ralentissement du déclin de l'électron solvaté dans cet échantillon comparé à celui mesuré dans l'eau liquide.

Dans le cas du film d'IMO-CH_3 équilibré à 3 % d'humidité relative, le déclin de l'électron solvaté est notablement plus rapide comparée à celui mesuré dans l'eau liquide ou dans le film plus hydraté à 43 % d'humidité relative. Les effets de confinement favorisent les réactions entre les espèces produites par la radiolyse et la surface. Ces réactions sont donc promues à faible humidité relative. Lorsque cette dernière augmente, l'eau envahit les pores de taille supérieure ce qui entraine un ralentissement de la cinétique de déclin de l'électron solvaté. Dans le cas du film d'IMO-CH_3 équilibré à 43 % d'humidité relative, cette cinétique correspond à celle mesurée dans l'eau liquide. Cela suggère que les électrons solvatés se trouvent dans les mésopores où l'eau présente des caractéristiques similaires à celles de l'eau liquide.

Pour résumer, l'étude de la radiolyse aux temps courts à l'aide de la plateforme ELYSE permet de suivre le devenir de l'électron solvaté dans les imogolites. Il est dirigé vers la surface externe des nanotubes car aucun signal n'est mesuré lorsque l'eau n'est présente que dans la cavité d'IMO-OH alors qu'un signal est mesuré pour IMO-CH_3 dont l'eau est externe aux nanotubes. Les effets de confinement de l'eau favorisent les réactions faisant intervenir l'électron solvaté puisque la cinétique de son déclin s'accélère lorsque l'humidité relative diminue. Cette conclusion n'est applicable que pour IMO-CH_3 car l'analyse des mesures obtenues pour IMO-OH ne permet pas de juger d'une modification de la cinétique de déclin de l'électron solvaté.

Pour continuer à analyser la radiolyse de l'eau dans les imogolites, nous avons procédé à une étude aux temps plus longs. Le dihydrogène, une molécule stable, est alors étudié (voir la partie « 4.1.1. Radiolyse de l'eau en milieu homogène »). Sa production est suivie en fonction de l'humidité relative, pour les deux imogolites, par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie de masse.

4.6. Quantification des gaz produits par radiolyse

Dans le Chapitre 2, nous avons exposé les méthodes utilisées pour la quantification des gaz produits par radiolyse : la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse. Dans cette partie, nous présenterons les rendements radiolytiques de production du dihydrogène et, dans le cas d'IMO-CH_3, du méthane et d'autres petits gaz carbonés.

4.6.1. Méthode de calcul des rendements radiolytiques par chromatographie en phase gazeuse

Après l'irradiation à l'aide du faisceau d'électrons d'ALIENOR, la production de dihydrogène a été mesurée pour IMO-OH et IMO-CH_3 et la production de méthane a été mesurée pour IMO-CH_3. Pour chaque séquence d'irradiation, la dose déposée dans l'échantillon varie entre 20 et 40 kGy, selon la valeur de la dose par impulsion mesurée au préalable par dosimétrie de Fricke. La séquence d'irradiation suivie de la quantification par chromatographie en phase gazeuse est répétée quatre fois. Le rendement radiolytique (en mol.J^{-1}) correspond à la pente de la droite d'évolution de la quantité de gaz normalisée par la masse de l'échantillon en fonction de la dose cumulée (Figure 4.21). A noter que les rendements radiolytiques sont calculés à partir de la masse totale (imogolite et eau) de l'échantillon.

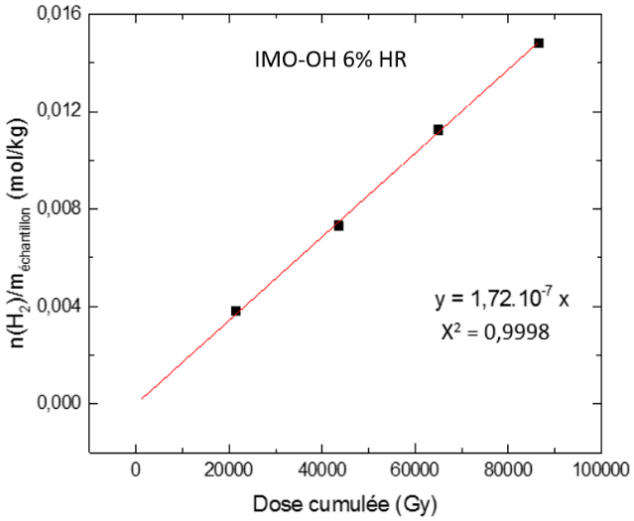

Figure 4.21. Evolution de la quantité de dihydrogène produit, normalisée par la masse de l'échantillon, en fonction de la dose cumulée. Le coefficient directeur de la droite est 1,72.10^{-7} mol.J^{-1}. Il correspond au rendement radiolytique du dihydrogène pour IMO-OH équilibrée à une humidité relative (HR) de 6 %.

L'évolution de la quantité de dihydrogène et de méthane produits dans les imogolites en fonction de la dose cumulée est présentée dans la Figure 4.22. La qualité de la régression linéaire permet d'avoir confiance en la valeur du rendement radiolytique déterminé. Pour chaque humidité relative, ces mesures sont systématiquement réalisées deux fois avec des poudres d'imogolites issues de lots de synthèse différents. Elles permettent de vérifier la bonne reproductibilité des mesures effectuées.

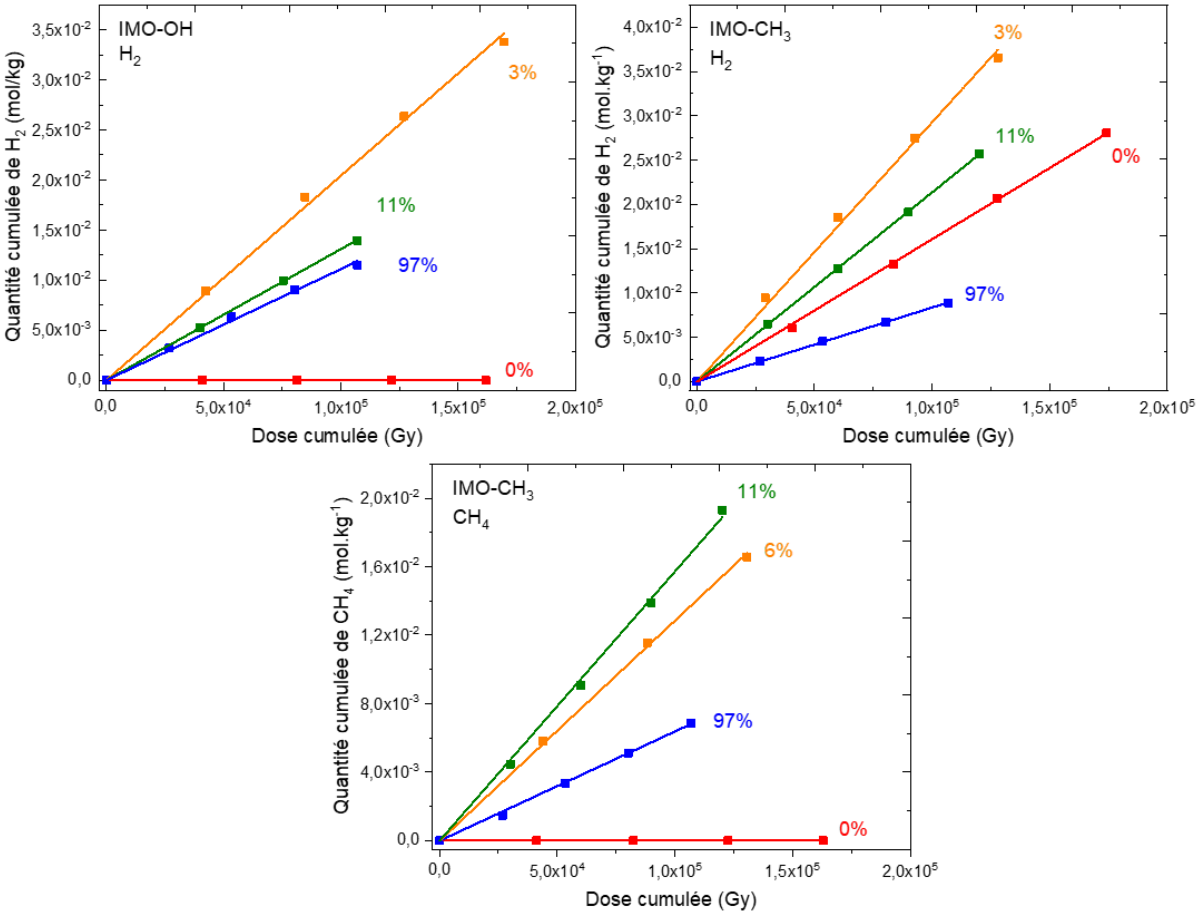

Figure 4.22. Quantité cumulée de dihydrogène et de méthane produits par radiolyse dans les imogolites équilibrées à différentes humidités relatives. Les pentes des différentes droites donnent accès aux rendements radiolytiques correspondants.

4.6.2. Rendement radiolytique du dihydrogène en fonction de l'humidité relative

Les rendements radiolytiques de production du dihydrogène ont été mesurés pour les poudres d'imogolites sèches et équilibrées à 3, 11, 43, 74 et 97 % d'humidité relative. Les valeurs sont données dans le Tableau 4.2 et l'évolution des rendements est représentée sur la Figure 4.23.

Humidité relative (%)	$G(H_2)$ ($mol.J^{-1}$)	
	IMO-OH	IMO-CH_3
0	$< 1.10^{-8}$	$(1,3 \pm 0,1).10^{-7}$
3	$(2,3 \pm 0,2).10^{-7}$	$(2,9 \pm 0,3).10^{-7}$
11	$(1,3 \pm 0,1).10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,2).10^{-7}$
43	$(1,7 \pm 0,2).10^{-7}$	$(2,8 \pm 0,3).10^{-7}$
74	$(1,3 \pm 0,1).10^{-7}$	$(2,1 \pm 0,2).10^{-7}$
97	$(1,1 \pm 0,1).10^{-7}$	$(8,4 \pm 0,8).10^{-8}$

Tableau 4.2. Valeurs mesurées des rendements radiolytiques de dihydrogène, en $mol.J^{-1}$ pour IMO-OH et IMO-CH_3 en fonction de l'humidité relative.

Dans le cas d'IMO-OH sèche, le rendement radiolytique du dihydrogène est très faible (Figure 4.23). Dans ces conditions, seule la radiolyse des fonctions hydroxyles a lieu et contribue à la production de dihydrogène. Les fonctions silanols, tapissant la surface interne d'IMO-OH, sont connues pour leur faible réactivité sous irradiation en l'absence d'eau.[40] De plus, la contribution des fonctions Al-OH-Al est établie comme étant négligeable, de l'ordre de 1.10^{-9} $mol.J^{-1}$, comme mesuré dans la radiolyse d'hydroxydes d'aluminium nanostructurés secs.[41]

Le cas de l'IMO-CH_3 sèche est différent, puisque le rendement radiolytique de production de dihydrogène vaut $1,3.10^{-7}$ $mol.J^{-1}$. Il est attribué à la radiolyse des fonctions méthyles de la surface interne.

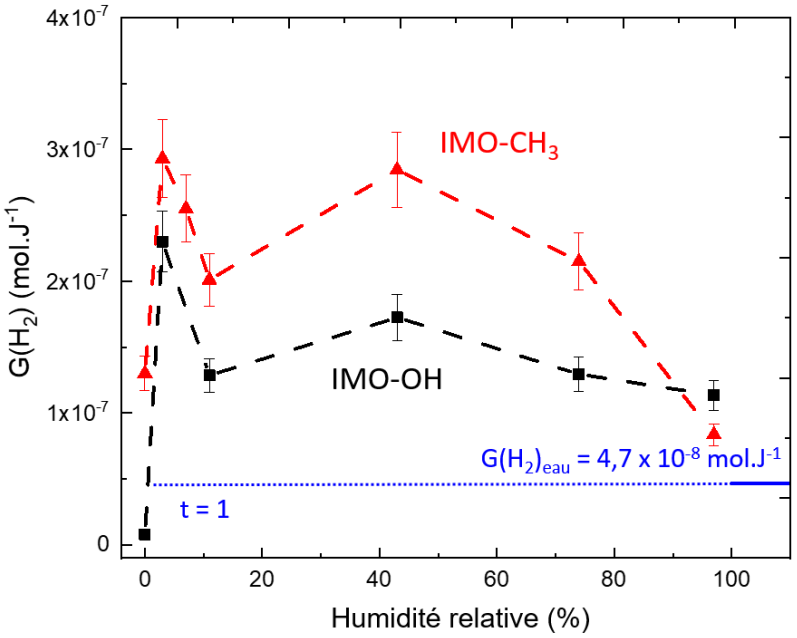

Figure 4.23. Rendements radiolytiques mesurés dans des poudres d'imogolite sèche et équilibrées à 3, 11, 43, 74 et 97 % d'humidité relative. Le rendement radiolytique dans l'eau liquide est donné à titre de comparaison. Les barres d'erreur sont estimées à 10 %. Le cas où t égal à 1 correspond à un transfert d'énergie total de l'imogolite vers l'eau alors que ce transfert est inexistant pour t égal à 0. Les lignes discontinues sont représentées pour faciliter la lecture de la courbe.

Le nombre de sels imposant l'humidité relative étant limité (Tableau 2.3 du Chapitre 2), il n'est pas possible de décrire finement l'évolution du rendement radiolytique en fonction de l'humidité relative. Cependant, pour IMO-OH, il apparaît sur la Figure 4.23 que le rendement augmente fortement à faible humidité relative pour atteindre son maximum à 3 % d'humidité relative avec une valeur de $2{,}3.10^{-7}$ mol.J^{-1}. Le rendement diminue ensuite à une valeur de $1{,}3.10^{-7}$ mol.J^{-1} à 11 % d'humidité relative pour ré-augmenter à 43 % d'humidité relative à $1{,}7.10^{-7}$ mol.J^{-1}. Dans ces conditions, il est significativement plus important qu'aux humidités relatives supérieures de 74 % et 97 %.

Le comportement du rendement radiolytique du dihydrogène pour IMO-CH_3 en fonction de l'humidité relative, suit une évolution similaire à celui mesuré pour IMO-OH, à l'exception près qu'il est toujours supérieur. La courbe présentant la différence entre les rendements des deux imogolites pour le dihydrogène (Figure 4.25.a) montre qu'elle est toujours de l'ordre de 1.10^{-7} mol.J^{-1}. Notons que le rendement diminue fortement aux très hautes humidités relatives, surtout pour IMO-CH_3, possible signature de la plus grande distribution de mésopores comparée à IMO-OH.

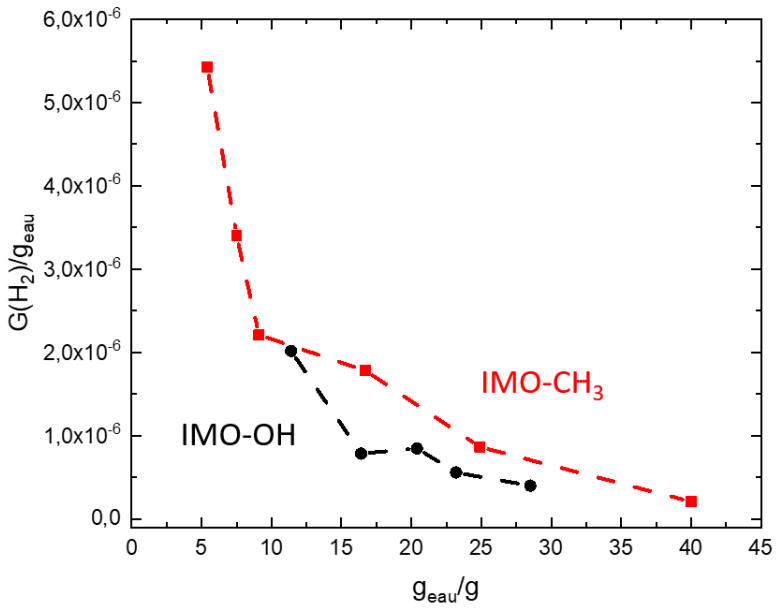

Figure 4.24. Rendement radiolytique du dihydrogène, normalisé par rapport à la proportion d'eau dans la poudre, en fonction du pourcentage d'eau dans les échantillons d'imogolite. Les lignes pointillées sont représentées pour faciliter la lecture.

A l'exception de la poudre sèche, le rendement radiolytique de production du dihydrogène de la poudre d'IMO-OH est deux à cinq fois plus important que dans le cas de l'eau liquide (à $4{,}7.10^{-8}$ mol.J^{-1}). Les rendements radiolytiques du dihydrogène calculés en considérant que l'énergie est uniquement absorbée par l'eau sont présentés en Figure 4.24. Il apparaît que le rendement décroît quand la quantité d'eau augmente pour les deux imogolites. De plus, sa valeur est toujours supérieure au rendement radiolytique dans l'eau liquide (et dont la valeur est de $4{,}7.10^{-8}$ mol.J^{-1}, voir la Figure 4.23). Ces arguments amènent à conclure que l'énergie absorbée par les imogolites participe à la radiolyse de l'eau. Cette conversion en dihydrogène est plus efficace que pour l'eau seule. Le transfert d'énergie entre le matériau et l'eau environnante est total. Puisque les rendements radiolytiques mesurés sont supérieurs pour IMO-OH et IMO-CH_3 à toutes les humidités relatives (sauf pour IMO-OH sèche) à la valeur mesurée dans l'eau, alors le coefficient de transfert *t* est supérieur à 1 et il existe donc une exaltation des phénomènes de radiolyse (Figure 4.2 et Figure 4.23).

Comme présenté dans la partie « 4.1.2. Radiolyse de l'eau dans les milieux poreux », le rendement radiolytique du dihydrogène $G(H_2)$ est égal à la somme de deux termes selon l'équation (4.10).

$$G(H_2) = f_{eau} \times G(H_2)_{eau\ directe} + t(1-f_{eau}) \times G(H_2)_{IMO} \qquad (4.2)$$

Nous considérons les humidités relatives les plus importantes pour déterminer la contribution de la radiolyse directe de l'eau. Pour une humidité relative de 74 % dans IMO-OH, f_{eau} est égal à 0,19 et f_{IMO} à 0,81. Le rendement radiolytique du dihydrogène total mesuré est de $1{,}3.10^{-7}$ mol.J^{-1} (Tableau 4.2).

Dans le cas d'une humidité relative à 97 % dans IMO-OH, f_{eau} est égal à 0,22 et f_{IMO} à 0,78. Le rendement radiolytique du dihydrogène total mesuré est de 1,1.10^{-7} mol.J^{-1} (Tableau 4.2). Dans ces deux cas, f_{eau} x $G(H_2)_{eau\ directe}$ a pour valeur environ 1.10^{-8} mol.J^{-1}, ce qui constitue moins de 10 % de la valeur mesurée du rendement. Ainsi, la radiolyse directe de l'eau est considérée comme minoritaire, même pour les plus hautes humidités relatives.

4.6.3. Rendement radiolytique de production du méthane en fonction de l'humidité relative

Le rendement radiolytique de production du dihydrogène dans la poudre d'IMO-CH_3 sèche est attribué à la radiolyse des fonctions méthyles. Cependant, du méthane est aussi détecté. Nous supposons que ce gaz provient de la radiolyse de ces fonctions. L'évolution du rendement radiolytique de production de ce gaz en fonction de l'humidité relative est représentée sur la Figure 4.25. Dans le cas de l'échantillon sec, sa valeur est de 1,1.10^{-7} mol.J^{-1}. Son évolution montre une augmentation à faible humidité relative jusqu'à une valeur de 1,4.10^{-7} mol.J^{-1} (Tableau 4.3). Le rendement reste ensuite stable jusqu'à 43 % d'humidité relative. Il diminue enfin quand la quantité d'eau augmente jusqu'à 6,3.10^{-8} mol.J^{-1}.

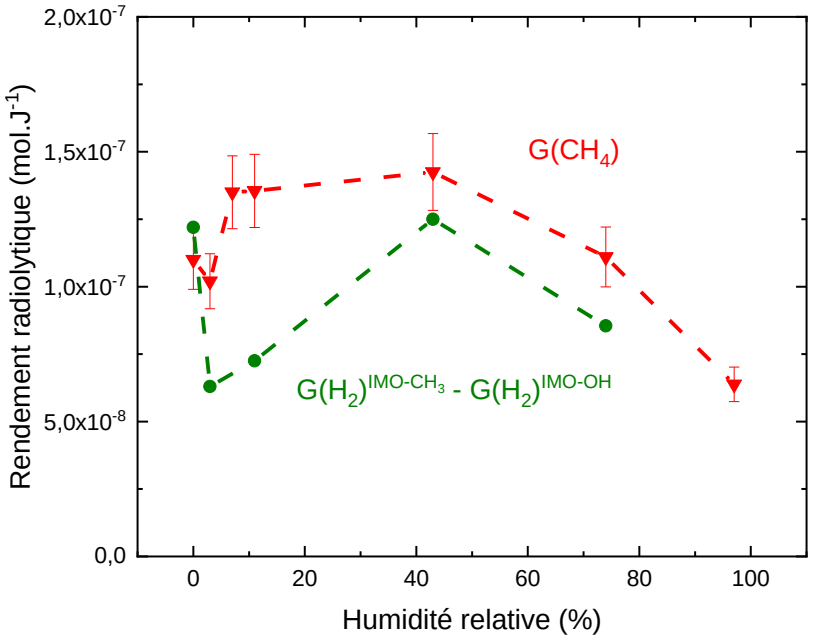

Figure 4.25. Rendements radiolytiques de production du méthane mesurés dans des poudres d'IMO-CH_3 sèche et équilibrées à 3, 11, 43, 74 et 97 % d'humidité relative. Les barres d'erreur sont estimées à 10 %. La différence de rendement radiolytique de production du dihydrogène entre IMO-OH et IMO-CH_3 est représentée en vert. Les lignes pointillées sont représentées pour faciliter la lecture.

La différence entre les valeurs de rendement radiolytique du dihydrogène pour IMO-OH et IMO-CH_3 est présentée en vert sur la Figure 4.25. Elle se maintient à une valeur de l'ordre de 1.10^{-7} mol.J^{-1} sur toute la gamme d'humidité relative étudiée, valeur proche du rendement radiolytique du méthane dans IMO-CH_3.

Humidité relative (%)	G(CH_4) IMO-CH_3 (mol.J^{-1})
0	$(1,1 \pm 0,1).10^{-7}$
3	$(1,0 \pm 0,1).10^{-7}$
11	$(1,4 \pm 0,1).10^{-7}$
43	$(1,4 \pm 0,1).10^{-7}$
74	$(1,1 \pm 0,1).10^{-7}$
97	$(6,3 \pm 0,6).10^{-8}$

Tableau 4.3. Valeurs mesurées de rendements radiolytiques de production du méthane pour IMO-CH_3, en fonction de l'humidité relative.

4.6.4. Rendement radiolytique des gaz carbonés hors méthane

La radiolyse des fonctions méthyles produit du méthane. Nous avons utilisé la spectrométrie de masse pour détecter tout autre gaz carboné produit sous irradiation. De l'éthane, de l'éthylène et du propane ont été détectés et quantifiés pour différentes humidités relatives (Figure 4.26). L'évolution du rendement de l'éthylène et du propane est similaire à celle du méthane. Dans le cas de l'éthane, une évolution similaire est également attendue. Ce n'est pas le cas pour la mesure effectuée avec un échantillon équilibré à 3 % d'humidité relative. C'est pourquoi nous remettons en cause cette mesure. Notons que la reproductibilité de cette mesure n'a pas été prouvée en raison de la difficulté de l'expérience et de l'existence de fuites dans les échantillons similaires. Le rendement de ces gaz est stable à partir de 6 % d'humidité relative, avec une valeur de 3.10^{-8} mol.J^{-1} pour l'éthane, 5.10^{-9} mol.J^{-1} pour l'éthylène et 3.10^{-9} mol.J^{-1} pour le propane. Le rendement radiolytique diminue donc quand la longueur de la chaîne carbonée augmente ou avec la présence d'une insaturation. Cette observation est cohérente avec le comportement du méthane sous irradiation à l'aide de rayonnement gamma reporté dans la littérature.[10] Sa radiolyse produit du dihydrogène avec un rendement de $6,6.10^{-7}$ mol.J^{-1}, de l'éthane avec un rendement de $2,2.10^{-7}$ mol.J^{-1}, de l'éthylène avec un rendement de $1,3.10^{-8}$ mol.J^{-1} et du propane avec une rendement de $2,7.10^{-8}$ mol.J^{-1}.

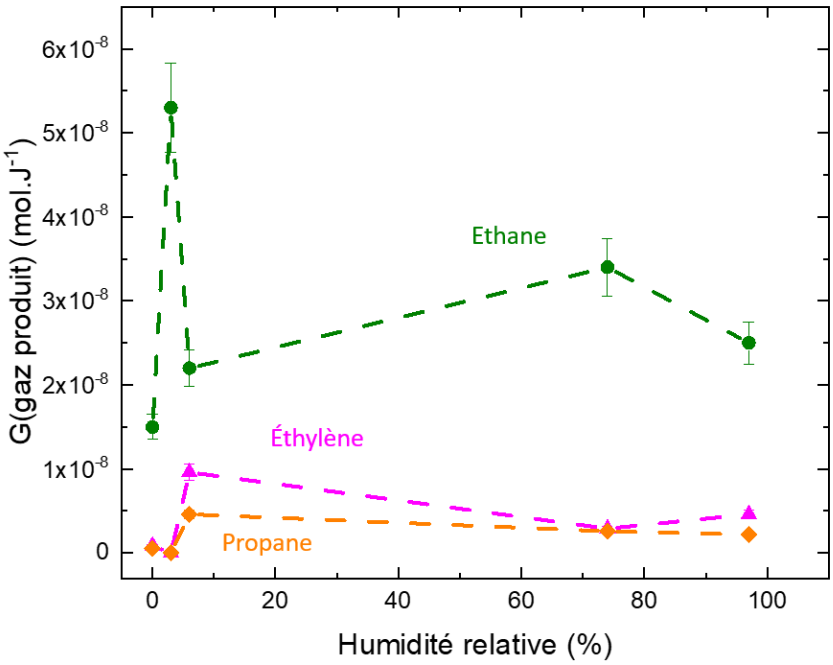

Figure 4.26. Rendements radiolytiques de l'éthane (C_2H_6), de l'éthylène (C_2H_4) et du propane (C_3H_8) mesurés dans des poudres d'IMO-CH_3 sèche et équilibrées à 3, 7, 74 et 97 % d'humidité relative. Les barres d'erreur sont estimées à 10 %. Les lignes pointillées sont représentées pour faciliter la lecture.

L'analyse des gaz produits par radiolyse dans les imogolites permet d'apporter des arguments dans la construction des mécanismes de radiolyse dans ces matériaux. C'est le sujet de la prochaine partie.

4.7. Mécanismes réactionnels lors de l'irradiation des imogolites

A partir des conclusions du devenir des porteurs de charges obtenus grâce à la plateforme ELYSE et de l'analyse des gaz formés sous irradiation développée dans la partie ci-dessus, nous pouvons proposer des mécanismes de radiolyse.

4.7.1. Détermination du rendement radiolytique de l'électron solvaté

L'irradiation des imogolites par les rayonnements ionisants entraîne la formation d'électrons (non solvatés) et de trous (réaction (4.R6)). Dans l'eau, il est établi que l'électron présolvaté se solvate en 250 fs.[42] L'électron présolvaté n'est pas détecté sur la plateforme ELYSE en raison de durée de vie très courte, de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes, et de son absorption à 1200 – 1250 nm.[43,44] Il peut se solvater en une espèces qui absorbe dans le domaine visible et présente un coefficient d'absorption molaire important à 680 nm.[7]

$$\text{Imogolite} \xrightarrow{\textit{Rayonnements ionisants}} e^- + h^+ \qquad (4.R6)$$

A partir des expériences d'absorption transitoire réalisées sur la plateforme ELYSE, il est possible de calculer le rendement radiolytique de l'électron solvaté dans les imogolites à différentes humidités relatives. L'absorbance A est définie selon les équations (4.8) & (4.9), où ε est le coefficient d'absorption molaire de l'électron solvaté (ici à 680 nm), l est le chemin optique, c est la concentration en électrons solvatés, G est le rendement radiolytique de l'électron solvaté (en mol.J^{-1}), D est la dose reçue par l'échantillon (en Gy) et ρ est la densité de l'échantillon. La masse surfacique σ, qui est le paramètre pertinent dans le cas de l'étude des films, peut être définie par l'équation (4.10). Le rendement radiolytique peut ensuite être exprimé selon l'équation (4.11).

$$A = \varepsilon l c = \varepsilon G D l \rho \qquad (4.8)\ \&\ (4.9)$$

$$\sigma = l\rho \qquad (4.10)$$

$$G = \frac{A}{\varepsilon D \sigma} \qquad (4.11)$$

Ainsi, en connaissant l'absorbance des films à un temps donné, leur masse surfacique, la dose déposée dans l'échantillon et le coefficient d'absorption molaire de l'électron solvaté dans l'eau comprise dans les imogolites, il est possible de calculer le rendement radiolytique de l'électron solvaté dans les films mesurés. Le coefficient d'absorption molaire de l'électron solvaté dans l'eau au sein des imogolites est supposé comme étant égal à celui dans l'eau liquide. Cette hypothèse est justifiée par le fait que les spectres obtenus par radiolyse pulsée dans les films hydratés d'imogolites sont similaires à celui mesuré dans l'eau liquide. Les absorbances des films à 680 nm, sept picosecondes après l'impulsion

aux différentes humidités relatives sont données dans la partie «4.5.1. Identification de l'espèce formée par radiolyse ». Les masses surfaciques des films mesurés (ayant reçu une dose de 115 Gy) et les valeurs du rendement radiolytique de l'électron solvaté sept picosecondes après l'impulsion dans les films d'imogolites sont présentés dans le Tableau 4.4.

Humidité relative (%)	IMO-OH				IMO-CH_3			
	σ ($g.m^{-2}$)	$G(e^-_{aq})^{7\,ps}$ ($mol.J^{-1}$)	$G(H_2)$ ($mol.J^{-1}$)	$\frac{G(e^-_{aq})^{7ps}}{G(H_2)}$	Masse surfacique films ($g.m^{-2}$)	$G(e^-_{aq})^{7\,ps}$ ($mol.J^{-1}$)	$G(H_2)$ ($mol.J^{-1}$)	$\frac{G(e^-_{aq})^{7ps}}{G(H_2)}$
3	204	0	$(2,3 \pm 0,2).10^{-7}$	-	206	$(3,6 \pm 0,4).10^{-7}$	$(2,9 \pm 0,3).10^{-7}$	1,2
11	206	$(1,6 \pm 0,2).10^{-7}$	$(1,3 \pm 0,1).10^{-7}$	1,2	214	Non déterminé	$(2,0 \pm 0,2).10^{-7}$	-
43	218	$(1,9 \pm 0,2).10^{-7}$	$(1,7 \pm 0,2).10^{-7}$	1,1	225	$(5,3 \pm 0,2).10^{-7}$	$(2,8 \pm 0,3).10^{-7}$	1,9

Tableau 4.4. Valeurs mesurées des masses surfaciques des films et valeurs calculées des rendements radiolytiques de l'électron aqueux et du dihydrogène (en $mol.J^{-1}$) en fonction de l'humidité relative. Le rendement radiolytique du dihydrogène est donné ici pour permettre la comparaison avec celui de l'électron solvaté. Dans le cas de l'eau liquide, $\frac{G(e^-_{aq})^{7ps}}{G(H_2)}$ est égal à 9,4.

Pour IMO-OH, le rendement radiolytique de formation de l'électron solvaté est du même ordre de grandeur que celui du dihydrogène, quoiqu'un peu supérieur sauf dans le cas de l'humidité relative de 3 %. Dans IMO-CH_3, le rendement de l'électron solvaté augmente de manière importante entre 3% et 43 % d'humidité relative. Le rapport des rendements de l'électron solvaté sur celui de production du dihydrogène est compris entre 1 et 2 pour les imogolites (Tableau 4.4). Dans le cas de l'eau liquide, le rendement de l'électron solvaté est de $4,4.10^{-7}$ $mol.J^{-1}$, sept picosecondes après le passage du rayonnement et celui du dihydrogène de $4,7.10^{-8}$ $mol.J^{-1}$. Le rapport de ces deux rendements est donc égal à 9,4, ce qui est très différent de la valeur obtenue pour les deux imogolites.[10,45] Nous en concluons que les mécanismes de radiolyse menant à la formation du dihydrogène sont différents dans l'eau liquide et dans les imogolites hydratées.

4.7.2. Mécanismes de radiolyse sur la surface externe des imogolites

4.7.2.1. Mécanismes de radiolyse sur la surface externe d'IMO-OH

Cas à faible humidité relative

Le rendement radiolytique maximum pour IMO-OH a lieu à 3 % d'humidité relative. Cependant, dans ces conditions, l'électron solvaté n'est pas détecté par radiolyse pulsée. En effet, peu de molécules d'eau externes sont disponibles pour solvater les électrons formés par l'irradiation. Nous supposons donc que la production de dihydrogène provient de l'électron pré-solvaté (qui en est un précurseur connu).[46] Deux phénomènes sont en compétition pour le devenir de l'électron pré-solvaté, la solvatation et la formation du radical anion de l'eau (réaction (4.R7)). C'est le processus d'attachement électronique. Cette dernière est favorisée en raison du faible nombre de molécules d'eau disponible à cette humidité relative. Le radical anion de l'eau est ainsi formé à la surface externe des nanotubes.[47] Cet anion se décompose en ion hydrure (réaction (4.R8)). Ce dernier réagit avec une autre molécule d'eau (réaction (4.R9)) pour produire du dihydrogène.[47–49]

$$e^- + H_2O \rightarrow H_2O^{\bullet -} \quad (4.R7)$$

$$H_2O^{\bullet -} \rightarrow H^- + {}^{\bullet}OH \quad (4.R8)$$

$$H^- + H_2O \rightarrow H_2 + OH^- \quad (4.R9)$$

Les réactions (4.R8) et (4.R9) sont décrites dans la littérature comme survenant dans l'eau glace et en phase gazeuse.[47,48] Dans le cas de faibles humidités relatives, l'eau est adsorbée sur la paroi de l'imogolite dans la cavité ou dans les micropores entre les tubes. Elle ne se comporte pas comme de l'eau liquide. Ce processus ne nécessite qu'un seul électron pour produire une molécule de dihydrogène, ce qui explique sa production importante à très faible humidité relative.

Notons que le radical hydroxyle produit dans la réaction (4.R8) est susceptible de réagir avec le dihydrogène (réaction (4.R10)). Il peut également réagir avec les fonctions Al-OH-Al de la surface externe des imogolites et ne pas affecter la production de dihydrogène. Les fonctions Al-OH-Al agissent ainsi en tant que capteurs des radicaux hydroxyles. Dans le cas du plus haut rendement radiolytique du dihydrogène à 3 % d'humidité relative ($2{,}3.10^{-7}$ mol.J^{-1}) et dans l'hypothèse qu'un radical hydroxyle réagisse avec une fonction Al-OH-Al, la proportion de ces fonctions affectées peut être calculée. La quantité de fonctions Al-OH-Al affectées par kilogramme d'IMO-OH à une dose de 160 kGy (dose cumulée maximale déposée au cours des mesures de rendement radiolytique) est de $3{,}7.10^{-2}$ mol.kg^{-1}. La masse molaire d'une unité structurale d'IMO-OH est 198 g.mol^{-1}. Elle permet de calculer la quantité de fonctions hydroxyles affectées en fonction de la quantité d'IMO-OH, à savoir $7{,}3.10^{-3}$ $mol_{Al\text{-}OH\text{-}Al\ affectées}.mol^{-1}{}_{IMO\text{-}OH}$. Cette valeur correspond aussi au nombre de fonctions hydroxyles

affectées par unité structurale d'IMO-OH pour une dose de 160 kGy. Nous concluons donc que 0,73 % des fonctions Al-OH-Al sont modifiées dans les nanotubes d'IMO-OH dans ces conditions. Cette contribution est donc considérée comme minoritaire. Notons que le maximum du rendement radiolytique du dihydrogène à 3 % d'humidité relative dans IMO-OH mesuré à $2{,}3.10^{-7}$ mol.J^{-1} correspond au rendement maximal possible dans l'eau ($2{,}2.10^{-7}$ mol.J^{-1}).[50] En conséquence, en plus de la production efficace selon l'attachement électronique de l'électron présolvaté (réactions (4.R7), (4.R8) et (4.R9)), le dihydrogène est effectivement protégé de la réaction avec le radical hydroxyle. Ce phénomène a déjà été décrit dans les talcs et dans des silices poreuses.[13,50,51]

$$^{\bullet}OH + H_2 \rightarrow H^{\bullet} + H_2O \qquad (4.R10)$$

Le radical anion de l'eau peut aussi se décomposer selon la réaction (4.R11), ce qui conduit directement à la production de dihydrogène par la dimérisation des atomes d'hydrogène suivant la réaction (4.R12). L'existence d'atomes d'hydrogène est reportée dans des matériaux où l'eau est confinée tels que des talcs et des zéolithes.[13,52] Cependant, des expériences préliminaires de résonance paramagnétique électronique (RPE) effectuées à 95 K sur les imogolites irradiées à une dose de 6 à 9 kGy n'ont pas démontré la présence d'atomes d'hydrogène. Dans le cadre de ce travail, l'analyse détaillée des spectres RPE obtenus n'a pas été réalisée. La compréhension des nombreux signaux présents sur ces spectres serait une avancée intéressante pour conforter les mécanismes réactionnels proposés dans ce chapitre. La technique de RPE et les mesures réalisées sur les poudres d'imogolites sont présentées en Annexe A.1. Les réactions (4.R11) et (4.R12) sont donc mentionnées ici mais aucune preuve expérimentale n'indique leur existence au sein des imogolites irradiées.

$$H_2O^{\bullet -} \rightarrow H^{\bullet} + {}^{-}OH \qquad (4.R11)$$

$$H^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2 \qquad (4.R12)$$

Cas à humidité relative croissante

Quand l'humidité relative augmente, la solvatation de l'électron devient majoritaire. L'électron solvaté produit du dihydrogène selon la réaction (4.R13). Notons que l'écriture e^{-}_{aq} comprend la présence d'une molécule d'eau.

$$2\ e^{-}_{aq} \rightarrow H_2 + 2\,{}^{-}OH \qquad (4.R13)$$

Un seul électron présolvaté est nécessaire pour la production d'une molécule de dihydrogène (réactions (4.R7), (4.R8) et (4.R9)). Cependant, deux électrons solvatés réagissent ensemble pour produire une molécule de dihydrogène (réaction (4.R13)). Cela explique que le rendement radiolytique est maximal à 3 % d'humidité relative puisque c'est préférentiellement l'électron présolvaté qui réagit dans ces conditions.

La différence de réactivité entre électrons présolvatés et électrons solvatés rend compte du fait que la valeur du rendement radiolytique du dihydrogène à 3 % d'humidité relative dans les imogolites soit près de six fois supérieure à celle mesurée dans l'eau liquide. Le schéma réactionnel change donc entre ces deux cas. Les processus s'appuyant sur l'électron solvaté et sur l'électron pré-solvaté reposent donc sur un équilibre qui s'étend sur tout la gamme d'humidité relative.

4.7.2.2. Mécanismes de radiolyse sur la surface externe d'IMO-CH_3

Dans IMO-CH_3, l'absorbance mesurée par radiolyse pulsée est plus importante à 43 % qu'à 3 % d'humidité relative (Figure 4.19). Cela s'explique par le fait que dans cette imogolite, l'eau se trouve quasi exclusivement à l'extérieur de nanotubes. Il y a donc plus d'eau sur la surface externe quand l'humidité relative augmente. La probabilité de solvatation de l'électron augmente ainsi que l'absorbance associée à l'électron solvaté.

De plus, dans IMO-CH_3 à 3 % d'humidité relative, contrairement à IMO-OH, l'eau se trouve sur la surface externe. La solvatation de l'électron et donc la réaction (4.R13) devraient être favorisées par rapport à l'attachement électronique mettant en jeu l'électron présolvaté. Cependant, les réactions (4.R7), (4.R8) et (4.R9) doivent avoir lieu puisque le rendement radiolytique de production du dihydrogène est aussi maximal à 3 % d'humidité dans IMO-CH_3.

4.7.3. Mécanismes de radiolyse sur la surface interne des imogolites

4.7.3.1. Mécanismes de radiolyse sur la surface interne d'IMO-OH

La radiolyse directe de l'eau interne d'IMO-OH a lieu. Cependant, elle représente tout au plus 11,8 % de la masse totale de l'échantillon (Tableau 4.1). De plus, dans l'hypothèse d'une séparation de charge efficace, l'électron e^- se dirige vers la surface externe du nanotube et, donc, le trou h^+ est à l'inverse conduit vers l'intérieur de la cavité. Dans le cas d'IMO-OH, le trou est susceptible de se recombiner avec les électrons générés par la radiolyse de l'eau confinée au sein du nanotube. La réactivité de cette eau confinée serait ainsi réduite par la séparation de charges. Ainsi, la contribution de la radiolyse directe de l'eau interne à la production du dihydrogène est donc considérée comme minoritaire.

Les trous dirigés vers la surface interne d'IMO-OH sont susceptibles de réagir avec les fonctions silanols selon la réaction (4.R14).

$$SiOH + h^+ \rightarrow SiO^\bullet + H^+ \qquad (4.R14)$$

De plus, pour produire une molécule de dihydrogène, les protons doivent être réduits par un électron (lui-même dirigé vers l'extérieur selon la séparation de charges). Cela suggère la diffusion des protons

à l'extérieur des tubes. Les atomes d'hydrogène obtenus peuvent ensuite se dimériser selon la réaction (4.R12) pour produire du dihydrogène. Notons que les ions H^+ peuvent aussi réagir avec les électrons générés par la radiolyse de l'eau.

Selon des modélisations de mécanique quantique appliquées à la silice, le radical $SiO^\bullet$ peut par ailleurs réagir avec une molécule d'eau pour produire un radical hydroxyle selon la réaction (4.R15).[53] Ce dernier peut aussi être produit selon la réaction (4.R16) avec l'eau interne selon un transfert de trou. C'est un processus décrit dans les zéolithes.[54] Ces radicaux hydroxyles peuvent ensuite se dimériser pour produire de l'eau oxygénée (H_2O_2).

$$SiO^\bullet + H_2O \rightarrow SiOH + {}^\bullet OH \quad (4.R15)$$

$$h^+ + (H_2O)_n \rightarrow {}^\bullet OH + (H_2O)_{n-1}H^+ \quad (4.R16)$$

4.7.3.2. Mécanismes de radiolyse sur la surface interne d'IMO-CH_3

Dans le cas d'IMO-CH_3, du dihydrogène est aussi formé au sein de la cavité par radiolyse des fonctions méthyles. La radiolyse des fonctions Al-OH-Al est négligeable (voir la partie « 4.6.2. Rendement radiolytique du dihydrogène en fonction de l'humidité relative »). La différence de rendement radiolytique de production de dihydrogène entre le deux imogolites peut être attribuée à la radiolyse des groupes méthyles (voir la courbe de différence en vert sur la Figure 4.25.a). Cette hypothèse est corroborée par le fait que la production interne de dihydrogène est similaires à celle du méthane (Figure 4.23 et Figure 4.25). Le rendement de ce dernier est constant quand l'humidité relative augmente jusqu'à 43 %, puis diminue aux plus hautes humidités relatives.

L'arrivée du trou après l'irradiation peut entraîner deux ruptures de liaison différentes : la liaison C-H ou la liaison Si-C. Dans le cas de la rupture de la liaison C-H, la réaction (4.R17) peut être écrite. Après passivation avec les molécules d'eau présentes dans le tubes (réaction (4.R18)), les espèces Si-CH_2OH, H^+ et $H^\cdot$ sont produites.

$$Si\text{-}CH_3 + h^+ \rightarrow Si\text{-}CH_2^{+\bullet} + H^\bullet \quad (4.R17)$$

$$Si\text{-}CH_2^{+\bullet} + H_2O \rightarrow Si\text{-}CH_2OH + H^+ \quad (4.R18)$$

Dans le cas d'une rupture de la liaison Si-C, les réactions (4.R19) et (4.R20) mènent à la production de Si-OH, H^+ et ${}^\bullet CH_3$.

$$Si\text{-}CH_3 + h^+ \rightarrow Si^{+\cdot} + {}^\bullet CH_3 \quad (4.R19)$$

$$Si^{+\cdot} + H_2O \rightarrow Si\text{-}OH + H^+ \quad (4.R20)$$

La rupture de la liaison Si-C et la formation des fonctions silanol (Si-OH) après irradiation d'IMO-CH_3 a été mise en évidence par les mesures de RMN du solide (partie « 4.4.2.2. Comparaison structurale

d'IMO-CH_3 avant et après irradiation »). Ainsi, sous irradiation, la surface interne d'IMO-CH_3 devient plus hydrophile. Cette conversion est toutefois assez faible. En effet, pour une irradiation de 520 kGy et un rendement radiolytique de méthane de $1{,}4.10^{-7}$ mol.J^{-1}, 1,4 % des fonctions méthyles de la surface interne serait modifiées. Ce calcul est détaillé dans les annexes en partie « A.2. Nombre de radicaux méthyles formés par unité structurale d'IMO-CH_3 pour une dose de 520 kGy ». L'analyse des spectres CP-MAS $\{^1H\}$ ^{29}Si d'IMO-CH_3 avant et après irradiation (Figure 4.17.b) indique que le rapport des aires des pics associés à Si-OH et Si-CH_3 est de 6,7 %. Notons toutefois que les mesures de polarisation croisée sont difficilement quantitatives.

Par ailleurs, la rupture de la liaison C-H et la formation des fonctions Si-CH_2OH n'est pas démontrée par les mesures de RMN du solide. Cependant, cette méthode n'est pas très sensible et il est possible que ces fonctions existent sans être détectées.

La rupture des liaisons C-H et Si-C de manière équiprobable entraînerait la formation de trois atomes d'hydrogène $H^\bullet$ et d'un radical méthyle $^\bullet CH_3$. Puisque le méthane est produit à partir de ces espèces selon la réaction (4.R21) et puisque les atomes d'hydrogène peuvent générer du dihydrogène selon la réaction (4.R12), alors la production de ces deux gaz dans la cavité devrait être identiques. Cette conclusion est cohérente avec le rendement du méthane et la différence de rendement de dihydrogène entre IMO-OH et IMO-CH_3 (Figure 4.25.a). Notons que l'énergie de la liaison C-H (411 kJ.mol^{-1}) est supérieur à celle de la liaison Si-C (318 kJ.mol^{-1}).[55–57] Un léger excès de production du radical $^\bullet CH_3$ est donc attendu. Cela explique la formation de petits gaz carbonés tels que l'éthane par dimérisation de cette espèce selon la réaction (4.R22).

$$^\bullet CH_3 + H^\bullet \rightarrow CH_4 \qquad (4.R21)$$

$$^\bullet CH_3 + {}^\bullet CH_3 \rightarrow C_2H_6 \qquad (4.R22)$$

Les autres gaz carbonés produits par la radiolyse et quantifiés par spectrométrie de masse (l'éthylène (C_2H_4) et le propane (C_3H_8)), peuvent provenir de réactions de transfert de trous aux fonctions Si-CH_3 selon la réaction (4.R23) par analogie avec la radiolyse du méthane.[10] Le cation Si-CH_3^+ formé peut réagir avec une autre fonction méthyle pour former un radical $^\bullet CH_2$ (réaction (4.R24)). La réaction entre les radicaux $^\bullet CH_2$ et $^\bullet CH_3$ permet la formation d'éthylène selon les réactions (4.R25), (4.R26) et (4.R28) et de propane selon les réactions (4.R26) et (4.R27).

$$Si\text{-}CH_3 + h^+ \rightarrow Si\text{-}CH_3^+ \qquad (4.R23)$$

$$Si\text{-}CH_3^+ + Si\text{-}CH_3 \rightarrow Si\text{-}CH_4^+ + {}^\bullet Si + {}^\bullet CH_2 \qquad (4.R24)$$

$$^\bullet CH_2 + {}^\bullet CH_2 \rightarrow C_2H_4 \qquad (4.R25)$$

$$^\bullet CH_2 + {}^\bullet CH_3 \rightarrow {}^\bullet C_2H_5 \qquad (4.R26)$$

$$^\bullet C_2H_5 + {}^\bullet CH_3 \rightarrow C_3H_8 \qquad (4.R27)$$

$$^{\bullet}C_2H_5 + {}^{\bullet}CH_3 \rightarrow CH_4 + C_2H_4 \qquad (4.R28)$$

La réaction (4.R24) entre le cation $Si\text{-}CH_3^+$ et la fonction $Si\text{-}CH_3$ est proposée car nous écartons ici la radiolyse de l'éthane qui conduit à la production d'éthylène. L'éthylène est un produit de la radiolyse de l'éthane avec un rendement radiolytique de 5.10^{-9} mol.J^{-1}, mesuré dans l'éthane pur (dans le cas d'une irradiation à l'aide d'une source de rayonnements gamma).[10] Ce processus ne justifie donc pas le rendement radiolytique de l'éthylène valant 5.10^{-9} mol.J^{-1} à partir de celui de l'éthane valant 3.10^{-8} mol.J^{-1}.

4.7.4. Diffusion des produits de la radiolyse et humidité relative

La diffusion des espèces produites sous irradiation dépend de l'humidité relative de la poudre. Pour estimer l'influence de cette diffusion sur le rendement radiolytique de dihydrogène ou de méthane mesuré à l'équilibre, nous prenons ici l'exemple du méthane produit à partir du radical méthyle. Nous calculons donc la production de radicaux $^{\bullet}CH_3$ produits sous irradiation pour une impulsion de 27 Gy. Pour un rendement radiolytique du méthane de $1{,}4.10^{-7}$ mol.J^{-1} (Tableau 4.3), qui correspond aux rendements à 11 et 43 % d'humidité relative, et pour une dose de 27 Gy, la quantité de matière de méthane produit par kilogramme d'IMO-CH_3 est $3{,}8.10^{-6}$ mol.kg^{-1}. Sachant que la masse molaire d'IMO-CH_3 vaut 7,370 kg.mol^{-1}.nm^{-1} (pour un anneau à seize motifs), nous pouvons calculer que le nombre de molécules de méthane formées par nanomètre d'IMO-CH_3 est de $2{,}8.10^{-5}$ nm^{-1}. Selon la réaction (4.R21), un radical méthyle est nécessaire pour produire une molécule de méthane. Un nanotube d'imogolite mesurant en moyenne quelques centaines de nanomètres, alors, moins d'un radical méthyle est produit par nanotube pour une impulsion de 27 Gy. Cela signifie que pour la production de cette espèce, la diffusion dans la phase gazeuse est primordiale. Lorsque l'humidité relative augmente, l'eau bloque la circulation des gaz en réduisant la porosité, justifiant ainsi la baisse globale des rendements radiolytiques, en particulier à très haute humidité relative (74 – 97 %) (Figure 4.23 et Figure 4.25.a).

La recherche des possibles gaz issus de la réaction entre les radicaux produits au cours de la radiolyse et de l'eau présente dans les mésopores n'a pas été concluante. Les mesures de spectrométrie de masse et de chromatographie en phase gazeuse associée à la spectrométrie de masse (GC-MS) n'ont pas mis en évidence la présence d'autres gaz que ceux déjà présentés dans ce chapitre.

4.7.5. Discussion des mécanismes de radiolyse dans les imogolites

Aux très hautes humidités relatives (74 – 97 %), la radiolyse de l'eau remplissant les mésopores définit entre les fagots d'imogolites justifie que le rendement radiolytique du dihydrogène tende vers la valeur

reportée dans l'eau liquide (Figure 4.23). Plus la couche d'eau s'épaissit à la surface des nanotubes, plus l'électron est solvaté et plus les phénomènes mis en jeu s'approchent de la radiolyse de l'eau liquide. Les réactions favorisant une production efficace de dihydrogène à partir de l'électron présolvaté ((4.R7), (4.R8) et (4.R9)) sont en effet moins probables.

Cette conclusion ne justifie pas le second maximum du rendement radiolytique du dihydrogène à 43 % d'humidité relative mesuré pour les deux imogolites. A ce stade, il est difficile d'expliquer ce comportement. Des mesures de rendement radiolytique du dihydrogène sur des imogolites équilibrées à un plus grand nombre d'humidités relatives permettraient d'affiner l'allure de la courbe d'évolution de rendements en fonction de l'humidité relative. Cela supposerait l'utilisation d'un grand nombre de sels pour équilibrer les imogolites ou la mise en place d'un nouveau système expérimental.

De plus, le maximum du rendement radiolytique du dihydrogène à 3 % d'humidité relative dans IMO-OH mesuré à $2{,}3.10^{-7}$ mol.J^{-1} correspond au rendement maximal possible dans l'eau liquide ($2{,}2.10^{-7}$ mol.J^{-1}).[50] En conséquence, en plus de la production efficace selon l'attachement électronique de l'électron présolvaté (réactions (4.R7), (4.R8) et (4.R9)), le dihydrogène est protégé de la réaction avec le radical hydroxyle. Ce phénomène a déjà été décrit dans les talcs et dans des silices poreuses.[13,50,51] Nous supposons que les fonctions Al-OH-Al sont des capteurs de ce radical.

Enfin, un résumé des réactions de radiolyse dans les imogolites hydratées est proposé en Figure 4.27.

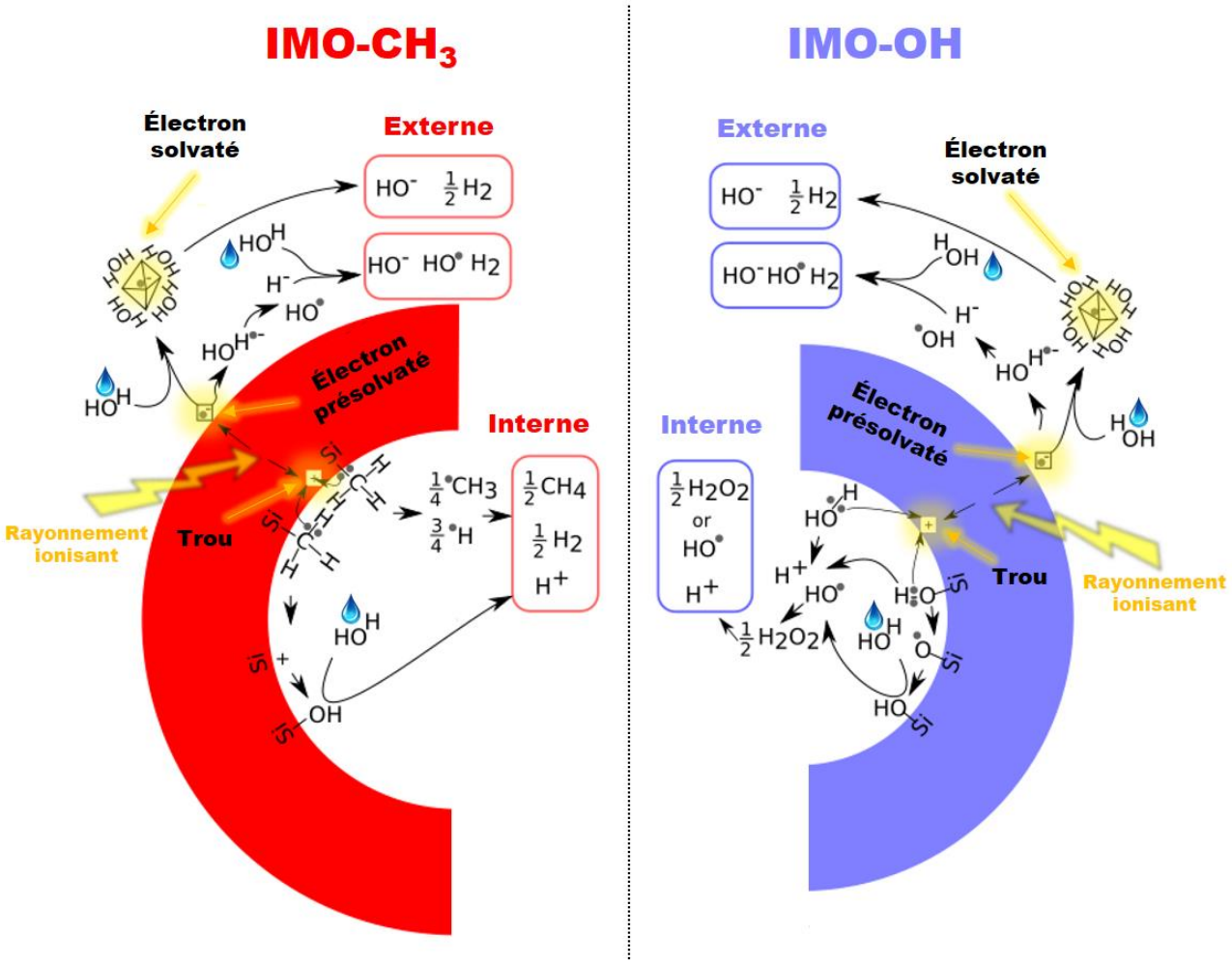

Figure 4.27. Schéma représentant les mécanismes de réaction sous irradiation dans les imogolites.

4.8. Conclusion

Les rayonnements ionisants produisent des charges au sein des imogolites. Nous montrons à l'aide de la radiolyse pulsée que l'électron est dirigé vers la surface externe. En effet, l'électron solvaté est détecté et quantifié dans des IMO-CH_3, dont la cavité interne est hydrophobe et donc incapable de solvater l'électron. De plus, l'électron solvaté n'est pas mesuré dans les IMO-OH équilibrée à faible humidité relative, dont l'eau est présente dans la cavité interne uniquement.

La production de dihydrogène est significative dès l'adsorption des premières molécules d'eau. Dans ces conditions de faibles humidités relatives, la solvatation de l'électron se trouvant à la surface externe des nanotubes n'est pas possible. L'électron pré-solvaté suit un processus d'attachement dissociatif avec une molécule d'eau pour générer un radical anionique d'eau. Ce dernier relâche un hydrure, espèce qui, en réagissant avec une molécule d'eau, produit du dihydrogène. Lorsque la quantité d'eau augmente dans IMO-OH, l'électron est facilement solvaté. Deux électrons solvatés réagissent ensemble pour produire du dihydrogène.

La production de dihydrogène est plus importante dans IMO-CH_3 comparé à IMO-OH car les trous générés sous irradiation sont dirigés vers la surface interne et réagissent avec les fonctions méthyles, présentes dans la cavité. Cette interaction entraine la rupture des fonctions C-H et Si-C menant à la formation de dihydrogène, de méthane et d'autres petits gaz carbonés (éthane, éthylène et propane). Le clivage de la liaison Si-C est montré par des expériences de RMN du solide réalisées sur des imogolites avant et après irradiation.

Les mécanismes de radiolyse proposés dans ce travail sont résumés dans la Figure 4.27. Ils sont cohérents avec la conclusion du Chapitre 3 à propos de la séparation de charges à travers la paroi liée à la courbure des imogolites. Le comportement sous irradiation des imogolites permet de mieux comprendre leur réactivité, en particulier leur interaction avec l'eau, et le devenir des porteurs de charges après formation.

Le chapitre suivant se concentre sur le comportement du ferrocène, dont les propriétés d'oxydo-réduction sont décrites en détails dans la littérature, lorsqu'il est encapsulé dans IMO-CH_3.

4.9. Bibliographie

(1) *Radiation Chemistry: From Basics to Applications in Material and Life Sciences*; Spotheim-Maurizot, M., Ed.; L'actualité chimique livres; EDP Sciences: Les Ulis, France, 2008.

(2) Le Caër, S. Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H2 Production under Ionizing Radiation. *Water* **2011**, *3* (1), 235–253. https://doi.org/10.3390/w3010235.

(3) Lainé, M.; Balan, E.; Allard, T.; Paineau, E.; Jeunesse, P.; Mostafavi, M.; Robert, J.-L.; Caër, S. L. Reaction Mechanisms in Swelling Clays under Ionizing Radiation: Influence of the Water Amount and of the Nature of the Clay Mineral. *RSC Adv.* **2016**, *7* (1), 526–534. https://doi.org/10.1039/C6RA24861F.

(4) Lainé, M. *Etude Du Comportement de Matériaux Argileux Sous Rayonnement Ionisant*; Paris Saclay, 2017.

(5) Swiatla-Wojcik, D.; Buxton, G. V. Modeling of Radiation Spur Processes in Water at Temperatures up to 300.Degree. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (29), 11464–11471. https://doi.org/10.1021/j100029a026.

(6) Ferradini, C.; Jay-Gerin, J.-P. La Radiolyse de l'eau et Des Solutions Aqueuses : Historique et Actualité. *Can. J. Chem.* **1999**, *77* (9), 1542–1575. https://doi.org/10.1139/v99-162.

(7) Torche, F.; Marignier, J.-L. Direct Evaluation of the Molar Absorption Coefficient of Hydrated Electron by the Isosbestic Point Method. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (29), 7201–7206. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.6b04796.

(8) Torche, F. Contribution à l'étude des électrons solvatés dans l'eau et les alcools et des processus radiolytiques dans les carbonates organiques par radiolyse impulsionnelle picoseconde. phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2012.

(9) El Omar, A. K.; Schmidhammer, U.; Jeunesse, P.; Larbre, J.-P.; Lin, M.; Muroya, Y.; Katsumura, Y.; Pernot, P.; Mostafavi, M. Time-Dependent Radiolytic Yield of OH• Radical Studied by Picosecond Pulse Radiolysis. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (44), 12212–12216. https://doi.org/10.1021/jp208075v.

(10) Spinks, J. W. T.; Woods, R. J. An Introduction to Radiation Chemistry. **1990**.

(11) Fourdrin, C.; Aarrachi, H.; Latrille, C.; Esnouf, S.; Bergaya, F.; Le Caër, S. Water Radiolysis in Exchanged-Montmorillonites: The H2 Production Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (16), 9530–9537. https://doi.org/10.1021/es401490t.

(12) Foct, F.; Giandomenico, M.-V. D.; Bouniol, P. Modelling of Hydrogen Production from Pore Water Radiolysis in Cemented Intermediate Level Waste. *EPJ Web Conf.* **2013**, *56*, 05002. https://doi.org/10.1051/epjconf/20135605002.

(13) Lainé, M.; Allard, T.; Balan, E.; Martin, F.; Von Bardeleben, H. J.; Robert, J.-L.; Caër, S. L. Reaction Mechanisms in Talc under Ionizing Radiation: Evidence of a High Stability of H• Atoms. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (4), 2087–2095. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11396.

(14) Liao, Y.; Picot, P.; Brubach, J.-B.; Roy, P.; Le Caër, S.; Thill, A. Self-Supporting Thin Films of Imogolite and Imogolite-like Nanotubes for Infrared Spectroscopy. *Appl. Clay Sci.* **2017**. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.005.

(15) Liao, Y.; Picot, P.; Lainé, M.; Brubach, J.-B.; Roy, P.; Thill, A.; Caër, S. L. Tuning the Properties of Confined Water in Standard and Hybrid Nanotubes: An Infrared Spectroscopic Study. *Nano Res.* **2018**, 1–15. https://doi.org/10.1007/s12274-018-2060-6.

(16) Caër, S. L.; Pignié, M.-C.; Berrod, Q.; Grzimek, V.; Russina, M.; Carteret, C.; Thill, A.; Zanotti, J.-M.; Teixeira, J. Dynamics in Hydrated Inorganic Nanotubes Studied by Neutron Scattering: Towards Nanoreactors in Water. *Nanoscale Adv.* **2021**, *3* (3), 789–799. https://doi.org/10.1039/D0NA00765J.

(17) Gustafsson, J. P. The Surface Chemistry of Imogolite. *Clays Clay Miner.* **2001**, *49* (1), 73–80. https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490106.

(18) Horikawa, Y. Electrophoretic Mobility of Binary Mixtures of Imogolite and Some Other Clay Minerals in Aqueous Suspensions. *Clay Sci.* **1976**, *5* (1), 43–50. https://doi.org/10.11362/jcssjclayscience1960.5.43.

(19) Thill, A. Chapter 10 - Characterisation of Imogolite by Microscopic and Spectroscopic Methods. In *Developments in Clay Science*; Yuan, P., Thill, A., Bergaya, F., Eds.; Nanosized Tubular Clay Minerals; Elsevier, 2016; Vol. 7, pp 223–253. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00010-8.

(20) Boyer, M.; Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Thill, A. Aqueous Dispersion State of Amphiphilic Hybrid Aluminosilicate Nanotubes. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *96*, 45–49. https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.022.

(21) Paineau, E.; Krapf, M.-E. M.; Amara, M.-S.; Matskova, N. V.; Dozov, I.; Rouzière, S.; Thill, A.; Launois, P.; Davidson, P. A Liquid-Crystalline Hexagonal Columnar Phase in Highly-Dilute Suspensions of Imogolite Nanotubes. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10271. https://doi.org/10.1038/ncomms10271.

(22) Paineau, E.; Amara, M. S.; Monet, G.; Peyre, V.; Rouzière, S.; Launois, P. Effect of Ionic Strength on the Bundling of Metal Oxide Imogolite Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (39), 21740–21749. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07391.

(23) Amara, M. S.; Rouzière, S.; Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Thill, A.; Launois, P. Hexagonalization of Aluminogermanate Imogolite Nanotubes Organized into Closed-Packed Bundles. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (17), 9299–9306. https://doi.org/10.1021/jp5029678.

(24) Bonelli, B.; Bottero, I.; Ballarini, N.; Passeri, S.; Cavani, F.; Garrone, E. IR Spectroscopic and Catalytic Characterization of the Acidity of Imogolite-Based Systems. *J. Catal.* **2009**, *264* (1), 15–30. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.03.003.

(25) Neimark, A. V. Percolation Theory of Capillary Hysteresis Phenomena and Its Application for Characterization of Porous Solids. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Unger, K. K., Eds.; Characterization of Porous Solids II; Elsevier, 1991; Vol. 62, pp 67–74. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61310-5.

(26) Sing, K. S. W.; Williams, R. T. Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2004**, *22* (10), 773–782. https://doi.org/10.1260/0263617053499032.

(27) Amara, M. S.; Paineau, E.; Rouzière, S.; Guiose, B.; Krapf, M.-E. M.; Taché, O.; Launois, P.; Thill, A. Hybrid, Tunable-Diameter, Metal Oxide Nanotubes for Trapping of Organic Molecules. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (5), 1488–1494. https://doi.org/10.1021/cm503428q.

(28) Konduri, S.; Tong, H. M.; Chempath, S.; Nair, S. Water in Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes: Diffusion and Adsorption Properties. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (39), 15367–15374. https://doi.org/10.1021/jp8025144.

(29) Scalfi, L.; Fraux, G.; Boutin, A.; Coudert, F.-X. Structure and Dynamics of Water Confined in Imogolite Nanotubes. *Langmuir* **2018**, *34* (23), 6748–6756. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01115.

(30) Or, D.; Tuller, M. Liquid Retention and Interfacial Area in Variably Saturated Porous Media: Upscaling from Single-Pore to Sample-Scale Model. *Water Resour. Res.* **1999**, *35* (12), 3591–3605. https://doi.org/10.1029/1999WR900262.

(31) Müller, D.; Gessner, W.; Behrens, H. J.; Scheler, G. Determination of the Aluminium Coordination in Aluminium-Oxygen Compounds by Solid-State High-Resolution 27Al NMR. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79* (1), 59–62. https://doi.org/10.1016/0009-2614(81)85288-8.

(32) Goodman, B. A.; Russell, J. D.; Montez, B.; Oldfield, E.; Kirkpatrick, R. J. Structural Studies of Imogolite and Allophanes by Aluminum-27 and Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Phys. Chem. Miner.* **1985**, *12* (6), 342–346. https://doi.org/10.1007/BF00654344.

(33) Yucelen, G. I.; Choudhury, R. P.; Leisen, J.; Nair, S.; Beckham, H. W. Defect Structures in Aluminosilicate Single-Walled Nanotubes: A Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Investigation. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (32), 17149–17157. https://doi.org/10.1021/jp3059728.

(34) Barron, P. F.; Wilson, M. A.; Campbell, A. S.; Frost, R. L. Detection of Imogolite in Soils Using Solid State 29Si NMR. *Nature* **1982**, *299* (5884), 616–618. https://doi.org/10.1038/299616a0.

(35) Lange, T.; Charpentier, T.; Gobeaux, F.; Charton, S.; Testard, F.; Thill, A. Partial Transformation of Imogolite by Decylphosphonic Acid Yields an Interface Active Composite Material. *Langmuir* **2019**, *35* (11), 4068–4076. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b04242.

(36) Angeli, F.; Charpentier, T.; Ligny, D. D.; Cailleteau, C. Boron Speciation in Soda-Lime Borosilicate Glasses Containing Zirconium. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93* (9), 2693–2704. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03771.x.

(37) Elliott, J. D.; Poli, E.; Scivetti, I.; Ratcliff, L. E.; Andrinopoulos, L.; Dziedzic, J.; Hine, N. D. M.; Mostofi, A. A.; Skylaris, C.; Haynes, P. D.; Teobaldi, G. Chemically Selective Alternatives to Photoferroelectrics for Polarization-Enhanced Photocatalysis: The Untapped Potential of Hybrid Inorganic Nanotubes. *Adv. Sci.* **2016**, *4* (2). https://doi.org/10.1002/advs.201600153.

(38) Poli, E.; Elliott, J. D.; Ratcliff, L. E.; Andrinopoulos, L.; Dziedzic, J.; Hine, N. D. M.; Mostofi, A. A.; Skylaris, C.-K.; Haynes, P. D.; Teobaldi, G. The Potential of Imogolite Nanotubes as (Co-)Photocatalysts: A Linear-Scaling Density Functional Theory Study. *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, *28* (7), 074003. https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/7/074003.

(39) Poli, E.; Elliott, J. D.; Hine, N. D. M.; Mostofi, A. A.; Teobaldi, G. Large-Scale Density Functional Theory Simulation of Inorganic Nanotubes: A Case Study on Imogolite Nanotubes. *Mater. Res. Innov.* **2015**, *19* (sup4), S272–S282. https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001560.

(40) Brodie-Linder, N.; Caër, S. L.; Shahdo Alam, M.; Philippe Renault, J.; Alba-Simionesco, C. H 2 Formation by Electron Irradiation of SBA -15 Materials and the Effect of CuII Grafting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (42), 14188–14195. https://doi.org/10.1039/C0CP00115E.

(41) Kaddissy, J. A.; Esnouf, S.; Durand, D.; Saffre, D.; Foy, E.; Renault, J.-P. Radiolytic Events in Nanostructured Aluminum Hydroxides. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (11), 6365–6373. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b13104.

(42) Balcerzyk, A.; Schmidhammer, U.; Wang, F.; de la Lande, A.; Mostafavi, M. Ultrafast Scavenging of the Precursor of H• Atom, (e–, H3O+), in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (34), 9060–9066. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.6b04944.

(43) Lu, Q.-B.; Baskin, J. S.; Zewail, A. H. The Presolvated Electron in Water: Can It Be Scavenged at Long Range? *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (29), 10509–10514. https://doi.org/10.1021/jp0400824.

(44) Migus, A.; Gauduel, Y.; Martin, J. L.; Antonetti, A. Excess Electrons in Liquid Water: First Evidence of a Prehydrated State with Femtosecond Lifetime. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58* (15), 1559–1562. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.1559.

(45) Wang, F.; Schmidhammer, U.; Larbre, J.-P.; Zong, Z.; Marignier, J.-L.; Mostafavi, M. Time-Dependent Yield of the Hydrated Electron and the Hydroxyl Radical in D2O: A Picosecond Pulse Radiolysis Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (23), 15671–15679. https://doi.org/10.1039/C8CP02276C.

(46) LaVerne, J. A.; Pimblott, S. M. New Mechanism for H2 Formation in Water. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (44), 9820–9822. https://doi.org/10.1021/jp002893n.

(47) Kimmel, G. A.; Orlando, T. M.; Vézina, C.; Sanche, L. Low-energy Electron-stimulated Production of Molecular Hydrogen from Amorphous Water Ice. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101* (4), 3282–3286. https://doi.org/10.1063/1.468430.

(48) Rowntree, P.; Parenteau, L.; Sanche, L. Electron Stimulated Desorption via Dissociative Attachment in Amorphous H2O. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94* (12), 8570–8576. https://doi.org/10.1063/1.460090.

(49) Cobut, V.; Jay-Gerin, J.-P.; Frongillo, Y.; Patau, J. P. On the Dissociative Electron Attachment as a Potential Source of Molecular Hydrogen in Irradiated Liquid Water. *Radiat. Phys. Chem.* **1996**, *47* (2), 247–250. https://doi.org/10.1016/0969-806X(94)00175-J.

(50) Rotureau, P.; Renault, J. P.; Lebeau, B.; Patarin, J.; Mialocq, J.-C. Radiolysis of Confined Water: Molecular Hydrogen Formation. *ChemPhysChem* **2005**, *6* (7), 1316–1323. https://doi.org/10.1002/cphc.200500042.

(51) Caër, S. L.; Rotureau, P.; Brunet, F.; Charpentier, T.; Blain, G.; Renault, J. P.; Mialocq, J.-C. Radiolysis of Confined Water: Hydrogen Production at a High Dose Rate. *ChemPhysChem* **2005**, *6* (12), 2585–2596. https://doi.org/10.1002/cphc.200500185.

(52) Chemerisov, S. D.; Trifunac, A. D. Probing Nanoconfined Water in Zeolite Cages: H Atom Dynamics and Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *347* (1), 65–72. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)01009-0.

(53) Narayanasamy, J.; Kubicki, J. D. Mechanism of Hydroxyl Radical Generation from a Silica Surface: Molecular Orbital Calculations. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (46), 21796–21807. https://doi.org/10.1021/jp0543025.

(54) Liu, X.; Zhang, G.; Thomas, J. K. Spectroscopic Studies of Electron and Hole Trapping in Zeolites: Formation of Hydrated Electrons and Hydroxyl Radicals. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (12), 2182–2194. https://doi.org/10.1021/jp962757b.

(55) Cottrell, T. L. The Strengths of Chemical Bonds, Butherworths Sci. *Pub Lond.* **1958**.

(56) Darwent, B. National Standard Reference Data Series, No. 31. National Bureau of Standards: Washington, DC 1970.

(57) Benson, S. W. III-Bond Energies. *J. Chem. Educ.* **1965**, *42* (9), 502.

Chapitre 5
Etude de l'effet de l'encapsulation de petites molécules sur leurs propriétés d'oxydo-réduction : cas du ferrocène

Dans ce chapitre nous utiliserons le ferrocène pour sonder l'influence de son encapsulation dans la cavité d'IMO-CH_3 sur ses propriétés d'oxydo-réduction. Nous souhaitons comprendre en particulier i) l'encapsulation du ferrocène dans la cavité (à quelle vitesse et en quelle quantité), ii) les échanges électroniques entre les molécules encapsulées et l'extérieur des nanotubes et comprendre comment ils sont éventuellement modifiés. Ces travaux préliminaires ouvrent la voie à des études sur l'impact du confinement au sein d'un nano-réservoir polarisé. Elles devraient permettre de mieux comprendre comment utiliser l'imogolite hybride en tant que nano-réacteur pour la photocatalyse.

5.1. QUANTIFICATION DE L'ENCAPSULATION ET DE LA CINETIQUE D'ENCAPSULATION DU FERROCENE DANS IMO-CH_3 243

5.1.1. METHODE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS D'IMO-CH_3 ET DE FERROCENE.....243

5.1.2. CINETIQUE DE L'ADSORPTION DU FERROCENE DANS IMO-CH_3 244

5.1.3. QUANTIFICATION PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION ATOMIQUE DE PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF (ICP-AES) DU FERROCENE DANS IMO-CH_3 248

5.1.4. QUANTIFICATION PAR DIFFUSION DES RAYONS AUX PETITS ANGLES (SAXS) DU FERROCENE DANS IMO-CH_3 251

5.2. EFFET DE L'ENCAPSULATION DU FERROCENE SUR SES PROPRIETES D'OXYDO-REDUCTION 254

5.2.1. OBSERVATION DE L'ACTIVITE D'OXYDO-REDUCTION DU FERROCENE ENCAPSULE DANS IMO-CH_3 254

5.2.2. REVERSIBILITE ET STABILITE DES PROCESSUS D'OXYDO-REDUCTION DU FERROCENE ENCAPSULE 257

5.2.3. DIFFUSION DES ESPECES ACTIVES APRES ENCAPSULATION.....259

5.3. CONCLUSION 262

5.4. BIBLIOGRAPHIE.....264

5.1. Quantification de l'encapsulation et de la cinétique d'encapsulation du ferrocène dans IMO-CH_3

Le ferrocène *Fc* est un composé hydrophobe formé d'un atome de fer au degré d'oxydation deux compris entre deux cycles pentadiènyles. Le ferrocène peut s'oxyder en ion ferrocénium Fc^+ avec le transfert d'un électron. Nous avons choisi cette molécule car elle est hydrophobe et suffisamment petite pour pouvoir pénétrer la cavité de l'IMO-CH_3. D'autre part, l'échange électronique entre ferrocène et ion ferrocénium à un seul électron est stable, réversible et très bien connu. Elle sert d'ailleurs souvent d'étalon pour les réactions d'oxydo-réduction en milieu non polaire.[1,2]

Avant d'étudier l'influence de l'environnement de la cavité d'IMO-CH_3 sur les propriétés d'oxydoréduction du ferrocène, il est essentiel de mieux comprendre son encapsulation. Nous commencerons par mesurer la cinétique d'adsorption de molécules de ferrocène dans les nanotubes par spectroscopie UV-visible. Nous compléterons ces expériences par des mesures de spectroscopie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES), et de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) afin de consolider notre compréhension des quantités adsorbées et de localiser le ferrocène par rapport à IMO-CH_3.

5.1.1. Méthode de préparation des échantillons d'IMO-CH_3 et de ferrocène

Les échantillons de suspension d'IMO-CH_3 sur lesquelles sont adsorbées des molécules de ferrocène ont tous été préparés par agitation d'une suspension d'IMO-CH_3 avec un excès de poudre de ferrocène. Le mélange est agité pendant différentes durées dans l'objectif de suivre l'adsorption. Après avoir atteint le temps d'agitation prédéfini, les suspensions ont été centrifugées à 12000 rpm pendant 10 min pour retirer les agrégats de ferrocène en excès. Une partie du surnageant a été analysé tandis que l'autre a été filtrée sur Büchner avec des filtres de 0,2 µm. Cette filtration permet de séparer les nanotubes d'imogolites de la solution ainsi que les proto-imogolites et allophanes (co-produits de la synthèse d'IMO-CH_3). L'absorbance du surnageant et du filtrat a été mesurée par spectroscopie UV-visible. Elles ont été par ailleurs dissoutes dans de l'acide nitrique pour être analysées par ICP-AES. La Figure 5.1 présente les différentes étapes de préparation et d'analyse des échantillons. Le surnageant a aussi été analysé par SAXS.

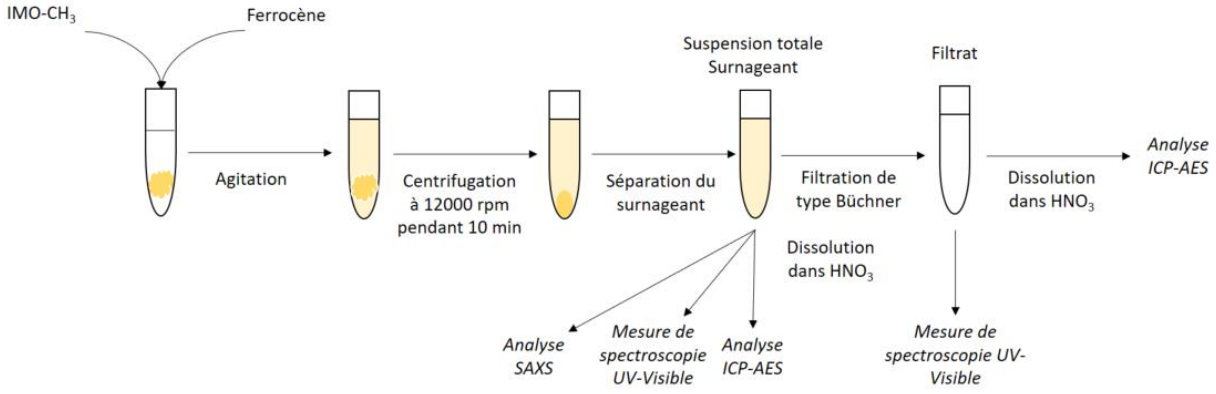

Figure 5.1 . Schéma représentant les différentes étapes de préparation et d'analyse des échantillons de ferrocène et d'IMO-CH_3.

Les mesures de spectroscopie UV-visible ont été réalisées en utilisant comme ligne de base la suspension d'IMO-CH_3 issue de la même synthèse que les échantillons contenant du ferrocène et agitée selon les mêmes conditions. Les bandes observées sur les spectres obtenus correspondent ainsi uniquement au ferrocène et à l'ion ferrocénium.

Ne connaissant pas le temps nécessaire à l'adsorption du ferrocène sur IMO-CH_3, les mesures décrites dans la Figure 5.1 sont réalisées à différents temps d'agitation. Nous commençons par utiliser la spectroscopie UV-visible pour suivre la cinétique d'adsorption.

5.1.2. Cinétique de l'adsorption du ferrocène dans IMO-CH_3

Les concentrations de ferrocène et de ferrocénium peuvent être mesurées en fonction du temps à partir de l'absorbance de leurs bandes caractéristiques. Le Tableau 5.1 présente les bandes et coefficients d'absorption molaires du ferrocène et de l'ion ferrocénium obtenu par Wilkinson *et al*. et Rosenblum *et al*.[3,4] Notons que la méthode de mesure du coefficient d'absorption molaire du ferrocène n'est pas expliquée par Wilkinson *et al.* Dans Rosenblum *et al.*, elle est basée sur l'étude de ferrocène solide dans une poudre de bromure de potassium à une concentration massique de 0,5 %.[3,4] Pour l'ion ferrocénium, le coefficient d'absorption molaire a été mesuré dans une solution aqueuse d'acide perchlorique à une concentration de 1 mol.L^{-1} par Wilkinson *et al*.[3] Nous utiliserons ces coefficients par la suite, même s'ils sont susceptibles d'être modifiés du fait de l'environnement différent dans la cavité d'IMO-CH_3. Nous avons utilisé les bandes situées à 440 et 619 nm pour le ferrocène et l'ion ferrocénium, respectivement, car à ces longueurs les bandes sont suffisamment isolées des autres pour limiter leur recouvrement. De plus, elles correspondent à la gamme d'utilisation optimale du spectromètre (contrairement aux bandes situées à 225 et 253 nm).

Longueur d'onde (nm)	Espèce concernée	Coefficient d'absorption molaire ε (L.mol^{-1}.cm^{-1})	Référence
225	Ferrocène (Fc)	5250	Wilkinson 1952[3]
253	Ion ferrocénium (Fc^+)	13300	Wilkinson 1952[3]
326	Ferrocène (Fc)	50	Wilkinson 1952[3]
440	Ferrocène (Fc)	87	Wilkinson 1952[3]
440	Ferrocène (Fc)	91	Rosenblum 1964[4]
619	Ion ferrocénium (Fc^+)	360	Wilkinson 1952[3]

Tableau 5.1. Résumé des bandes d'absorption du couple d'oxydo-réduction ferrocène/ion ferrocénium ainsi que les coefficients d'absorption molaire associés.

Les spectres mesurés sur la suspension centrifugée d'IMO-CH_3 adsorbant du ferrocène sont présentés en Figure 5.2.a avec les bandes d'absorption du ferrocène et de l'ion ferrocénium à 440 et 619 nm, respectivement. Il apparaît qualitativement que l'absorbance à 440 nm augmente jusqu'à un temps inférieur à 24 heures puis diminue jusqu'à la fin de la mesure à 311 heures d'agitation. L'absorbance et la concentration d'une espèce sont reliées par l'équation de Beer-Lambert. La concentration en ferrocène est ainsi obtenue en utilisant la moyenne des coefficients d'absorption molaire à 440 nm reportés dans la littérature (Tableau 5.1), c'est-à-dire 89 L.mol^{-1}.cm^{-1}. L'évolution de la concentration en fonction du temps d'agitation (Figure 5.2.b) montre que la quantité de ferrocène adsorbé augmente jusqu'à 9,3.10^{-4} mol.L^{-1} après une heure d'agitation puis se stabilise à la concentration de 7,7.10^{-4} mol.L^{-1} à partir d'un temps d'agitation d'environ 150 heures. L'adsorption du ferrocène sur IMO-CH_3 est donc rapide. Deux cas de figure peuvent expliquer la baisse de concentration après 24 heures d'agitation: la désorption du ferrocène, qui serait alors retiré du mélange par centrifugation, ou son oxydation. La concentration en ferrocène mesurée grâce à la spectroscopie UV-visible correspond à la forme encapsulée. En effet, le spectre du filtrat ne présente aucune bande d'absorption à 440 nm.

Notons que les concentrations en ferrocène déterminées dans la Figure 5.2.b sont obtenues grâce au coefficient d'absorption molaire déterminé par Wilkinson *et al.* et Rosenblum *et al.* sur des poudres.[3,4] Puisqu'il est susceptible d'être modifié dans le cas de l'adsorption de cette espèce sur IMO-CH_3, il sera

ajuster par comparaison des absorbances mesurées et de la quantification déterminée par ICP-AES dans la partie suivante. Ces concentrations seront ainsi probablement légèrement impactées.

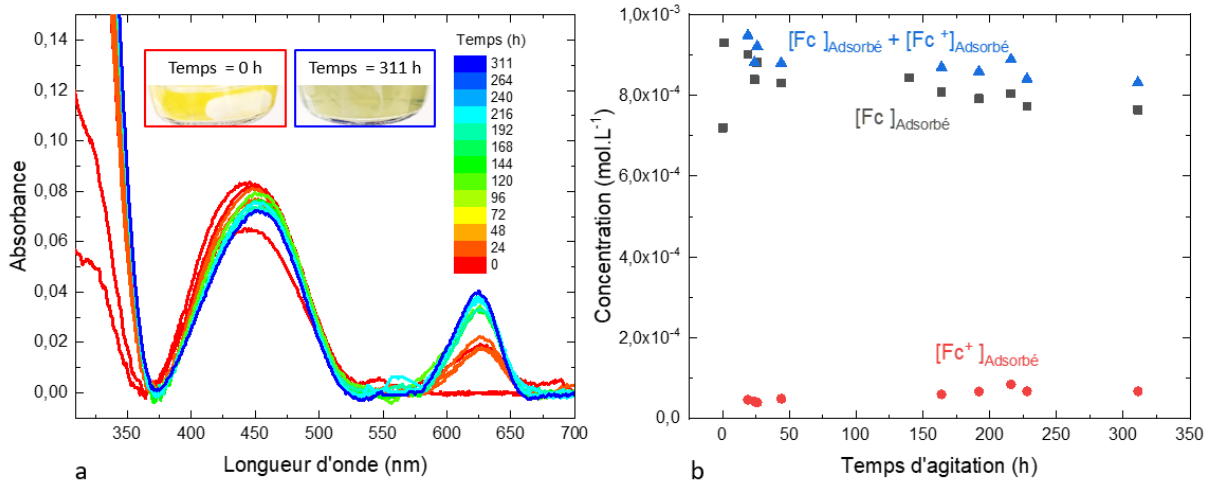

Figure 5.2. a. Spectres d'absorption de la suspension d'IMO-CH_3 mise en contact avec une poudre de ferrocène. La ligne de base est ajustée pour mesurer les absorbances de bandes à 440 et 619 nm pour le ferrocène et l'ion ferrocénium, respectivement. b. Evolution des concentrations de ferrocène et d'ion ferrocénium adsorbés à IMO-CH_3 ainsi que leur somme en fonction du temps d'agitation en utilisant l'absorbance à 440 et 619 nm pour le ferrocène et l'ion ferrocénium, respectivement. Les coefficients d'absorption molaire utilisés sont présentés dans le Tableau 5.1.

L'absorbance de la bande à 619 nm, caractéristique de l'ion ferrocénium, augmente en fonction du temps d'agitation (Figure 5.2.a). Cette augmentation est cohérente avec le second cas de figure présenté plus haut : la concentration en ferrocène diminue en raison de son oxydation en ion ferrocénium. Grâce à l'étude du surnageant et du filtrat, il est possible de déterminer la concentration en ion ferrocénium libres et adsorbés. Cette dernière est présentée dans la Figure 5.2.b ainsi que la somme des concentrations en ferrocène et ions ferrocénium adsorbés. Cette dernière apparaît constante à partir d'environ 150 heures d'agitation. Le coefficient d'absorption molaire de l'ion ferrocénium utilisé correspond à celui déterminé par Wilkinson *et al.*[3] Comme dans le cas du ferrocène, il sera ajusté par comparaison avec les mesures d'ICP-AES dans la partie suivante.

Par ailleurs, le rapport des concentrations en ferrocène sur celle en ion ferrocénium adsorbés en fonction du temps diminue à partir de 19 heures d'agitation jusqu'à se stabiliser à partir de 228 heures à une valeur de 11 (Figure 5.3). Un temps d'agitation plus long que 311 heures permettrait de confirmer le caractère constant de ce rapport. Malgré son oxydation, après 300 heures d'agitation, la concentration en ferrocène est donc à peu près dix fois supérieure à la concentration en ions ferrocénium. C'est ici une première preuve que l'oxydation se passe sous forme adsorbée. Notons que

l'oxydation a lieu alors que les échantillons sont conservés à l'abri de la lumière. Il serait intéressant d'observer l'influence d'une irradiation de lumière visible sur le comportement du rapport de concentrations en ferrocène et en ions ferrocénium encapsulés en fonction du temps d'agitation.

En raison de sa forme ionique, l'ion ferrocénium est considéré comme plus soluble dans l'eau que le ferrocène. Nous pouvons donc supposer qu'il sorte de la cavité du nanotube s'il en a l'occasion. Le rapport des concentrations en ions ferrocénium libres et adsorbés a donc été calculé (Figure 5.3). Il augmente dès 19 heures d'agitation sans observer de stabilisation. Il est, jusqu'à 311 heures, toujours inférieur à un. La concentration en ions adsorbés est donc toujours supérieure à celle en ions libres. Nous supposons donc qu'entre l'adsorption du ferrocène, son oxydation et la désorption des ions ferrocénium, l'étape limitante est donc la dernière.

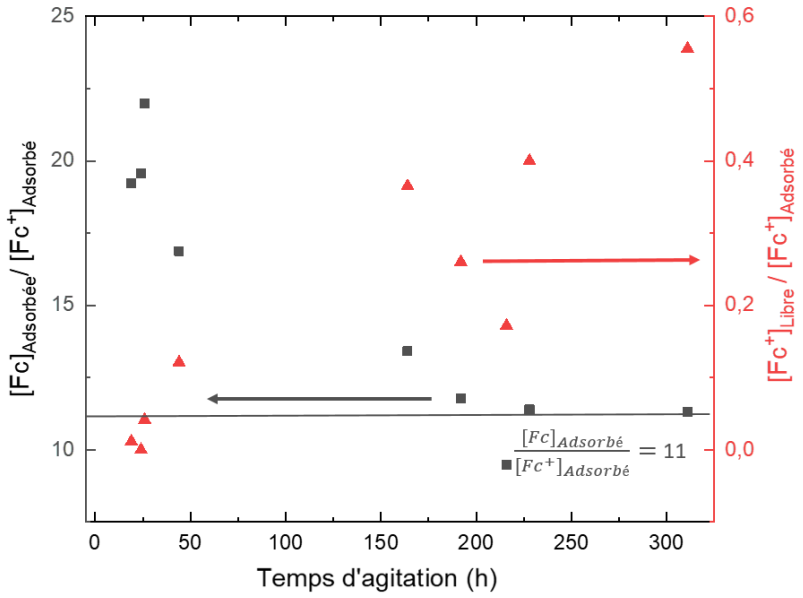

Figure 5.3. Evolution en fonction du temps d'agitation du rapport de la concentration en ferrocène adsorbé sur celle en ion ferrocénium adsorbé (en noir) et du rapport des concentrations en ion ferrocénium libre sur celle en ion ferrocénium adsorbé (en rouge).

Il ressort de cette analyse que le ferrocène s'adsorbe en moins d'une heure à l'imogolite puis qu'il s'oxyde en ion ferrocénium. En présence d'un excès de poudre de ferrocène durant l'étape d'agitation, la somme des concentrations du ferrocène et de l'ion ferrocénium reste constante. Cependant, le rapport de ces deux concentrations montre qu'environ onze fois plus de molécules ferrocène sont adsorbés que d'ions ferrocénium. En effet, ce dernier subit une lente désorption de l'imogolite durant la durée de l'analyse comme démontré par l'augmentation du rapport de concentrations des ions ferrocénium libres et adsorbés.

La spectroscopie UV-visible permet de différencier les degrés d'oxydation du couple ferrocène/ion ferrocénium. Cependant, les coefficients d'absorption molaires utilisés pour déterminer leur concentration peuvent évoluer par rapport aux valeurs de la littérature. Pour les ajuster et obtenir des concentrations plus fiables pour ces composés, les mêmes échantillons sont analysés par ICP-AES.

5.1.3. Quantification par spectroscopie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES) du ferrocène dans IMO-CH_3

Les solutions du surnageant et du filtrat ont été préparées selon le protocole expliqué en Figure 5.1 puis analysées par spectroscopie ICP-AES. Cette technique permet de quantifier les atomes de fer excités après nébulisation de l'échantillon liquide passant dans un plasma. Les atomes de fer excités émettent aux longueurs d'onde : 238,204; 239,562 et 259,939 nm. Une calibration permet de relier le nombre de coups mesuré à ces longueurs d'onde à la concentration. Cette méthode d'analyse ne distingue pas le nombre d'oxydation du fer. Le filtrat est analysé afin de différencier les atomes de fer adsorbés au niveau de l'imogolite de ceux présents en solution. Le fer correspondant au ferrocène et ion ferrocénium adsorbés (appelé $[Fe]_{Adsorbé}$ sur la Figure 5.4) est calculé par la différence entre le fer du surnageant $[Fe]_{Total}$ et le fer dans le filtrat $[Fe]_{Libre}$. La valeur moyenne de concentration en fer adsorbé est de $1{,}08.10^{-3}$ mol.L^{-1} (le point à 164 heures d'agitation a été exclu du calcul). En utilisant la masse molaire du ferrocène, 186,031 g.mol^{-1}, la concentration massique en ferrocène est calculée à 0,201 g.L^{-1}. La concentration massique de la suspension d'IMO-CH_3 est préalablement mesurée par la pesée des résidus secs d'un volume connu, elle vaut 7,8 g.L^{1}. Ainsi la masse de fer rapportée à la masse total de l'échantillon hydraté vaut 25,8 mg.g^{-1}. Cette valeur ne permet pas de remonter directement à l'encombrement du ferrocène et de l'ion ferrocénium dans les nanotubes car la masse totale comprend aussi l'eau externe et les co-produits qui n'adsorbent a priori pas le fer.

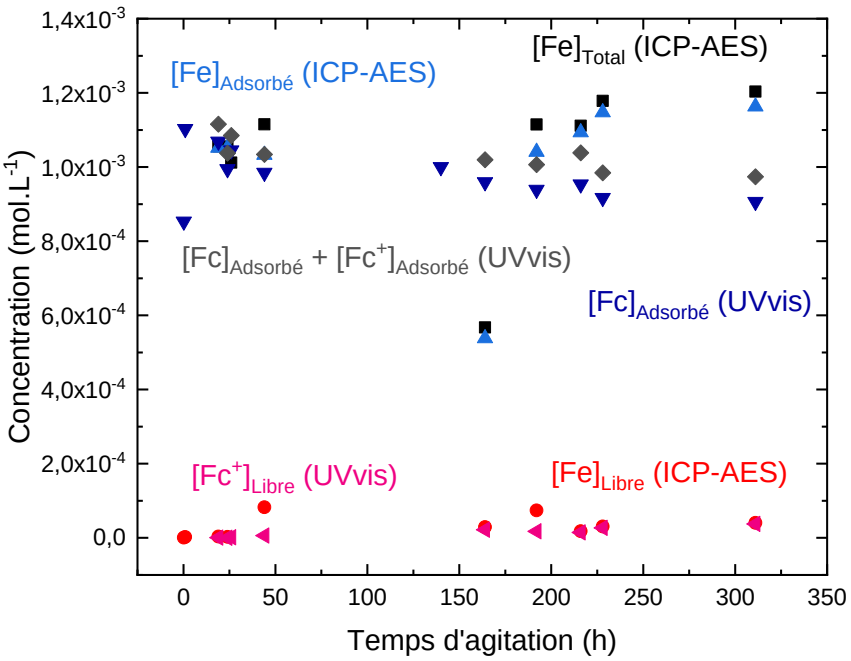

Figure 5.4. Evolution de la concentration en fer (déterminée par ICP-AES) en fonction du temps d'agitation dans le surnageant ($[Fe]_{Total}$, en noir) et dans le filtrat ($[Fe]_{Libre}$, en rouge). L'évolution de la concentration de fer adsorbé ($[Fe]_{Adsorbé}$) est représentée en bleu clair. Elle est calculée par la différence entre la concentration en fer du surnageant par celle du filtrat, déterminées par ICP-AES. L'évolution de la concentration du ferrocène adsorbé ($[Fc]_{Adsorbé}$, en bleu foncé), de l'ion ferrocénium libre ($[Fc^+]_{Libre}$, en rose) et de la somme des deux (en gris), déterminées par spectroscopie UV-visible. Dans ce cas, les coefficients d'absorption molaire sont ajustés pour que les concentrations déterminées par les deux méthodes soient cohérentes avec 75 et 360 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ pour le ferrocène et l'ion ferrocénium, respectivement.

En premier lieu, la concentration en fer obtenue par ICP-AES peut-être comparée à celles déterminées en spectroscopie UV-visible du ferrocène et de l'ion ferrocénium en utilisant les coefficient d'absorption molaires résumés dans le Tableau 5.1. Ainsi, à partir de 228 heures d'agitation, la concentration en ferrocène est mesurée à $7,7.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ en utilisant le coefficient d'absorption molaire d'une valeur de 89 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.[3,4] Le rapport entre les concentrations en ferrocène et en ions ferrocénium adsorbés est de 11, donnant une concentration en ion ferrocénium de $7,0.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$. La somme des concentrations en ferrocène et en ion ferrocénium donne alors $8,4.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$. Ce résultat est légèrement inférieur à la concentration en fer adsorbé obtenue par ICP-AES, après un temps d'agitation similaire, d'une valeur de $1,08.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$.

En second lieu, la concentration en fer obtenue par ICP-AES peut donc être comparée aux absorbances du ferrocène et de l'ion ferrocénium mesurées par spectroscopie UV-visible pour ajuster la valeur de

leur coefficient d'absorption. L'absorbance de l'ion ferrocénium du filtrat est donc comparée à la concentration du fer libre obtenue par ICP-AES. Il apparaît que le coefficient d'absorption molaire de la littérature permet d'atteindre des concentrations similaires. La valeur de 360 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ est donc utilisée dans la Figure 5.4 pour cette espèce. Pour le ferrocène, l'ajustement est plus compliqué car il n'y a pas de mesure ICP-AES quantifiant uniquement cette espèce. En effet, la mesure en fer total correspond au ferrocène adsorbé et aux ions ferrocénium adsorbé et libre, et la concentration en fer adsorbé rassemble le ferrocène et l'ion ferrocénium adsorbés. Puisque la différence entre la somme des concentrations de ces deux espèces et celle du fer adsorbée est faible, il est attendu que la modification du coefficient d'absorption molaire du ferrocène à 440 nm soit faible. De plus, il n'est pas modifié pour l'ion ferrocénium à 619 nm. Par ailleurs, le rapport des concentrations du ferrocène en fonction de la concentration de ce dernier vaut environ dix. Nous en concluons que ce coefficient peut être raisonnablement ajusté en comparant la concentration de fer adsorbé mesurée par ICP-AES avec l'absorbance du ferrocène adsorbé. Il en résulte que sa valeur baisse légèrement pour atteindre 75 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$. Cette différence influe sur la valeur du rapport de concentration du ferrocène adsorbé sur celle de l'ion ferrocénium adsorbé qui vaut alors 13 à partir de 228 heures d'agitation.

Grâce à la méthode d'ICP-AES, il est également possible de mesurer la concentration en aluminium qui compose l'imogolite. Cette mesure a été réalisée dans l'espoir de quantifier l'adsorption du ferrocène à l'imogolite. En effet, l'IMO-CH_3 présentée dans le chapitre 2 comporte 32 atomes d'aluminium dans la chaque circonférence d'IMO-CH_3 avec un pas de répétition de 4,3 Å.

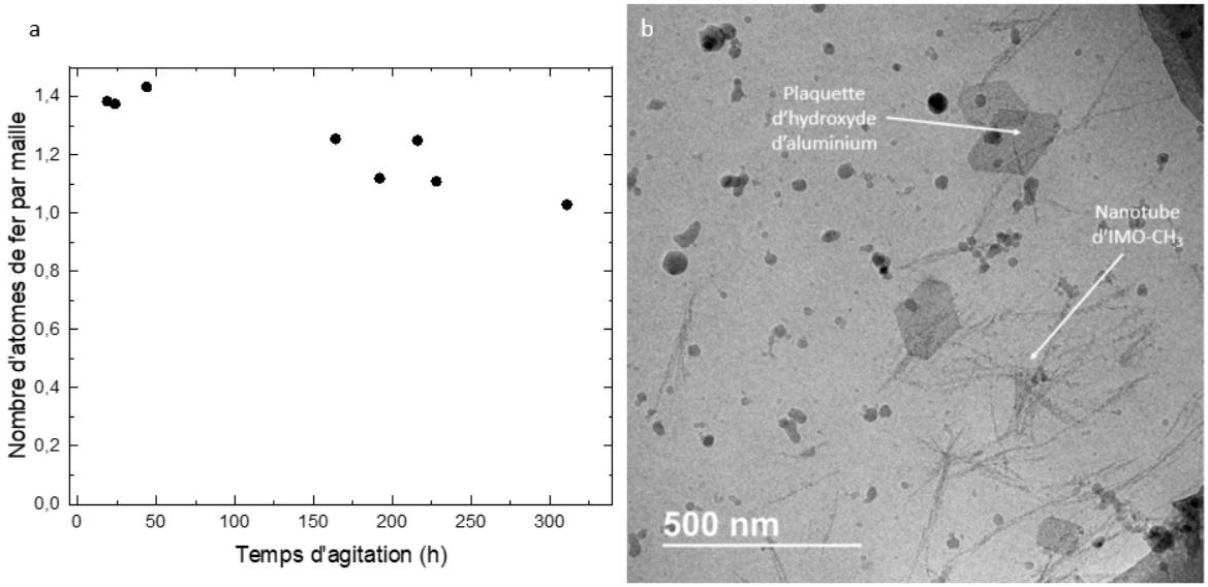

Figure 5.5. a. Evolution du nombre d'atomes de fer par maille d'IMO-CH_3. b. Image de cryo-microscopie électronique à transmission d'une suspension d'IMO-CH_3 comprenant des plaquettes d'hydroxydes d'aluminium.

L'évolution du nombre d'atomes de fer par maille d'IMO-CH_3 en fonction du temps est présentée en Figure 5.5.a. Les concentrations considérées pour obtenir ce rapport proviennent de la différence entre les concentrations du surnageant et du filtrat. La moyenne calculée à partir des valeurs mesurées à différents temps d'agitation donne une quantification de 1,24 atomes de fer par maille d'IMO-CH_3. Cette concentration est probablement fortement sous-estimée. En effet, la mesure de la concentration d'aluminium tient compte non seulement des nanotubes mais également des co-produits présents aussi dans l'échantillon. Notons que les petits co-produits tels que les proto-imogolites et les allophanes devraient être filtrés et ne pas être considérés ici. Cependant, des observations effectuées en cryo-microscopie électronique à transmission montre la présence fréquente de plaquette hexagonale qui sont probablement des hydroxydes d'aluminium $Al(OH)_3$ (Figure 5.5.b). Ces plaquettes mesurent souvent quelques centaines de nanomètres. Si un volume approximatif de 100x100x10 nm^3 et une densité de 2,4 $g.cm^{-3}$ sont considérés, nous obtenons environs $1,8.10^6$ atomes d'aluminium par plaquette. Le même calcul pour un nanotube moyen mesurant environ 300 nm donne un nombre d'atomes d'aluminium par tube de l'ordre de $2,2.10^4$. Ainsi la fraction molaire d'aluminium dans les quelques plaquettes d'hydroxyde d'aluminium ne peut pas être négligée et doit conduire à une forte sous-estimation de l'adsorption du ferrocène dans IMO-CH_3 telle que déterminée par le rapport Fe/Al mesuré par ICP-AES. Cette valeur de la quantité de ferrocène adsorbé par maille d'imogolite peut être comparée à celle déterminée par SAXS dans la partie suivante.

5.1.4. Quantification par diffusion des rayons aux petits angles (SAXS) du ferrocène dans IMO-CH_3

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) permet de mesurer la répartition de la densité électronique dans un échantillon. Si la mise en contact du ferrocène avec l'IMO-CH_3 permet de l'encapsuler dans la cavité, cela va modifier la densité électronique des nanotubes et avoir un impact sur la courbe de diffusion. Cet effet a été utilisé avec succès pour la première fois par par Amara *et al.* pour quantifier l'encapsulation de 1-bromopropanol dans l'IMO-CH_3.[5] Ils ont développé un modèle de diffusion qui assimile les nanotubes à des cylindres creux dont on peut faire varier la densité électronique interne. Ils ont ainsi pu montrer que la modification de la densité électronique interne a pour effet de décaler le premier minimum des oscillations des courbes de diffusion. La Figure 5.6 présente la courbe de diffusion de l'IMO-CH_3 et de l'IMO-CH_3 centrifugée à 12000 rpm pendant 10 min après environ 200 heures de contact avec le ferrocène. Nous observons bien un net décalage du premier minimum des oscillations vers les grands angles qui confirme l'augmentation de la densité électronique interne suite au contact avec le ferrocène et donc sa présence dans la cavité.

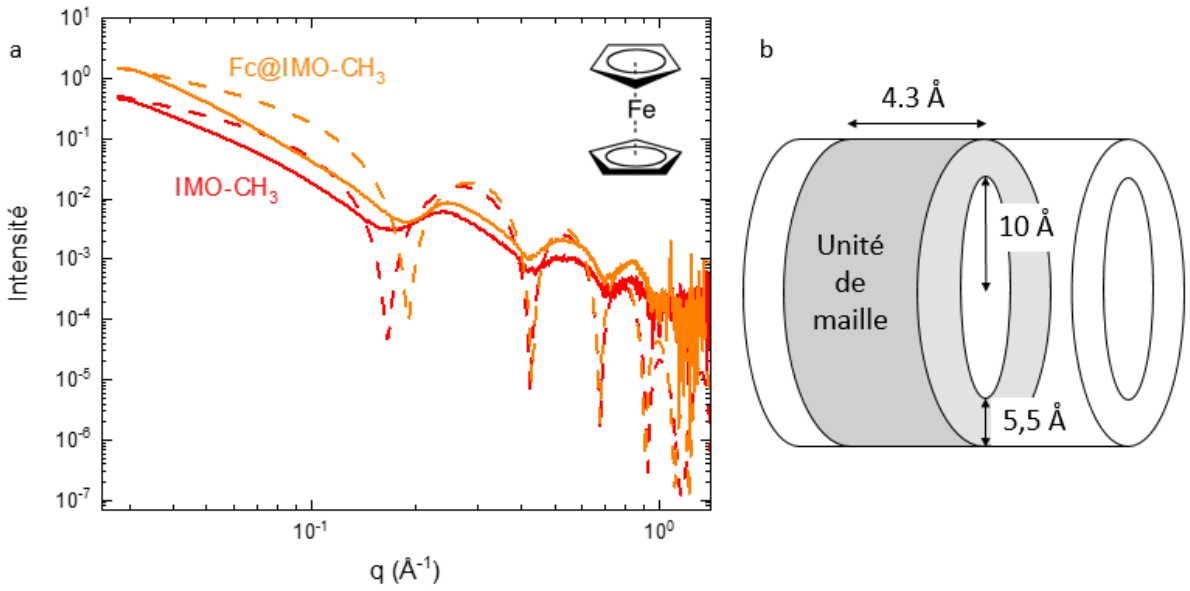

Figure 5.6. a. Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles (en traits pleins) de suspensions d'IMO-CH_3 (en rouge) et d'IMO-CH_3 après contact avec des molécules de ferrocène (en orange). La structure du ferrocène est présentée dans le coin en haut à droite. Les courbes pointillées correspondent aux courbes diffusées simulées. b. Schéma représentant la géométrie d'une unité de maille d'IMO-CH_3 telle que modélisée selon la méthode proposée par Amara et al.[5]

Le modèle proposé par Amara *et al.* est appliqué à la courbe de diffusion d'IMO-CH_3 pour connaître la géométrie de nanotube (développé dans la partie « 2.2.2. Application de la diffusion des rayons X aux petits angles aux imogolites » du chapitre 2). Ainsi, son rayon interne mesure 10 Å, son épaisseur de paroi 5,5 Å et le paramètre de maille 4,3 Å donnant un volume de 1351 $Å^3$ pour l'unité de maille d'IMO-CH_3. La différence de densité électronique entre l'IMO-CH_3 et l'IMO-CH_3 encapsulant du ferrocène est de 0,17 avec une densité de 0,18 et 0,35 $e^-.Å^{-3}$, respectivement. Si cette augmentation de densité électronique interne est exclusivement attribuée à la présence de ferrocène au sein de la cavité, alors la valeur de 2,4 molécules de ferrocène par maille d'IMO-CH_3 est obtenue (en utilisant le fait que chaque molécule de ferrocène comporte 96 électrons). Cette estimation correspond au nombre minimum de molécules de ferrocène nécessaires pour expliquer l'augmentation de densité électronique. Dans le cas où les molécules de ferrocène parviendraient à remplacer les molécules préalablement présentes dans la cavité, le nombre de molécule de ferrocène serait alors de 4,9 molécules par unité de maille d'IMO-CH_3. Ainsi la concentration de ferrocène dans la cavité des IMO-CH_3 devrait donc être comprise entre 2,4 et 4,9 molécules par maille d'IMO-CH_3. Cette méthode est moins précise que les mesures d'ICP-AES ou de spectroscopie UV-visible, mais elle permet de ne mesurer que l'évolution de l'intérieur des nanotubes. Nous pouvons donc conclure que les nanotubes

d'IMO-CH_3, à l'issue du processus d'encapsulation, sont fortement remplis de ferrocène probablement proche d'un encombrement maximum.

Dans cette partie, nous avons pu confirmer, par la technique SAXS, que le ferrocène pénètre bien la cavité d'IMO-CH_3 avec un encombrement de 2,4 à 4,9 molécules par maille d'imogolite. De plus, nous avons utilisé la spectroscopie UV-visible pour différencier les deux degrés d'oxydation du fer présent dans la cavité et dans le filtrat. Ainsi, l'analyse de l'évolution des spectres des suspensions d'IMO-CH_3 encapsulant du ferrocène et du filtrat en fonction du temps d'agitation a montré que l'oxydation du ferrocène a lieu dans la cavité et que l'ion ferrocénium formé sort de la cavité dans le filtrat. Par ailleurs, la méthode d'ICP-AES a permis d'ajuster les valeurs de concentrations en ferrocène et en ion ferrocénium déterminées en spectroscopie UV-visible en ajustant la valeur du coefficient d'absorption molaire du ferrocène à 440 nm à 75 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ lorsqu'il est encapsulé. Ces conclusions permettent d'aborder la prochaine partie traitant de l'effet de l'encapsulation du ferrocène sur ses propriétés d'oxydo-réduction.

5.2. Effet de l'encapsulation du ferrocène sur ses propriétés d'oxydo-réduction

5.2.1. Observation de l'activité d'oxydo-réduction du ferrocène encapsulé dans IMO-CH_3

Pour l'étude des propriétés d'oxydo-réduction du ferrocène encapsulé dans IMO-CH_3, une poudre de ferrocène en excès est mise à agiter dans une suspension d'IMO-CH_3 pendant plus de 228 heures et centrifugée selon le protocole décrit en Figure 5.1 . Cette durée correspond au temps d'équilibre de l'oxydation.

Dans les solutions étudiées et après 228 heures d'agitation, la concentration en ferrocène est de $7{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1}, comme déterminé ci-dessus. Après l'encapsulation, la suspension d'IMO-CH_3 est diluée par deux pour étudier l'effet de la présence d'un électrolyte : le chlorure de potassium, à une concentration de 0,05 mol.L^{-1}, qui assure généralement la conductivité de la solution. Les voltamogrammes obtenus montrent que la présence d'électrolyte n'est pas nécessaire pour mesurer des courants d'oxydation et de réduction (Figure 5.7). De plus, ce courant est plus important sans chlorure de potassium, ce qui n'est pas le résultat attendu (Tableau 5.2). En effet l'électrolyte assure typiquement la conductivité de la solution. Cela signifie qu'IMO-CH_3 en est capable, probablement grâce aux charges présentes sur sa surface externe.

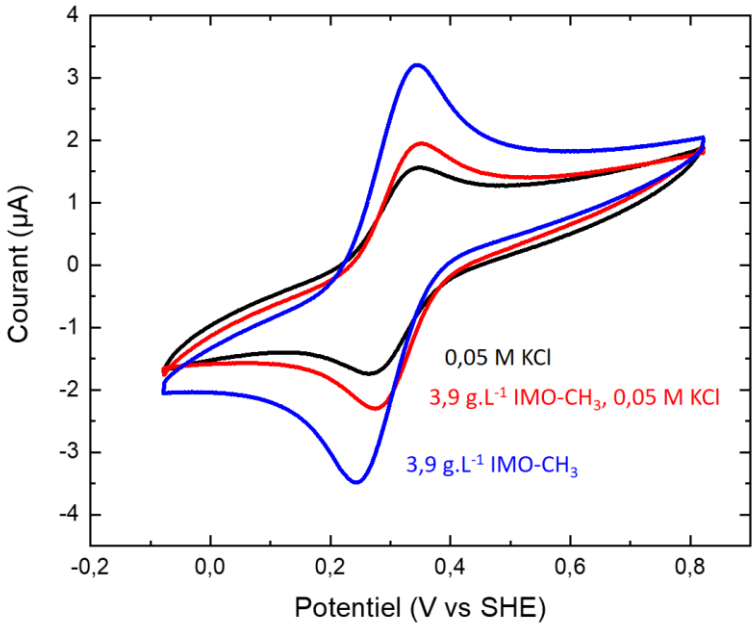

Figure 5.7. Voltamogramme à une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} de ferrocène dans une solution de chlorure de potassium à une concentration de 0,05 mol.L^{-1} (en noir), de ferrocène encapsulé dans IMO-CH$_3$ et KCl à des concentrations de 3,9 g.L^{-1} et 0,05 mol.L^{-1}, respectivement (en rouge) ; et encapsulé dans IMO-CH$_3$ à une concentration de 3,9 g.L^{-1}.

En agitant une poudre de ferrocène dans une solution de chlorure de potassium à une concentration de 0,05 mol.L^{-1} puis en retirant la poudre en suspension par centrifugation (selon le même protocole que celui décrit pour la suspension d'IMO-CH$_3$ dans la Figure 5.1), une solution comprenant du ferrocène est obtenue, malgré son hydrophobicité reportée. [4] L'analyse de son spectre UV-visible ne démontre pas la présence de ferrocène puisqu'elle n'absorbe pas à 440 nm. Cependant, elle donne un courant lors des mesures de voltamétrie cyclique. Cette solution est utilisée pour comparer les courants et les potentiels d'oxydation et de réduction par rapport au cas encapsulé (Figure 5.7). Le fait de ne pas mesurer sa concentration en ferrocène est un frein pour l'analyse qui suit. Nous supposons que du ferrocène est présent en très faible quantité et qu'il est adressé électrochimiquement. Son potentiel de réduction vaut 50 mV vs Ag/AgCl, ce qui est près de 4 fois inférieur à celui reporté dans l'eau par Noviandri *et al.*[1] Cette différence pourrait provenir de la manière dont le ferrocène se comporte dans l'eau. Il est possible qu'en raison de son hydrophobicité, il se présente probablement sous forme d'agrégats et non sous forme dissoute.

Il apparaît que les courants d'oxydation et de réduction sont légèrement supérieurs lorsque le ferrocène est encapsulé dans IMO-CH$_3$ en présence de chlorure de potassium, comparé au cas dans l'eau avec la même concentration en chlorure de potassium, avec des courants de 1,6 et 2,0 µA, respectivement. Cette différence est considérée comme faible. De même le potentiel apparent $E_{1/2}$

mesuré pour ces deux cas est très similaire (Tableau 5.2). Le potentiel apparent correspond à la moyenne des potentiels d'oxydation et de réduction mesurés. Nous en concluons donc qu'en présence de l'électrolyte, les signaux d'oxydation et de réduction du ferrocène présents dans la cavité d'IMO-CH_3 ne sont pas détectés. Les courants mesurés correspondent à l'activité d'oxydo-réduction du ferrocène présent dans l'eau. L'absence de signal provenant du ferrocène encapsulé dans l'imogolite en présence de chlorure de potassium peut être expliquée par l'adsorption des anions chlorures sur les parois externes d'IMO-CH_3 chargées positivement. Cette adsorption est reportée dans la littérature dans le cas d'IMO-OH.[6] Dans l'hypothèse d'un signal provenant du ferrocène encapsulé, nous attendrions qu'un transfert d'électrons ait lieu depuis cette molécule vers la paroi et de la surface externe d'IMO-CH_3 vers l'électrode. Si cette surface est recouverte d'anions, alors elle ne peut pas s'adsorber sur l'électrode et procéder à un transfert électronique pour mesurer un courant.

Dans le cas où le chlorure de potassium est absent de la suspension d'IMO-CH_3 encapsulant le ferrocène, les courants d'oxydation et de réduction augmentent de 50 % par rapport au ferrocène dans la solution de chlorure de potassium, avec une valeur de 3,2 µA. Cette augmentation signifierait que le ferrocène s'oxyde dans le nanotube et que son courant est mesuré. Puisque le ferrocène est dans la cavité, le signal mesuré sur l'électrode vient a priori de la surface externe d'IMO-CH_3. Un transfert d'électrons peut donc exister entre le ferrocène et l'imogolite. Compte-tenu de la différence de quantité de ferrocène entre la solution de chlorure de potassium et la suspension d'IMO-CH_3, l'augmentation des courants d'oxydation et de réduction devrait être plus importante que celle mesurée de 50 %. Deux explications proposées dans le cas de la complexation de l'acide ferrocènecarboxylique par la β-cyclodextrine peuvent s'appliquer ici. Matsue *et al.* justifient l'annulation du courant des mesures de voltamétrie cyclique lors de la complexation par : la stabilisation du composé dans ce nouvel environnement limitant son oxydation et/ou l'inhibition cinétique du transfert d'électrons par la complexation.[7] De plus, le potentiel apparent diminue de 0,308 à 0,295 V vs SHE. Cela signifie que le ferrocène compris dans la cavité serait moins oxydant comparé au cas en solution. Si son encapsulation change son potentiel apparent, l'environnement de la cavité influencerait donc ses propriétés d'oxydo-réduction. Nous pouvons supposer que la différence de potentiel est liée à la polarisation de la paroi. Notons qu'une différence d'énergie de liaison a été observée entre les méthodes XPS sur des échantillons déposés et sur des aérosols isolés dans le cas de l'éosine Y encapsulée, montrant un impact de l'environnement sur les molécules présentes dans la cavité.

Environnement du ferrocène	Solution KCl à 0,05 mol.L^{-1}	Suspension d'IMO-CH_3 à 3,9 g.L^{-1} et KCl à 0,05 mol.L^{-1}	Suspension d'IMO-CH_3 à 3,9 g.L^{-1}
Courant du pic d'oxydation (µA)	1,6	2,0	3,2
Potentiel d'oxydation (V vs SHE)	0,343	0,346	0,342
Courant du pic de réduction (µA)	1,6	2,1	3,2
Potentiel de réduction (V vs SHE)	0,272	0,281	0,247
$E_{1/2}$ (V vs SHE)	0,308	0,314	0,295

Tableau 5.2. Résumé des caractéristiques des phénomènes d'oxydation et de réduction du couple ferrocène/ion férrocénium dans une solution de chlorure de potassium à une concentration de 0,05 mol.L^{-1}, dans une suspension de chlorure de potassium de concentration de 0,05 mol.L^{-1} et d'IMO-CH_3 à une concentration de 3,9 g.L^{-1} et dans une suspension d'IMO-CH_3 à une concentration de 3,9 g.L^{-1}.

5.2.2. Réversibilité et stabilité des processus d'oxydo-réduction du ferrocène encapsulé

Dans la Figure 5.7, pour le système IMO-CH_3 et ferrocène, le sixième cycle de voltamétrie cyclique est présenté. Notons qu'entre le deuxième et le douzième cycle, les pics d'oxydation et de réduction restent identiques (Figure 5.8.a). Les phénomènes d'oxydo-réduction mis en jeu sont donc stables dans le temps. Même à haute vitesse de balayage, l'oxydation et la réduction sont observées à tous les cycles réalisés sans décalage des potentiels.

Leur réversibilité a été testée en appliquant des vitesses de balayage comprises entre 5 et 600 mV.s^{-1} (Figure 5.8.b).[8] Compte-tenu de l'allure du voltamogramme à 600 mV.s^{-1}, il apparaît que le système ferrocène encapsulé dans IMO-CH_3 est quasi-réversible, même pour de très hautes vitesses de balayage. Les pics de potentiel se décalent vers les hauts (bas) potentiels pour le phénomène d'oxydation (de réduction) quand la vitesse augmente.

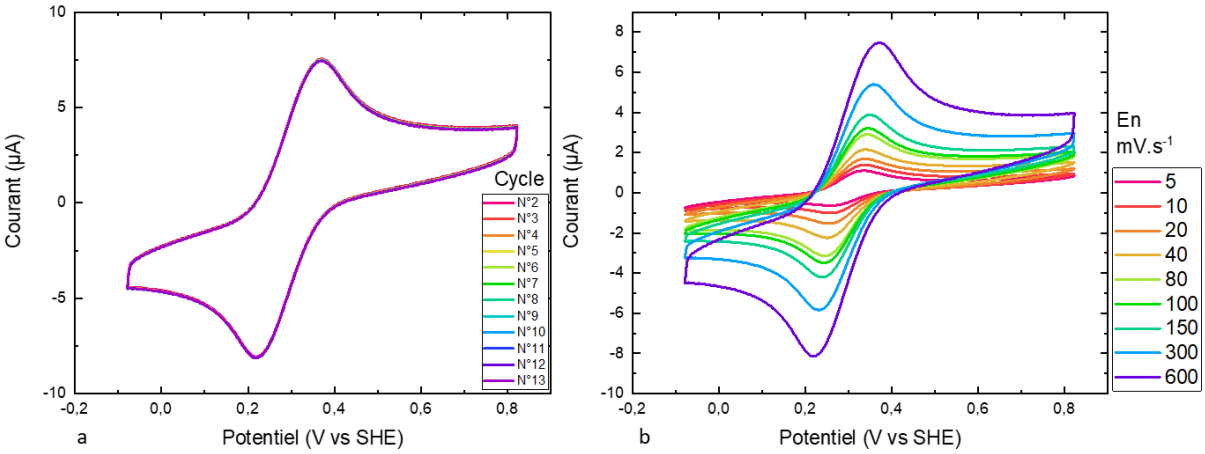

Figure 5.8. a. Différents cycles du voltamogramme mesuré à 600 mV.s^{-1} du système IMO-CH$_3$ encapsulant du ferrocène, attestant de la stabilité des réactions d'oxydo-réduction au fur et à mesure des cycles. b. Voltamogrammes du système IMO-CH$_3$ encapsulant du ferrocène à différentes vitesses de balayage attestant du caractère quasi-réversible de la réaction d'oxydo-réduction du couple ferrocène/ion ferrocénium.

L'analyse de l'évolution des potentiels et des courants d'oxydation et de réduction en fonction de la vitesse de balayage ou de la racine carrée de la vitesse de balayage permet de mieux comprendre certaines caractéristiques du système du ferrocène encapsulé dans IMO-CH$_3$. Trois cas sont comparés : le ferrocène présent dans une solution de chlorure de potassium, et le ferrocène encapsulé dans une suspension d'IMO-CH$_3$ avec et sans électrolyte. Aucun de ces cas ne présente une évolution linéaire du potentiel apparent en fonction de la vitesse de balayage (Figure 5.9.a). Nous en concluons que les phénomènes d'oxydation et de réduction n'ont a priori pas lieu dans le même milieu.[8] Cette conclusion est soutenue par le caractère linéaire de l'évolution du potentiel apparent en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage dans le cas du ferrocène encapsulé dans IMO-CH$_3$ en l'absence d'électrolyte (Figure 5.9.b). Le ferrocène se trouvant dans la solution de chlorure de potassium devrait présenter un comportement linéaire lorsque le potentiel apparent est exprimé en fonction de la vitesse de balayage. En effet, s'il est dissous, l'oxydation du ferrocène et la réduction de l'ion ferrocénium devraient avoir lieu dans le même et unique milieu. Nous en concluons alors que le ferrocène n'est pas dissous mais qu'il pourrait se présenter sous forme d'agrégats, ce qui expliquerait la non-linéarité du potentiel en fonction de la vitesse de balayage et qui serait supporté par son hydrophobicité reportée.[4] Notons que les cas du ferrocène compris dans la solution de chlorure de potassium ou du ferrocène encapsulé dans IMO-CH$_3$ en présence de ce même électrolyte présentent la même évolution du potentiel apparent en fonction de la vitesse de balayage ou de la racine carrée de la vitesse de balayage. Ces similarités appuient l'hypothèse que l'adsorption d'anions (ici les ions

chlorures) sur la surface externe de l'imogolite empêche cette dernière d'être adressée électrochimiquement.

Si l'oxydation et la réduction n'ont pas lieu dans le même milieu pour le ferrocène encapsulé, alors il est possible que l'ion ferrocénium ne puisse être réduit que lorsqu'il sort de la cavité. Ce comportement est attendu car la différence de potentiel à travers la paroi décrit dans le chapitre 3 soutient a priori l'oxydation dans la cavité et empêche la réduction. Un échange entre l'intérieur et l'extérieur de la cavité est donc supposé entre ferrocène et ion ferrocénium. Notons que la réduction au sein de la cavité devrait être possible à condition d'imposer le potentiel adapté. Ce processus n'a pas été observé car la gamme de potentiels explorés n'a probablement pas été suffisamment étendue. Cependant, dans les solutions aqueuses, la fenêtre électrochimique de l'eau empêche d'élargir la gamme de plus de 1,23 V.

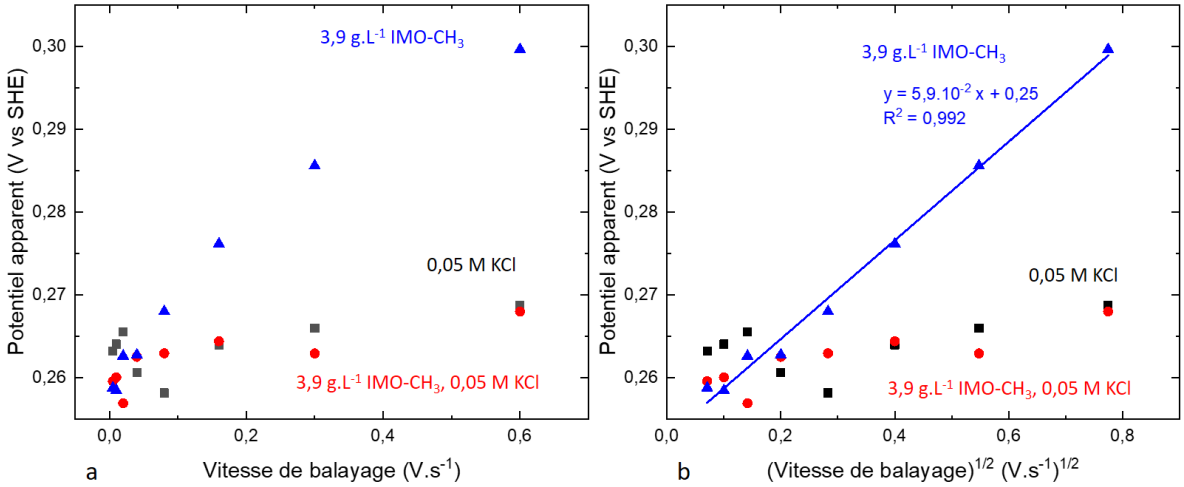

Figure 5.9. Evolution du potentiel apparent du couple ferrocène/ion ferrocénium en fonction de la vitesse de balayage (a) et de la racine carrée de la vitesse de balayage (b) dans une solution de KCl (0,05 mol.L^{-1}), une suspension de KCl (0,05 mol.L^{-1}) et IMO-CH$_3$ (3,9 g.L^{-1}) et une suspension de IMOCH$_3$ (3,9 g.L^{-1}).

5.2.3. Diffusion des espèces actives après encapsulation

La possible diffusion des espèces concernées par les réactions d'oxydo-réduction a été étudiée avec l'évolution de la différence entre les potentiels d'oxydation et de réduction ΔE_p en fonction de la vitesse de balayage. Les valeurs de ΔE_p sont comparées à la valeur de 57 mV. Cette dernière correspond à la différence entre les potentiels d'oxydation et de réduction à 25°C dans le cas où la réduction est réversible chimiquement et électrochimiquement, ce qui correspond à un équilibre Nernstien établi à chaque changement du potentiel appliqué.[9] La différence de potentiels ΔE_p supérieure à 57 mV et

augmentant avec la vitesse de balayage, observée sur toutes les solutions étudiées, montre ainsi l'existence d'une barrière de potentiel au transfert d'électrons, une irréversibilité électrochimique, et/ou l'existence d'un phénomène de diffusion des espèces du couple d'oxydo-réduction. Cette observation renforce à la fois l'existence des agrégats de ferrocène dans la solution de chlorure de potassium (le transfert d'électrons est défavorisé comparé à l'hypothèse du ferrocène solubilisé) et la barrière de potentiel au transfert d'électrons pour le ferrocène encapsulé.

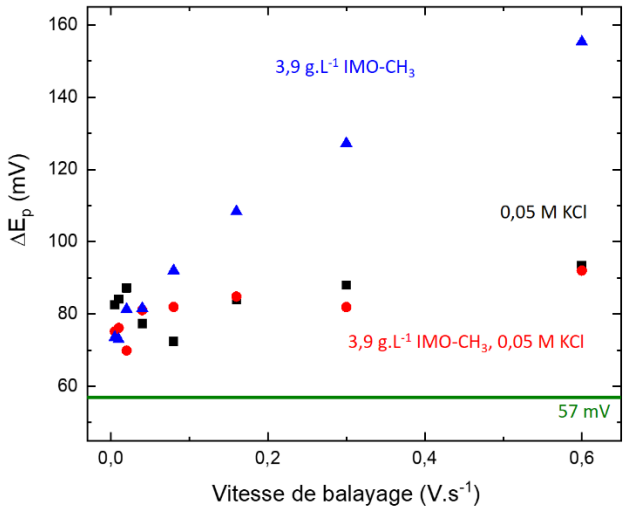

Figure 5.10. Evolution de la différence entre les potentiels d'oxydation et de réduction ΔE_p (en mV) du couple ferrocène/ion ferrocénium en fonction de la vitesse de balayage (en $V.s^{-1}$) dans une solution de KCl (0,05 $mol.L^{-1}$), une suspension de KCl (0,05 $mol.L^{-1}$) et IMO-CH_3 (3,9 $g.L^{-1}$) et une suspension de IMO-CH_3 (3,9 $g.L^{-1}$).

Les phénomènes de diffusion des espèces peuvent être caractérisés en analysant la droite formée des courants d'oxydation et de réduction exprimés en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure 5.11). Selon la relation de Randles-Sevcik (équation (5.1)), le coefficient de diffusion peut-être déterminé. Dans l'équation (5.1), *i* est le courant du pic d'oxydation ou de réduction, *n* le nombre d'électron mis en jeu dans la réaction d'oxydo-réduction du couple ferrocène/ion ferrocénium (égal à un), *F* la constante de Faraday, *A* l'aire de l'électrode (en cm^2), *R* la constante des gaz parfaits, *T* la température (égale à 293,15K), *v* la vitesse de balayage ($V.s^{-1}$), *C* la concentration en ferrocène ou en ion ferrocénium (en $mol.cm^{-3}$) dans le cas de l'oxydation ou de réduction, respectivement, et *D* le coefficient de diffusion du ferrocène ou de l'ion ferrocénium (en $cm^2.s^{-1}$).[9]

$$i_{oxydation} = 0{,}446 \times nFAC\sqrt{\frac{nFvD}{RT}} \qquad (5.1)$$

$$D = \frac{a^2 RT}{0{,}199 \times F^3 C^2 A^2} \tag{5.2}$$

La pente des courants d'oxydation et de réduction *a* en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage valent environ 1.10^{-2} (Figure 5.11). A partir de l'équation (5.2), le coefficient de diffusion *D* est déterminé à une valeur de $5{,}25.10^{-9}$ $cm^2.s^{-1}$ pour le ferrocène et $1{,}37.10^{-6}$ $cm^2.s^{-1}$ pour l'ion ferrocénium. Les concentrations utilisées pour ces calculs sont celles obtenues par spectroscopie UV-visible après 228 heures d'agitation et après avoir ajuster le coefficient d'absorption molaire du ferrocène à 440 nm, c'est-à-dire $9{,}35.10^{-4}$ et $7{,}0.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$ pour le ferrocène encapsulé et l'ion ferrocénium libre, respectivement. Ce coefficient dans le cas de l'ion ferrocénium est dix fois supérieur à la valeur mesurée par voltamétrie cyclique pour le ferrocène dans un liquide ionique, le 1-butyl-3-methylimidazolium tétrafluoroborate, à une valeur de $1{,}3.10^{-7}$ $cm^2.s^{-1}$ pour une concentration de $4{,}3.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$.[10] Le coefficient de diffusion du ferrocène encapsulé est 25 fois inférieur à celui du ferrocène libre, ce qui est cohérent avec son encapsulation dans IMO-CH_3. En effet l'imogolite devrait présenter un coefficient de diffusion inférieur à celui d'une molécule soluble. La valeur du coefficient de diffusion du ferrocène tend ainsi à confirmer que le signal électrochimique vient de l'imogolite et donc qu'il existerait un transfert d'électrons entre le ferrocène encapsulé et la paroi d'IMO-CH_3.

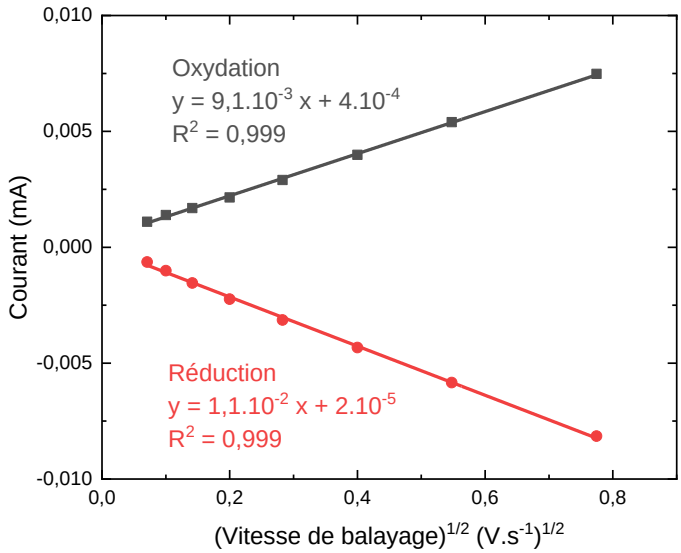

Figure 5.11. Evolution des courants d'oxydation et de réduction du couple ferrocène/ion ferrocénium en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

5.3. Conclusion

Des analyses d'ICP-AES ont permis de mesurer une concentration de 25,8 mg.g.[1] de ferrocène par gramme d'IMO-CH_3. Cela correspond à un remplissage des nanotubes de 1,24 molécules de ferrocène par maille d'IMO-CH_3. Cette valeur est toutefois probablement sous-estimée en raison de la présence d'hydroxydes d'aluminium dans l'échantillon. A partir de la concentration en fer mesurée en ICP-AES et des spectres UV-visible des suspensions d'IMO-CH_3 encapsulant du ferrocène, le coefficient d'absorption molaire de ce composé à 440 nm, qui correspond à une bande caractéristique, a pu être déterminé à une valeur de 75 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$. Cette valeur est légèrement inférieure à celles reportées dans la littérature.[3,4] L'encapsulation du ferrocène dans IMO-CH_3 est attestée grâce à la technique SAXS. En effet, la comparaison des courbes de diffusion d'IMO-CH_3 avec et sans ferrocène montre un décalage du premier minimum des oscillations, témoignant d'une augmentation de la densité électronique interne selon le modèle de diffusion des rayons X des cylindres creux développé par Amara *et al.*[5] Le ferrocène est donc bien compris dans la cavité du nanotube.

Il apparaît que l'encapsulation du ferrocène en agitant un excès de poudre de ce composé avec une suspension d'IMO-CH_3 nécessite moins d'une heure. La cinétique d'oxydation du ferrocène, ainsi que la cinétique de sortie de l'ion ferrocénium de la cavité ont aussi étudiées. Il apparaît ainsi que le rapport de concentrations en ferrocène et en ions ferrocénium encapsulés diminue jusqu'à se stabiliser à environ 13 après 200 heures d'agitation. Par ailleurs, le rapport des concentrations en ions ferrocénium encapsulés et libres augmente de manière continue pendant la durée de l'étude, c'est-à-dire 311 heures. Notons que l'agitation a été réalisée dans l'obscurité, il serait ainsi intéressant d'observer l'influence d'une irradiation par la lumière visible sur les cinétiques étudiées, en particulier dans le cas de l'oxydation.

La suspension d'IMO-CH_3 encapsulant du ferrocène a ensuite été étudiée par voltamétrie cyclique et comparée avec du ferrocène dans une solution de chlorure de potassium. Il apparaît qu'une contribution des courants d'oxydation et de réduction appartiendrait au ferrocène encapsulé. Cette observation montre que les transferts électroniques seraient possibles entre l'imogolite et une molécule présente dans la cavité. De plus, le potentiel apparent diminue lorsque le ferrocène est encapsulé. Il est possible que cette baisse de potentiel soit liée à la polarisation existant à travers la paroi d'IMO-CH_3. L'évolution linéaire du potentiel apparent en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage montre que les processus d'oxydation et de réduction n'ont a priori pas lieu dans le même milieu. Nous pouvons alors proposer l'hypothèse d'un échange entre la cavité et l'extérieur du nanotube pour l'ion ferrocénium, plus soluble dans l'eau. Cette proposition est cohérente avec l'évolution du rapport des concentrations en ion ferrocénium encapsulé et libre en solution. De plus,

la valeur de la différence entre potentiel d'oxydation et de réduction est supérieure à la valeur théorique de 57 mV. Cela montre qu'il existe de possibles effets d'irréversibilité électrochimique ou de diffusion des espèces. L'existence d'une barrière de potentiel au transfert d'électrons peut être expliquée par la polarisation existant à travers la paroi ou tout simplement par la paroi elle-même. La diffusion a quant à elle été estimée par l'analyse du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Les coefficients de diffusion sont estimés à $5{,}25.10^{-9}$ $cm^2.s^{-1}$ et $1{,}37.10^{-6}$ $cm^2.s^{-1}$ pour le ferrocène et l'ion ferrocénium, respectivement. Le coefficient de diffusion baisse ainsi par rapport à l'ion ferrocénium probablement en raison de l'encapsulation.

Cette étude préliminaire de l'interaction entre IMO-CH_3 et ferrocène soulève un faisceau d'indices indiquant un transfert électronique entre ces composés et l'existence d'une barrière de potentiel, provenant de la polarisation ou de la paroi elle-même, influençant les propriétés d'oxydo-réduction du ferrocène. Ces résultats ouvrent la voie à l'étude de l'encapsulation d'autres molécules organiques.

5.4. Bibliographie

(1) Noviandri, I.; Brown, K. N.; Fleming, D. S.; Gulyas, P. T.; Lay, P. A.; Masters, A. F.; Phillips, L. The Decamethylferrocenium/Decamethylferrocene Redox Couple: A Superior Redox Standard to the Ferrocenium/Ferrocene Redox Couple for Studying Solvent Effects on the Thermodynamics of Electron Transfer. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (32), 6713–6722. https://doi.org/10.1021/jp991381+.

(2) Ferrocene—Beauty and Function. *Organometallics* **2013**, *32* (20), 5623–5625. https://doi.org/10.1021/om400962w.

(3) Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B. The Structure of Iron bis-cyclopentadienyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74* (8), 2125–2126. https://doi.org/10.1021/ja01128a527.

(4) Rosenblum, M.; Fish, R. W.; Bennett, C. The Properties of a Ferrocene-Tetracyanoethylene Charge-Transfer Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86* (23), 5166–5170. https://doi.org/10.1021/ja01077a025.

(5) Amara, M. S.; Paineau, E.; Rouzière, S.; Guiose, B.; Krapf, M.-E. M.; Taché, O.; Launois, P.; Thill, A. Hybrid, Tunable-Diameter, Metal Oxide Nanotubes for Trapping of Organic Molecules. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (5), 1488–1494. https://doi.org/10.1021/cm503428q.

(6) Gustafsson, J. P. The Surface Chemistry of Imogolite. *Clays Clay Miner.* **2001**, *49* (1), 73–80. https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490106.

(7) Matsue, T.; Evans, D. H.; Osa, T.; Kobayashi, N. Electron-Transfer Reactions Associated with Host-Guest Complexation. Oxidation of Ferrocenecarboxylic Acid in the Presence of. Beta.-Cyclodextrin. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (12), 3411–3417.

(8) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition.; John Wiley & Sons: New York, 2001.

(9) Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95* (2), 197–206. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361.

(10) Eisele, S.; Schwarz, M.; Speiser, B.; Tittel, C. Diffusion Coefficient of Ferrocene in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate – Concentration Dependence and Solvent Purity. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (25), 5304–5306. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.02.001.

Conclusion & Perspectives

La découverte des imogolites hybrides par l'équipe de Barbara Bonelli à Turin en 2010 et les prédictions de l'existence d'un champ électrique au sein de la paroi des imogolites, grâce à des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ont motivé ce travail de thèse.[1–3] En effet, l'existence d'un champs électrique au sein d'un matériau permet d'envisager d'utiliser efficacement l'énergie solaire en favorisant la séparation des charges photo-générées. La cavité hydrophobe de l'imogolite hybride permet quant à elle de contrôler de façon différenciée les espèces chimiques présentes de part et d'autre de la surface polarisée des nanotubes ouvrant des perspectives d'applications passionnantes. Toutefois, au début de ce travail de thèse, il n'existait pas de travaux expérimentaux dédiés à l'étude de cette polarisation de paroi et à ses effets. Il s'agissait donc de fournir les toutes premières preuves expérimentales de sa présence et si possible de quantifier cette polarisation.

Nous avons utilisé deux imogolites comme modèle, une synthétique analogue à l'imogolite naturelle : IMO-OH ; et une imogolite hybride dont les fonctions hydroxyles recouvrant la surface interne sont remplacées par des groupements méthyles : IMO-CH_3.

L'étude des effets de la radiolyse est une spécialité du LIONS, laboratoire où a été réalisé ce travail. C'est également une méthode très efficace pour générer des paires électrons/trous dans un matériau. L'étude de l'irradiation de films d'IMO-OH et d'IMO-CH_3 à humidité contrôlée nous a permis de montrer que l'électron est dirigé préférentiellement vers la surface externe. En effet, nous avons pu étudier la présence d'électrons solvatés et leur comportement aux temps courts par la méthode de radiolyse pulsée, réalisée sur la plateforme ELYSE de l'Institut de Chimie-Physique. L'un des résultats déterminants est l'observation du fait que les films d'IMO-OH à basse humidité relative, qui contiennent beaucoup d'eau au sein de la cavité, ne forment pas d'électrons solvatés sous irradiation. Dans IMO-CH_3, une même quantité d'eau placée exclusivement à l'extérieur permet d'observer sans ambiguïté un fort signal de l'électron solvaté. Nous avons aussi pu mieux comprendre les phénomènes

de production de gaz liés à l'irradiation des imogolites hydratées et proposer des mécanismes réactionnels. Compte-tenu du déplacement préférentiel de l'électron vers l'extérieur, le trou résultant devrait se déplacer vers la surface interne. La réactivité des imogolites sous irradiation a permis de le confirmer. En effet, la production plus importante de dihydrogène avec IMO-CH_3 par rapport à IMO-OH, ainsi que la formation de petits gaz carbonés ont montré que les trous réagissent avec les fonctions méthyles recouvrant la surface interne. L'étude de la production de gaz nous a également permis de mettre en évidence une réactivité différente en fonction de l'humidité des films. Ainsi, à faible humidité relative, lorsque la surface externe n'est pas encore complètement hydratée, la production de dihydrogène est plus efficace. Dans ces conditions, une grande quantité de gaz est produite alors que le signal de l'électron solvaté est faible. Nous avons proposé que lorsque peu de molécules d'eau sont présentes sur la surface externe, un électron pré-solvaté réagit directement avec l'eau. Dans ces conditions, un électron a suffisamment d'énergie pour générer la production d'une molécule de dihydrogène. Lorsque la quantité d'eau augmente, l'électron arrivant à la surface externe est d'abord solvaté. En effet, sa signature spectroscopique est observée. Dans ces conditions, il faut deux électrons solvatés pour former une molécule de dihydrogène. Dans les conditions optimales, à faible humidité relative, l'imogolite produit ainsi cinq à six fois plus de dihydrogène sous irradiation que l'eau liquide. Cela montre que la polarisation, la faible épaisseur de la paroi et la grande surface spécifique permettent de transférer très efficacement l'énergie de l'irradiation du matériau vers le solvant. Cette partie du travail a été publiée en 2021 dans un article de la revue Nanoscale.[4] D'autre part, les échantillons de poudres d'imogolites préparés à des humidités relatives contrôlées pendant ce travail ont permis d'étudier la dynamique de l'eau confinée dans les cavités par diffusion dynamique de neutrons. Ce travail, dont je suis co-auteur, n'est pas présenté dans ce manuscrit. Il a été publié dans Nanoscale Advances en 2021.[5]

Si le mouvement préférentiel de l'électron est établi, le champ électrique au sein de la paroi des nanotubes n'est pas quantifié. Pour cela, nous avons utilisé la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). La paroi de l'imogolite se présente sous forme de couches atomiques successives O-Al-O-Si-O, sur une épaisseur compatible avec la profondeur d'investigation de l'XPS. Nous avons proposé une quantification de la différence de potentiel entre l'intérieur et l'extérieur de la paroi par la comparaison des énergies cinétiques des photoélectrons issus des niveaux Al 2p, plutôt proches de la surface extérieure, et Si 2p, plutôt proches de la surface intérieure, avec des systèmes plans. Ce pari s'est avéré fructueux et une comparaison détaillée entre l'imogolite et des argiles analogues planes, la kaolinite et la pyrophillite, a ainsi permis de quantifier la polarisation de la paroi. Elle est estimée à 0,7 et 0,2 eV pour IMO-OH et IMO-CH_3, respectivement. La différence observée entre les deux imogolites peut être expliquée par la présence de groupements méthyles, moins polaires que les fonctions

hydroxyles, et par la courbure plus importante d'IMO-OH comparée à IMO-CH_3. Si l'imogolite est assimilée à un modèle de condensateur cylindrique, cette polarisation correspond à une densité de charges de la surface externe de 45 et 13 $mC.m^{-2}$ pour IMO-OH et IMOCH_3, respectivement. Ces valeurs sont légèrement différentes mais cohérentes avec celle utilisée dans le modèle appliqué à IMO-OH pour expliquer l'adsorption anormale des anions par Gustafsson et avec les estimations obtenues par DFT.[3,6] Il s'agit à notre connaissance de la première quantification expérimentale de la polarisation de paroi des imogolites. Cette partie du travail a été acceptée en 2021 par la revue Nanoscale.[7]

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques des imogolites et pour évaluer leur possible utilisation dans le domaine de la photocatalyse, il est essentiel de connaitre leur diagramme de bandes. Cela a été possible en couplant les analyses XPS réalisées sur des échantillons déposés avec des mesures effectuées au synchrotron Soleil sur la ligne de lumière PLEIADES sur un jets d'aérosols d'imogolite. L'énergie du haut de la bande de valence a été mesurée par XPS à la fois sur les échantillons déposés et sur les aérosols. L'énergie de bande interdite a été mesurée par spectroscopie de réflexion diffuse à des valeurs de 5,85 et 5,4 eV pour IMO-OH et IMO-CH_3, respectivement. L'énergie du bas de la bande de conduction est calculée à partir des énergies du haut de la bande de valence et de bande interdite. Le niveau de Fermi, qui est égal à l'opposé du travail de sortie d'un électron de la surface d'imogolite, a été déterminé par la comparaison des méthodes XPS sur échantillons déposés et sur aérosols isolés électriquement. Le niveau de Fermi est ainsi plus proche de la bande de conduction que de la bande de valence pour IMO-OH et IMO-CH_3. Le travail effectué par microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) a permis de conforter ces mesures.

La détermination des positions des bandes de valence et de conduction sur une échelle de potentiels permet d'apprécier la capacité des imogolites pour certaines réactions pertinentes dans le domaine de la photocatalyse. Ainsi, la conversion du dioxyde de carbone en acide formique et la décomposition de l'eau induite par la lumière, assistées par les imogolites devraient être possible à condition de les irradier dans le domaine de l'UV. De telles applications de photocatalyse dans le domaine UV sont envisageables comme l'a montré Sabyasachi Patra pendant son post-doc qui a eu lieu pendant ma troisième année de thèse.[8] Ainsi, Patra *et al.* montrent une production photocatalytique de combustibles comme le dihydrogène à partir de l'adsorption de polluants dans la cavité d'IMO-CH_3, modélisés par le dibenzo(a,h)anthracène suivie de leur dégradation photo-oxydative sous irradiation UV. De façon fort intéressante, le dioxyde de carbone, issu de l'oxydation de la molécule hydrophobe encapsulée dans la cavité, semble être en partie réduit en méthane. Cette première publication sur la réactivité catalytique sous UV a été faite en parallèle de la détermination du diagramme de bandes des imogolites. Elle a été publiée en 2021 dans la revue Environnemental Science : Nano.[8]

Finalement dans la dernière partie de la thèse, la possibilité de transférer des électrons depuis des molécules encapsulées dans IMO-CH_3 a commencé à être étudiée. Ainsi, nous avons montré qu'il était possible de fortement remplir la cavité de l'IMO-CH_3 avec du ferrocène. La comparaison des quantifications par spectroscopie UV-visible et par spectroscopie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES) a permis de conclure qu'une partie des ions ion ferrocénium se trouve dans la cavité des nanotubes. D'autre part, le courant additionnel détecté dans le cas d'IMO-CH_3 encapsulant du ferrocène, par rapport au ferrocène présent dans une solution de chlorure de potassium, tend à montrer que l'oxydation de ce composé est observable par voltamétrie cyclique lorsqu'il se trouve dans la cavité. Il est donc possible qu'il existe un transfert d'électrons entre le ferrocène encapsulé et l'extérieur des nanotubes au travers de la paroi de l'imogolite. Nous avons aussi remarqué une baisse du potentiel apparent du couple d'oxydo-réduction ferrocène/ion ferrocénium lors de l'encapsulation laissant supposer que la polarisation de la paroi de l'imogolite favorise l'oxydation de ce premier. Ces observations préliminaires des interactions entre un couple d'oxydo-réduction compris dans la cavité et IMO-CH_3 nécessiteront des études approfondies pour comprendre les processus complexes mis en jeu.

A l'issu de ce travail de thèse, l'intérêt et les potentialités de l'imogolite hybride comme réacteur pour la photocatalyse apparaissent clairement. Ce nanotube peut ainsi être présenté comme un semi-conducteur piézoélectrique tubulaire dont le champ électrique à symétrie radiale issu de la déformation aurait été figé lors de la fermeture du nanotube. Ce n'est sans doute pas le seul nanotube dans ce cas, mais la combinaison d'une très faible épaisseur de paroi et d'un rayon très petit font probablement de l'imogolite le matériau dans lequel ce phénomène est le plus exacerbé. L'imogolite est d'autre part formé des éléments les plus abondants sur terre, elle présente une faible toxicité et s'obtient par des méthodes de synthèse douces. Ces caractéristiques laissent présager d'un impact environnemental modéré pour ce matériau.

Le principal challenge dorénavant et de parvenir à exploiter ces phénomènes pour des énergies de photons présentes dans le spectre solaire. Deux stratégies sont possibles. La première vise à modifier l'énergie de bande interdite des nanotubes afin qu'ils génèrent des paires électrons trous sous irradiation solaire. La seconde vise à exploiter la polarisation pour favoriser le déplacement de charges photo-générées à l'intérieur ou à l'extérieur du nanotube.

Pour la première stratégie, le dopage des nanotubes avec différents métaux est une possibilité. Le dopage au fer de l'imogolite ou la synthèse d'imogolites au germanium, qui remplace le silicium, ont déjà été démontrés.[9–11] Par exemple, Shafia *et al.*, a montré la baisse de l'énergie de bande interdite à une valeur de 2,4 eV par substitution isomorphique de l'aluminium par du fer.[9] Cela permet une

absorption de la lumière jusqu'à une longueur d'onde de 516 nm. Les caractéristiques électroniques de l'imogolite obtenue méritent d'être étudiée pour évaluer son utilisation en photocatalyse. Les méthodes utilisées dans ce travail apparaissent adaptées pour déterminer le diagramme de bandes de ce matériau. Il sera particulièrement intéressant d'observer l'influence de ce dopage sur le champ électrique existant à travers la paroi.

La deuxième stratégie vise à coupler l'imogolite avec des auxiliaires qui permettent de capter l'énergie solaire. L'imogolite dans ce cas jouerait le rôle de diode en favorisant le transport des électrons de l'intérieur vers l'extérieur et en empêchant le trajet inverse. Parmi les auxiliaires possibles, des colorants à l'intérieur de l'imogolite hybride pourrait être utilisés. Les résultats préliminaires sur le ferrocène montre que le transfert d'électron semble possible. Il faudra à l'avenir l'étudier en détail ainsi que la dynamique des échanges d'énergie associée à l'excitation lumineuse. Un autre type d'auxiliaire pourrait être des nanoparticules métalliques plasmoniques. Liz-Marzan *et al.* ont montré qu'il est possible de former des nanoparticules de métaux nobles (or, argent et platine) sur la surface externe d'IMO-OH.[12] L'étude du potentiel de contact entre l'imogolite et différents type de nanoparticules métalliques semble particulièrement intéressant. Il s'agit de comprendre le devenir des électrons dit chauds issus de la relaxation des plasmons de surface, capables de déclencher des réactions chimiques. En effet, le potentiel de contact et la polarisation de la paroi sont susceptibles de fortement modifier la réactivité de ces électrons issus du plasmon. D'autre part, rien n'empêche de coupler ces deux auxiliaires.

La route est encore longue pour exploiter l'imogolite hybride comme matériau utile pour l'énergie et la chimie verte et a priori peu impactant sur la santé et l'environnement. Néanmoins, ce travail a contribué à apporter des bases expérimentales solides à cette perspective. Certains axes de recherches dans cette voie vont maintenant être explorés dans le cadre de l'ANR BENALOR qui a été acceptée dans les derniers mois de ma thèse. Une nouvelle doctorante a ainsi débuté sa thèse au LIONS pour prendre la suite.

Bibliographie

(1) Bottero, I.; Bonelli, B.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A.; Zhou, W.; Tagliabue, M.; Armandi, M.; Garrone, E. Synthesis and Characterization of Hybrid Organic/Inorganic Nanotubes of the Imogolite Type and Their Behaviour towards Methane Adsorption. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *13* (2), 744–750. https://doi.org/10.1039/C0CP00438C.

(2) Poli, E.; Elliott, J. D.; Hine, N. D. M.; Mostofi, A. A.; Teobaldi, G. Large-Scale Density Functional Theory Simulation of Inorganic Nanotubes: A Case Study on Imogolite Nanotubes. *Mater. Res. Innov.* **2015**, *19* (sup4), S272–S282. https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001560.

(3) Poli, E.; Elliott, J. D.; Ratcliff, L. E.; Andrinopoulos, L.; Dziedzic, J.; Hine, N. D. M.; Mostofi, A. A.; Skylaris, C.-K.; Haynes, P. D.; Teobaldi, G. The Potential of Imogolite Nanotubes as (Co-)Photocatalysts: A Linear-Scaling Density Functional Theory Study. *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, *28* (7), 074003. https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/7/074003.

(4) Pignié, M.-C.; Shcherbakov, V.; Charpentier, T.; Moskura, M.; Carteret, C.; Denisov, S.; Mostafavi, M.; Thill, A.; Caër, S. L. Confined Water Radiolysis in Aluminosilicate Nanotubes: The Importance of Charge Separation Effects. *Nanoscale* **2021**, *13* (5), 3092–3105. https://doi.org/10.1039/D0NR08948F.

(5) Caër, S. L.; Pignié, M.-C.; Berrod, Q.; Grzimek, V.; Russina, M.; Carteret, C.; Thill, A.; Zanotti, J.-M.; Teixeira, J. Dynamics in Hydrated Inorganic Nanotubes Studied by Neutron Scattering: Towards Nanoreactors in Water. *Nanoscale Adv.* **2021**, *3* (3), 789–799. https://doi.org/10.1039/D0NA00765J.

(6) Gustafsson, J. P. The Surface Chemistry of Imogolite. *Clays Clay Miner.* **2001**, *49* (1), 73–80. https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490106.

(7) Pignie, M.-C.; Patra, S.; Huart, L.; Milosavljevic, A.; Renault, J.-P.; Leroy, J.; Nicolas, C.; Sublemontier, O.; Caer, S. L.; Thill, A. Experimental Determination of the Curvature-Induced Intra-Wall Polarization of Inorganic Nanotubes. *Nanoscale* **2021**. https://doi.org/10.1039/D1NR06462B.

(8) Patra, S.; Schaming, D.; Picot, P.; Pignié, M.-C.; Brubach, J.-B.; Sicard, L.; Caër, S. L.; Thill, A. Inorganic Nanotubes with Permanent Wall Polarization as Dual Photo-Reactors for Wastewater Treatment with Simultaneous Fuel Production. *Environ. Sci. Nano* **2021**. https://doi.org/10.1039/D1EN00405K.

(9) Shafia, E.; Esposito, S.; Manzoli, M.; Chiesa, M.; Tiberto, P.; Barrera, G.; Menard, G.; Allia, P.; Freyria, F. S.; Garrone, E.; Bonelli, B. Al/Fe Isomorphic Substitution versus Fe2O3 Clusters Formation

in Fe-Doped Aluminosilicate Nanotubes (Imogolite). *J. Nanoparticle Res.* **2015**, *17* (8), 1–14. https://doi.org/10.1007/s11051-015-3130-2.

(10) Wada, S.; Wada, K. Effects on Substitution of Germanium for Silicon in Imogolite. *Clays Clay Miner.* **1982**, *30* (2), 123–128.

(11) Mukherjee, S.; Kim, K.; Nair, S. Short, Highly Ordered, Single-Walled Mixed-Oxide Nanotubes Assemble from Amorphous Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (21), 6820–6826. https://doi.org/10.1021/ja070124c.

(12) Liz-Marzan, L. M.; Philipse, A. P. Stable Hydrosols of Metallic and Bimetallic Nanoparticles Immobilized on Imogolite Fibers. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (41), 15120–15128. https://doi.org/10.1021/j100041a031.

Annexes

A.1. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES CONDITIONS DE SYNTHESE D'IMO-OH 274

A.1.1. CHOIX DES PRECURSEURS 274

A.1.1.1. ASSOCIATION DE SELS D'ALUMINIUM ET D'ALCOXYDES DE SILICIUM 274

A.1.1.2. ASSOCIATION DE SELS D'ALUMINIUM ET DE SILICATES DE SODIUM 274

A.1.1.3. ASSOCIATION D'ALCOXYDES D'ALUMINIUM ET DE SILICIUM 274

A.1.2. TEMPERATURE DE CROISSANCE DES NANOTUBES 275

A.1.3. CONCENTRATION DES PRECURSEURS DANS LE MELANGE REACTIONNEL 275

A.1.4. CHOIX DE L'ACIDE.....275

A.1.5. RAPPORTS MOLAIRES ENTRE REACTIFS 276

A.2. ETAT DE L'ART DES DIFFERENTES CONDITIONS DE SYNTHESE D'IMO-CH_3.....277

A.2.1. CHOIX DES PRECURSEURS 277

A.2.2. TEMPERATURE DE CROISSANCE DES NANOTUBES 278

A.2.3. CHOIX DE L'ACIDE.....278

A.2.4. RAPPORTS MOLAIRES ENTRE REACTIFS 279

A.3. LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE).....281

A.3.1. PRINCIPE DE LA RPE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES 281

A.3.2. LA RPE APPLIQUEE AUX IMOGOLITES 282

A.4. BIBLIOGRAPHIE 286

A.1. Etat de l'art des différentes conditions de synthèse d'IMO-OH

Comme discuté dans la partie « 1.3.1. Synthèses d'IMO-OH » du chapitre 1, certaines conditions expérimentales influencent la qualité de la suspensions d'IMO-OH synthétisée, parmi lesquelles : le choix des précurseurs, la température de croissance des nanotubes, la concentration des précurseurs dans le mélange réactionnel, le choix de l'acide et les rapports molaires des réactifs. Chacun de ces paramètres est développé dans les parties suivantes.

A.1.1. Choix des précurseurs

A.1.1.1. Association de sels d'aluminium et d'alcoxydes de silicium

L'alcoxyde de silicium est ajouté avec un rapport molaire Si/Al supérieur à 0,5 à une solution de sel d'aluminium ($AlCl_3$, $Al(ClO_4)_3$ ou $Al(NO_3)_3$) en concentration millimolaire. L'alcoxyde de silicium utilisé est généralement le tétraéthoxysilane (TEOS). Son hydrolyse donne de l'acide silicique. Une solution de soude est ensuite ajoutée lentement et sous une agitation rapide jusqu'à obtenir un rapport molaire OH/Al de deux. Ces conditions permettent de limiter la formation irréversible d'hydroxydes d'aluminium en évitant l'existence de forts gradients de pH.[1,2] Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 95 °C pendant une durée de trois à sept jours pour permettre la croissance des tubes.[2]

A.1.1.2. Association de sels d'aluminium et de silicates de sodium

Dans ce cas, le TEOS est remplacé par un silicate de sodium comme par exemple un mélange de soude et de Na_2SiO_3, qui donne Na_4SiO_4 en solution. Ce composé est mélangé avec du chlorure d'aluminium selon un rapport molaire Si/Al de 0,667, suivi d'une agitation. De la soude concentrée est ensuite ajouté lentement pour ajuster le pH à 6,7, condition pour laquelle un précipité se forme. Le sel (NaCl) est ensuite éliminé par plusieurs étapes de centrifugation et de lavage. Le solide obtenu est ensuite dispersé avec de l'acide nitrique. La solution obtenu est chauffée à reflux pendant cinq jours à 95 °C.[3]

A.1.1.3. Association d'alcoxydes d'aluminium et de silicium

Il est aussi possible d'utiliser des alcoxydes d'aluminium et de silicium avec du TEOS et de l'aluminium-tri-sec-butoxyde (ASB). Ces deux précurseurs sont mélangés, préférentiellement sous une atmosphère de diazote ou argon, avec un rapport molaire Si/Al de 0,5. Une solution d'acide perchlorique est ajoutée avec un rapport molaire de Al/H^+ de deux pour avoir des concentrations millimolaires en

précurseurs. Après agitation, un précipité blanc d'oxyde d'aluminium se forme. La suspension est filtrée pour retirer le précipité. Le surnageant est ensuite chauffé à reflux pendant cinq jours.[4]

En plus du choix des précurseurs, parmi les différentes conditions impactant la qualité de la suspension d'IMO-OH obtenue, nous discuterons dans les sous-parties suivantes de la température pendant l'étape de croissance des tubes, des rapports molaires entre silicium et aluminium et entre la soude et l'aluminium, de la concentration en précurseurs et de la nature de l'acide.

A.1.2. Température de croissance des nanotubes

Durant l'hydrolyse des précurseurs se forme une phase amorphe d'hydroxyde d'aluminium qui réagit avec le silicium pour produire des proto-imogolites. C'est un intermédiaire de synthèse présentant la même structure locale que l'imogolite (voir chapitre 1).[5,6] La vitesse d'évolution de ces composés vers les imogolites dépend notamment de la température. Ainsi, la structure tubulaire est identifiée après un jour de chauffage à 95 °C alors que 100 jours ne permettent pas sa détection à température ambiante.[5,7] Dans ces conditions, après synthèse, le diamètre externe des imogolites obtenues (2,3 nm) se rapproche de celui des imogolites naturelles avec une valeur de 1,7 à 2,1 nm.[8,9] Pour des températures plus élevées, l'imogolite n'est pas formée. Ces conditions entrainent la formation de silice amorphe et de boehmite (γ-AlOOH).[10]

A.1.3. Concentration des précurseurs dans le mélange réactionnel

La majorité des synthèses décrites dans la littérature se font avec des concentrations millimolaires en précurseurs.[3,4,7] Cependant, la synthèse en concentration décimolaire est possible et a été décrite par Levard *et al.*[11] Ce protocole présente la particularité d'un temps de croissance des nanotubes de quatorze jours pour des nanotubes de quelques dizaines de nanomètres. Une croissance de quelques mois donne des imogolite similaires aux synthèses millimolaires.[11]

A.1.4. Choix de l'acide

Le choix de l'acide définit l'anion qui interagit avec la surface des imogolites en formation. L'anion complexe les bords des proto-imogolites, ce qui impacterait la cinétique de synthèse. Farmer *et al.* montrent que l'anion présent dans le mélange réactionnel influence le rendement de la synthèse.[5] Les meilleurs rendements proviennent des ions les moins complexant, donc l'ion perchlorate, l'ion nitrate et l'ion chlorure dans l'ordre.[5,12–14] En 2012, Yucelen *et al.* montrent que l'anion choisi semble influencer aussi le diamètre des nanotubes, qui pourrait varier de 2,2 nm, avec l'ion acétate, à 2,8 nm, avec l'ion perchlorate, impactant ainsi la courbure.[15]

A.1.5. Rapports molaires entre réactifs

Dans la structure de l'imogolite, le rapport molaire de Al/Si est égal à deux. Cependant, dès le premier protocole de synthèse décrit par Farmer *et al.*, le précurseur de silicium est utilisé en léger excès. Cela permet d'éviter la formation d'hydroxyde d'aluminium.[7] Inoue *et al.* montrent que les synthèses pour lesquelles le précurseur de silicium est introduit en fort excès, avec un rapport molaire Al/Si de un, produisent des imogolites mais aussi des allophanes.[16]

Le rapport molaire OH/Al, ou taux d'hydrolyse, a été étudié par Laurence Denaix en 1993.[2] Le suivi pH de la synthèse en fonction du taux d'hydrolyse, dans le cas d'un rapport molaire Al/Si de deux et en conditions millimolaires, indique que le pH reste proche de 4,7 pour les rapports compris entre 0,5 et 2,5 (Figure A.1). Cette étude confirme donc les travaux de Wada *et al.* qui préconisent un rapport molaire OH/Al compris entre 1,0 et 2,8 pour maintenir un pH inférieur à cinq et favoriser la formation d'imogolites. En dehors de cette gamme, les espèces formées sont la boehmite (γ-AlOOH) ou l'allophane.[17]

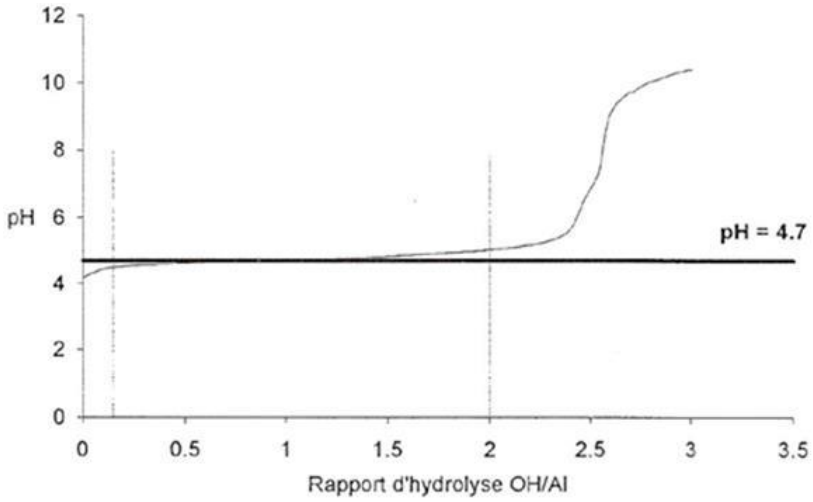

Figure A.1. Suivi du pH en fonction du taux d'hydrolyse pour une synthèse en concentration millimolaire (avec une concentration en aluminium de 2 mmol.L^{-1}) et un rapport molaire Al/Si de deux. Figure extraite des travaux de Laurence Denaix.[2]

Selon la même démarche que pour IMO-OH, une discussion des conditions expérimentales de synthèse d'IMO-CH_3 est proposée dans la partie suivante.

A.2. Etat de l'art des différentes conditions de synthèse d'IMO-CH_3

A.2.1. Choix des précurseurs

La synthèse proposée par Bottero *et al.* est basée sur la réaction de deux précurseurs de types alcoxydes, l'ASB et le triéthoxyméthylsilane (TEMS). Boyer *et al.* a étudié l'impact du choix du précurseurs de silicium. La cinétique d'hydrolyse du précurseur peut impacter la qualité et la structure du nanotube synthétisé. Deux alcoxydes sont ainsi comparés, le TEMS et le triméthoxyméthylsilane (TMMS) (Figure A.2), ce dernier est hydrolysé plus rapidement. L'analyse des courbes de diffusion des rayons X montre que les IMO-CH_3 synthétisées à partir de ces précurseurs présentent toutes les deux des oscillations marquées. Cette caractéristique signifie que les matériaux mesurés sur bien des nanotubes selon le modèle de diffusion des cylindres creux appliqué à l'imogolite, développé par Amara *et al.*[18] Ce modèle est détaillé dans le Chapitre 2. Ces mesures ne montrent donc pas clairement que le choix parmi ces deux précurseurs impacte pour la qualité de la synthèse. Cependant, la photographie des suspensions d'IMO-CH_3 montre que la turbidité est plus importante en cas d'utilisation de TEMS (Figure A.2). Cette turbidité signe la présence d'impuretés diffusant la lumière, présumées être des plaquettes d'hydroxydes d'aluminium. Nous en concluons donc que la synthèse basée sur le précurseur TMMS limite à priori la formation de co-produits de ce type.

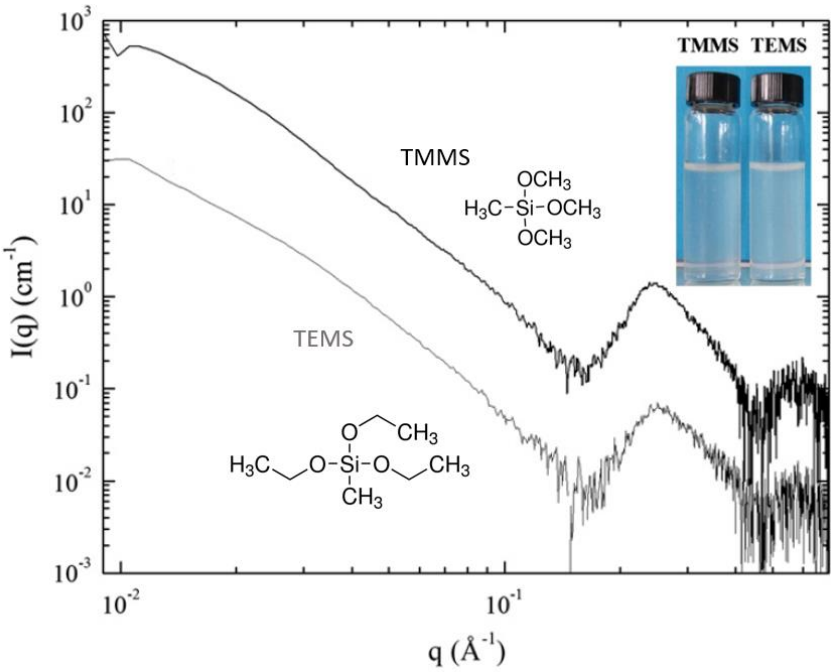

Figure A.2. Courbes de diffusion des rayons X des suspensions d'IMO-CH_3 obtenues avec le précurseur TMMS (triméthoxyméthylsilane) (en noir) et avec le TEMS (triéthoxyméthylsilane) (en gris). Une photographie des suspensions est présentée pour comparer la turbidité, donnée informant sur la qualité de la synthèse. Figure adaptée extraite de Boyer et al.[19]

A.2.2. Température de croissance des nanotubes

Comme pour IMO-OH, la température du traitement thermique permettant la croissance des nanotubes influence la synthèse, en particulier la longueur des tubes et la production de sous-produits indésirables. Ce paramètre de synthèse est étudié dans les travaux de thèse de Pierre Picot à l'aide de mesures de courbes de diffusion des rayons X aux petits angles et de spectroscopie infrarouge.[20] La température la plus adaptée est identifiée à 90 °C, pour laquelle se trouvent un minimum d'impuretés et une longueur de tube correcte. A 80 °C, les tubes sont plus courts et la suspension présente une grande quantité d'allophanes et de proto-imogolites indésirables. A 100 °C, la longueur des tubes augmente ainsi que la formation d'impuretés de type hydroxydes d'aluminium.

A.2.3. Choix de l'acide

Dans le cas d'IMO-OH, le choix de l'acide impacte le rendement de synthèse. La même étude est réalisée pour IMO-CH_3. Le rendement varie en fonction de l'acide mais dans le sens opposé comparé à IMO-OH. Ainsi le meilleur rendement vient de l'utilisation de l'acide chlorhydrique avec 72 %, suivi de l'acide perchlorique avec 63 % et de l'acide acétique avec 52 %. De plus, la turbidité de la dispersion

dépend de l'acide utilisé pendant la synthèse (Figure A.3). Elle diminue ainsi dans l'ordre de l'acide acétique, acide perchlorique et acide chlorhydrique. La turbidité étant à priori liée à la quantité de plaquettes d'hydroxydes d'aluminium, l'acide permettant de produire le moins d'impuretés de ce type est l'acide chlorhydrique. Cette conclusion est confirmée par l'analyse des courbes de diffusion des rayons X aux petits angles (Figure A.3). L'échantillon présentant les plus oscillations creusées les plus proches du modèle de diffusion du cylindre creux correspond à la synthèse à l'acide chlorhydrique.[18]

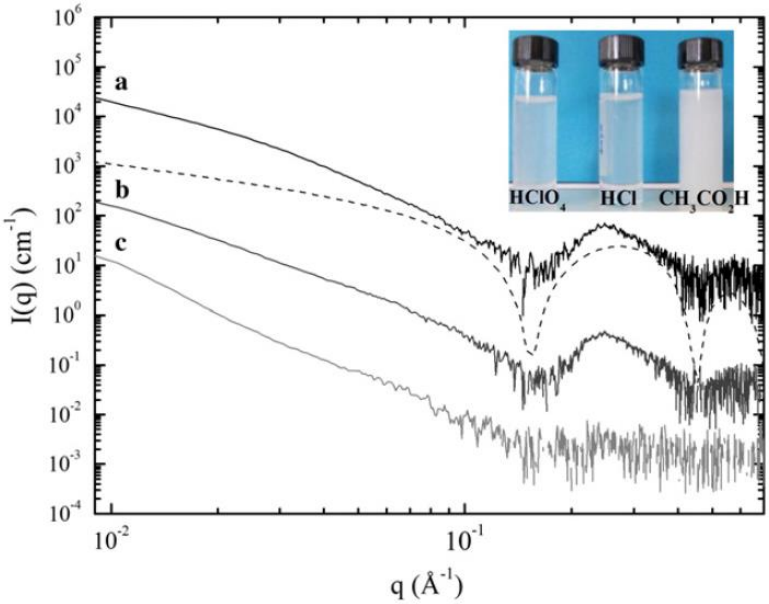

Figure A.3. Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles des suspensions d'IMO-CH_3 utilisant différents types d'acides (a pour HCl, b pour $HClO_4$ et c pour CH_3COOH). En ligne pointillée est présenté le modèle de diffusion dans les cylindre creux développé pour les imogolites par Amara et al.[18] Dans le coin supérieur droit se trouve une photographie des suspensions correspondantes montrant l'évolution de la turbidité en fonction de l'acide choisi. Figure extraite de Boyer et al.[19]

A.2.4. Rapports molaires entre réactifs

Le rapport molaire entre aluminium et silicium a fait l'objet de plusieurs études. Dans Boyer *et al.*, la gamme de ratios Al/Si étudiée s'étend de 1,5 à 2,5. Des mesures de spectroscopie infrarouge et l'analyse visuelle de la turbidité des suspensions obtenues permettent de définir le rapport Al/Si 1,75 comme le plus adapté. C'est dans ces conditions que la turbidité est la plus faible, présentant donc moins d'impuretés de synthèse supposée être de type silice amorphe pour le rapports Al/Si inférieur à 1,75 et de type hydroxydes d'aluminium pour les rapports supérieurs à cette valeur. Ces conclusions se confirment avec l'analyse des spectres infrarouge, pour lesquels des bandes caractéristiques de la

gibbsite (un hydroxyde d'aluminium) apparaissent aux nombres d'onde 3200-3700 cm^{-1} pour les rapports Al/Si les plus élevés (Figure A.4).

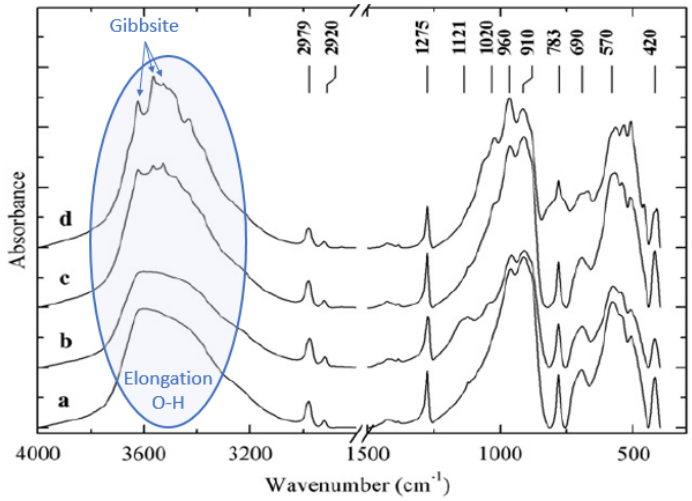

Figure A.4. Spectres infrarouge des suspensions d'IMO-CH_3 obtenues avec des rapports molaires Al/Si de 1,5 (a), 1,75 (b), 2 (c) et 2,5 (d). « Wavenumber » signifie nombre d'onde en anglais. Figure extraite de Boyer et al.[19]

Le travail d'optimisation réalisé par Picot *et al.* s'est concentré à affiner ce rapport molaire optimal entre les précurseurs d'aluminium et de silicium.[21] La gamme couverte pour le rapport Al/Si est plus large (1,29 – 2,9) et l'évolution est plus précise car elle présente plus de points. Il est noté que dans cette référence, c'est le rapport Si/Al qui est présenté et non Al/Si.[21] Les conclusions tirées par Boyer *et al.* sont confirmées et le rapport molaire Al/Si optimal affiné dans cette étude est 1,52 (ou 0,66 si le rapport molaire considéré est Si/Al).

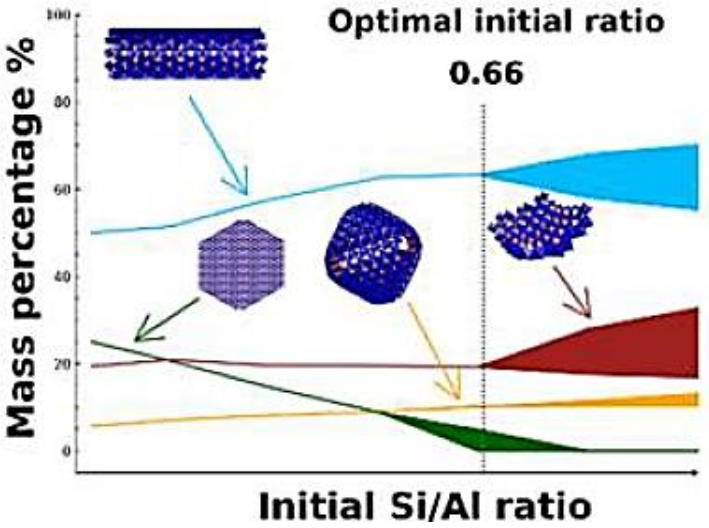

Figure A.5. Evolution du pourcentage massique (« mass percentage » en anglais) des différents co-produits de la synthèse d'imogolite en fonction du rapport molaire Si/Al. Ainsi les produits possibles sont l'imogolite (en bleu), les hydroxyde d'aluminium (en vert), les allophanes (en jaune) et les proto-imogolites (en rouge). Le rapport initial optimal (« optimal initial ratio » en anglais) Si/Al est identifié à 0,66. Les surfaces colorées correspondent aux marges d'erreur de pourcentages massiques. Figure extraite de Picot et al.[21]

A.3. La résonance paramagnétique électronique (RPE)

A.3.1. Principe de la RPE et conditions expérimentales

Le principe de la résonance paramagnétique électronique (RPE) est similaire à celui de la Résonance magnétique nucléaire (RMN), si ce n'est que c'est le spin électronique qui est étudié, et non le spin nucléaire. La RPE est utilisée ici pour identifier les défauts paramagnétiques produits lors de l'irradiation des imogolites.

Avec l'application d'une onde électromagnétique micro-onde perpendiculaire au champ magnétique extérieur, des photons peuvent être absorbés ou émis lorsque leur énergie est égale à la différence entre deux niveaux énergétiques (A.R1). Cette résonance est cherchée en fixant l'onde électromagnétique et en faisant varier le champ magnétique. La dérivée du spectre d'absorption est obtenue en fonction du champ magnétique exprimé en Gauss (1 G = 10^{-4} T).

$$\Delta E = m_s g \mu_B H \qquad \text{(A.R1)}$$

avec:

- ΔE : la différence d'énergie entre deux états de spin d'un électron
- m_s : le nombre magnétique de spin
- g : le facteur de Landé, propre à chaque espèce, permettant de relier le moment magnétique au moment cinétique d'un état quantique
- μ_B : le magnéton de Bohr (μ_B = 9.2741.10^{-24} J.T^{-1})
- H : le champ magnétique extérieur appliqué (T)

Les échantillons ont été préparés dans des tubes RMN d'une épaisseur de 3 mm. Quelques milligrammes de poudre d'imogolite sont introduits dans les tubes, qui sont ensuite mis sous vide (à une pression de 8 mBar) et scellés. L'échantillon est congelé dans l'azote liquide lors de la mise sous vide. Dans le cas d'IMO-OH sèche, le tube est mis sous vide pendant douze heures et chauffé à 110 °C pendant deux heures. IMO-CH_3 sèche est mise sous vide et chauffée à 110 °C pendant deux heures.

Les tubes ont ensuite été irradiés dans de l'azote liquide (à une température de 77 K) à une dose variant de 6 à 9 kGy. Les tubes ont ensuite été retournés pour ne pas analyser les défauts du verre irradié et transportés dans un contenant étanche rempli d'azote liquide. Les mesures ont été réalisées à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie de Sorbonne Université en collaboration avec Maxime Guillaumet. L'appareil utilisé est le spectromètre EMX plus en bande X de la marque Bruker. Les spectres RPE sont traités avec le logiciel Win EPR. Le radical BDPA (1,3-bisdiphénylène-2 phénylallyl) est utilisé comme référence pour calibrer le champ magnétique (g = 2.00263).[22] A l'aide d'un vase Dewar et d'une arrivée d'azote, les mesures RPE ont été réalisées entre 95 et 150 K. Des mesures à température ambiante ont également été effectuées. La puissance de travail a été fixée à 1 mW.

A.3.2. La RPE appliquée aux imogolites

La présence de défauts est détectée dans IMO-OH et IMO–CH_3 après irradiation grâce à la RPE. En effet, aucun signal RPE n'a été détecté dans les échantillons non irradiés. Du fait de problèmes de stabilité de la dose délivrée par l'accélérateur d'électrons, seuls des premiers résultats qualitatifs sont donnés ci-dessous. Notons que la dose reçue par les échantillons, comprise entre 6 et 9 kGy, est largement suffisante pour l'obtention d'un signal analysable. Les mesures effectuées sur les deux imogolites et à trois humidités relatives (sec, 3 et 43 %) n'ont pas montré la présence d'atomes d'hydrogène (caractérisé en RPE par la présence d'un doublet séparé d'environ 50 mT), même aux plus basses températures, contrairement aux observations réalisées sur des matériaux argileux de structure feuilletée, secs ou très hydratés.[23–25] Ceci implique que les atomes d'hydrogène sont

certainement beaucoup plus réactifs dans les imogolites nanotubulaires que dans les matériaux argileux comme le talc ou la montmorillonite. Même si les signaux présentés ci-dessous sont complexes et si l'identification des différentes composantes qui les constituent nécessite une analyse approfondie, de premières conclusions générales peuvent être tirées à partir de ces spectres. Il est d'abord clair que lorsque la teneur en eau augmente dans les deux imogolites, la variété des défauts générés par l'irradiation diminue Figure A.6.Les échantillons les plus riches en défauts sont ainsi les secs, ce qui démontre l'effet protecteur de l'eau sur la production des défauts.[26]

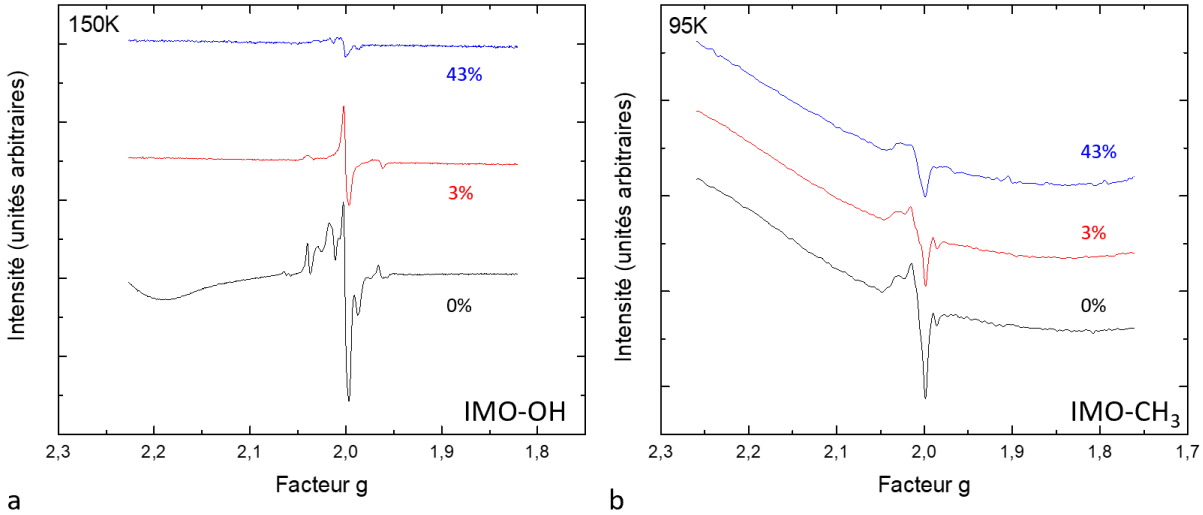

Figure A.6. Spectres RPE des IMO-OH (a) et IMO-CH_3 (b) en fonction de leur humidité relative (%) après une irradiation de 6 - 9kGy

De plus, le signal d'IMO-OH irradiée est plus complexe et présente une plus grande variété de défauts qu'IMO-CH_3 irradié (Figure A.6). Ceci est particulièrement clair à 95 K. Cela suggère que plus de centres paramagnétiques sont piégés dans les défauts ou les impuretés d'IMO-OH, qui sont plus nombreux que dans IMO-CH_3.

La comparaison entre le facteur *g* de la résonance du défaut et celui de l'électron libre permet d'obtenir des informations supplémentaires (Figure A.7). En effet, si le facteur de Landé du défaut est inférieur à celui de l'électron libre (pour lequel g = 2,0024), il s'agir d'un électron piégé. A l'inverse, ce sera un trou.

Pour IMO-OH sèche à 95 K, les pics avec une valeur de *g* supérieure à celle de l'électron libre indiquent la présence de trous (Figure A.7). Leur symétrie qui semble axiale suggère que ce sont des trous se situant sur un atome d'oxygène ($-O^{-\bullet}$).[27] Plusieurs signaux caractéristiques d'électrons piégés (de valeurs de g inférieures à 2,0024) dans différents environnements sont aussi présents. A la même température, IMO-CH_3 sèche et irradiée présente également des signaux d'électrons piégés, mais de

variété et de quantité moindres que dans IMO-OH. Les signaux correspondant à ces électrons piégés sont également très différents de ceux présents sur IMO-OH. Par ailleurs, notons que les radicaux méthyles ($CH_3^{\bullet}$) et hydrogène ($H^{\bullet}$) sont absents de ces spectres : ils sont donc très réactifs.[28]

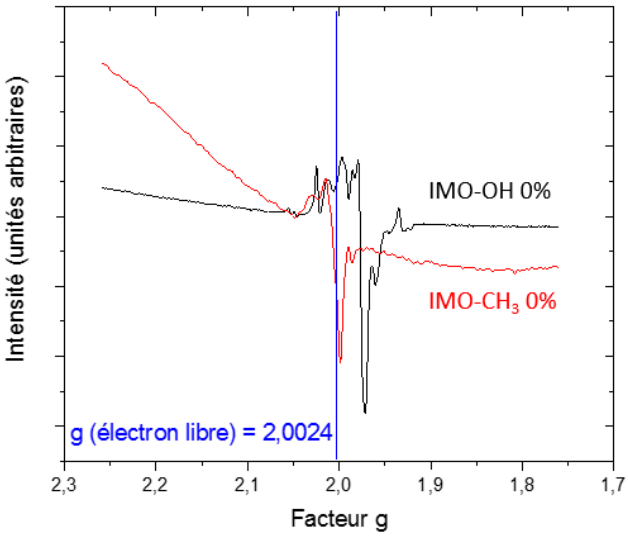

Figure A.7. Spectres RPE normalisés (par rapport à la masse et au gain de mesure) d'IMO-OH et IMO-CH_3 sèches (0 % HR) à 95 K après une irradiation de 9 kGy. Le facteur de Landé de l'électron libre (g = 2,0024) est représenté par la ligne verticale bleue.

La température joue aussi un rôle important sur la variété des défauts détectés (Figure A.8). En effet, lorsqu'elle augmente, certains défauts disparaissent. Cette guérison différentielle est essentielle pour identifier l'origine des défauts. Par exemple, le signal d'un des électrons piégés d'IMO-CH_3 (0 % d'humidité relative, Figure A.8) disparait entre 150 et 297 K. Quand la température augmente, un épaulement se dégage à 2,0063. Il existe donc plusieurs composantes superposées pour des valeurs extrêmement proches du facteur de Landé. Notons que les défauts les plus stables sont encore présents à température ambiante.

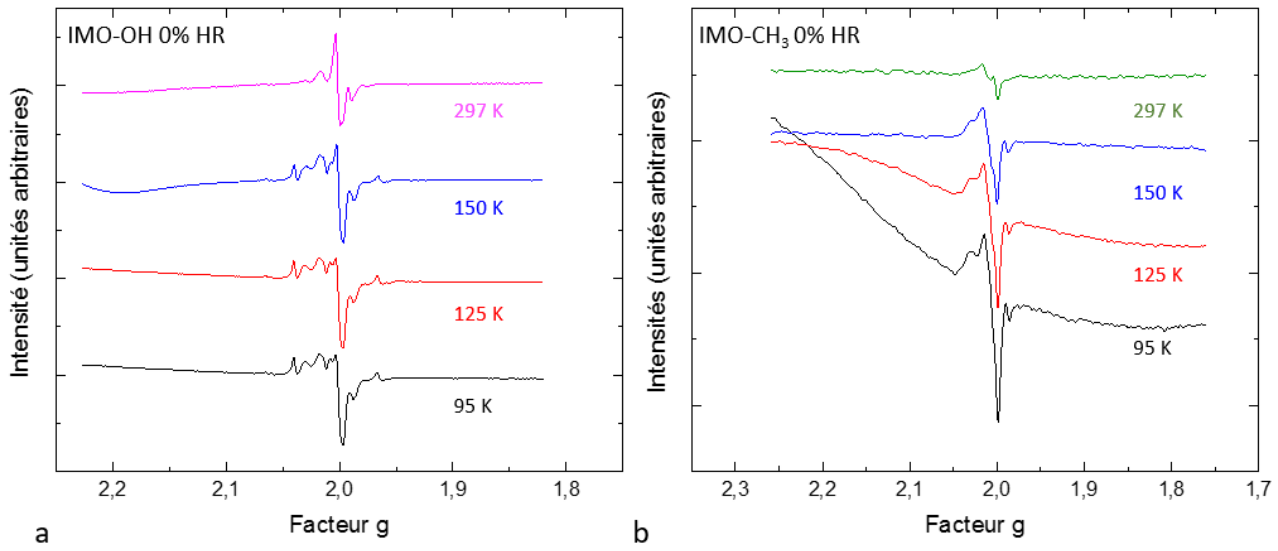

Figure A.8. Spectres RPE des IMO-OH (a) et IMO-CH_3 (b) sèches (0 % HR) en fonction de la température après une irradiation de 6 - 9kGy.

Des expériences de recuits isochrones permettraient de déterminer à quelles températures les défauts disparaissent, et ainsi permettre une meilleure identification des différentes composantes présentes dans ces signaux complexes. Des expériences de dépôts orientés à température ambiante permettrait par ailleurs d'associer les différentes composantes correspondant à un même défaut.

A.4. Bibliographie

(1) Su, C.; Harsh, J. B.; Bertsch, P. M. Sodium and Chloride Sorption by Imogolite and Allophanes. *Clays Clay Miner.* **1992**, *40* (3), 7.

(2) Denaix, L. Synthèse et Propriétés d'aluminosilicates Non Lamellaires: L'imogolite et Les Allophanes. 240.

(3) Kuroda, Y.; Kuroda, K. Layer-by-Layer Assembly of Imogolite Nanotubes and Polyelectrolytes into Core-Shell Particles and Their Conversion to Hierarchically Porous Spheres. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9* (2), 025018. https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/2/025018.

(4) Barrett, S. M.; Budd, P. M.; Price, C. The Synthesis and Characterization of Imogolite. *Eur. Polym. J.* **1991**, *27* (7), 609–612. https://doi.org/10.1016/0014-3057(91)90144-D.

(5) Farmer, V. C.; Fraser, A. R. Synthetic Imogolite, A Tubular Hydroxyaluminium Silicate. In *Developments in Sedimentology*; Mortland, M. M., Farmer, V. C., Eds.; International Clay Conference 1978; Elsevier, 1979; Vol. 27, pp 547–553. https://doi.org/10.1016/S0070-4571(08)70753-2.

(6) Du, P.; Yuan, P.; Thill, A.; Annabi-Bergaya, F.; Liu, D.; Wang, S. Insights into the Formation Mechanism of Imogolite from a Full-Range Observation of Its Sol-Gel Growth. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *150*, 115–124. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.021.

(7) Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M. Synthesis of Imogolite: A Tubular Aluminium Silicate Polymer. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, *0* (13), 462–463. https://doi.org/10.1039/C39770000462.

(8) Wada, K.; Yoshinaga, N.; Yotsumoto, H.; Ibe, K.; Aida, S. High Resolution Electron Micrographs of Imogolite. *Clay Miner.* **1970**, *8* (4), 487–489. https://doi.org/10.1180/claymin.1970.008.4.11.

(9) Wada, S. ichiro. IMOGOLITE SYNTHESIS AT 25 Degree C. *Clays Clay Miner.* **1987**, *35* (5), 379–384. https://doi.org/10.1346/CCMN.1987.0350508.

(10) Marzán, L. L.; Philipse, A. P. Synthesis of Platinum Nanoparticles in Aqueous Host Dispersions of Inorganic (Imogolite) Rods. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **1994**, *90* (1), 95–109. https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)02888-5.

(11) Levard, C.; Masion, A.; Rose, J.; Doelsch, E.; Borschneck, D.; Dominici, C.; Ziarelli, F.; Bottero, J.-Y. Synthesis of Imogolite Fibers from Decimolar Concentration at Low Temperature and Ambient Pressure: A Promising Route for Inexpensive Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (47), 17080–17081. https://doi.org/10.1021/ja9076952.

(12) Kang, B.; Tang, H.; Zhao, Z.; Song, S. Hofmeister Series: Insights of Ion Specificity from Amphiphilic Assembly and Interface Property. *ACS Omega* **2020**, *5* (12), 6229–6239. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00237.

(13) Mazzini, V.; Craig, V. S. J. Specific-Ion Effects in Non-Aqueous Systems. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2016**, *23*, 82–93. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.06.009.

(14) Assaf, K. I.; Nau, W. M. The Chaotropic Effect as an Assembly Motif in Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (43), 13968–13981. https://doi.org/10.1002/anie.201804597.

(15) Yucelen, G. I.; Kang, D.-Y.; Guerrero-Ferreira, R. C.; Wright, E. R.; Beckham, H. W.; Nair, S. Shaping Single-Walled Metal Oxide Nanotubes from Precursors of Controlled Curvature. *Nano Lett.* **2012**, *12* (2), 827–832. https://doi.org/10.1021/nl203880z.

(16) Inoue, K.; Huang, P. M. Influence of Citric Acid on the Formation of Short-Range Ordered Aluminosilicates. *Clays Clay Miner.* **1985**, *33* (4), 312–322. https://doi.org/10.1346/CCMN.1985.0330406.

(17) Wada, S.-I.; Eto, A.; Wada, K. Synthetic Allophane and Imogolite. *J. Soil Sci.* **1979**, *30* (2), 347–355. https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1979.tb00991.x.

(18) Amara, M. S.; Paineau, E.; Rouzière, S.; Guiose, B.; Krapf, M.-E. M.; Taché, O.; Launois, P.; Thill, A. Hybrid, Tunable-Diameter, Metal Oxide Nanotubes for Trapping of Organic Molecules. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (5), 1488–1494. https://doi.org/10.1021/cm503428q.

(19) Boyer, M.; Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Thill, A. Aqueous Dispersion State of Amphiphilic Hybrid Aluminosilicate Nanotubes. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *96*, 45–49. https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.022.

(20) Picot, P. Nanotube Inorganique d'imogolite à Cavité Interne Hydrophobe : Synthèse, Fonctionnalisation et Encapsulation de Molécules Organiques. These de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE), 2019.

(21) Picot, P.; Liao, Y.; Barruet, E.; Gobeaux, F.; Coradin, T.; Thill, A. Exploring Hybrid Imogolite Nanotube Formation via Si/Al Stoichiometry Control. *Langmuir* **2018**, *34* (44), 13225–13234. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01075.

(22) Martens, M.; van Tol, J.; Dalal, N. S.; Bertaina, S.; Barbara, B.; Tsukerblat, B.; Müller, A.; Garai, S.; Miyashita, S.; Chiorescu, I. Anisotropy of the Molecular Magnet ${V}_{15}$ Spin Hamiltonian Detected by High-Field Electron Spin Resonance. *Phys. Rev. B* **2014**, *89* (19), 195439. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.195439.

(23) Lainé, M.; Allard, T.; Balan, E.; Martin, F.; Von Bardeleben, H. J.; Robert, J.-L.; Caër, S. L. Reaction Mechanisms in Talc under Ionizing Radiation: Evidence of a High Stability of H• Atoms. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (4), 2087–2095. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11396.

(24) Allard, Th.; Balan, E.; Calas, G.; Fourdrin, C.; Morichon, E.; Sorieul, S. Radiation-Induced Defects in Clay Minerals: A Review. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **2012**, *277*, 112–120. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.12.044.

(25) Toriyama, K.; Lund, A.; Okazaki, M. Trapped Hydrogen Atoms Radiolytically Formed in Natural and Synthetic Kaolinites: An Electron Paramagnetic Resonance Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (20), 4697–4701. https://doi.org/10.1039/B005413P.

(26) Caër, S. L.; Rotureau, P.; Brunet, F.; Charpentier, T.; Blain, G.; Renault, J. P.; Mialocq, J.-C. Radiolysis of Confined Water: Hydrogen Production at a High Dose Rate. *ChemPhysChem 6* (12), 2585–2596. https://doi.org/10.1002/cphc.200500185.

(27) Lainé, M. *Etude Du Comportement de Matériaux Argileux Sous Rayonnement Ionisant*; Paris Saclay, 2017.

(28) EPR: Interpretation https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Electron_Paramagnetic_Resonance/EPR%3A_Interpretation (accessed 2018 -08 -01).

Publications et Congrès

Publications :

- Pignie, M.-C.; Patra, S.; Huart, L.; Milosavljevic, A.; Renault, J.-P.; Leroy, J.; Nicolas, C.; Sublemontier, O.; Caer, S. L.; Thill, A. Experimental Determination of the Curvature-Induced Intra-Wall Polarization of Inorganic Nanotubes. *Nanoscale* **2021**. https://doi.org/10.1039/D1NR06462B.
- Pignié, M.-C.; Shcherbakov, V.; Charpentier, T.; Moskura, M.; Carteret, C.; Denisov, S.; Mostafavi, M.; Thill, A.; Caër, S. L. Confined Water Radiolysis in Aluminosilicate Nanotubes: The Importance of Charge Separation Effects. *Nanoscale* **2021**, *13* (5), 3092–3105. https://doi.org/10.1039/D0NR08948F.
- Caër, S. L.; Pignié, M.-C.; Berrod, Q.; Grzimek, V.; Russina, M.; Carteret, C.; Thill, A.; Zanotti, J.-M.; Teixeira, J. Dynamics in Hydrated Inorganic Nanotubes Studied by Neutron Scattering: Towards Nanoreactors in Water. *Nanoscale Advances* **2021**, *3* (3), 789–799. https://doi.org/10.1039/D0NA00765J.
- Patra, S.; Schaming, D.; Picot, P.; Pignié, M.-C.; Brubach, J.-B.; Sicard, L.; Caër, S. L.; Thill, A. Inorganic Nanotubes with Permanent Wall Polarization as Dual Photo-Reactors for Wastewater Treatment with Simultaneous Fuel Production. *Environmental Science: Nano* **2021**. https://doi.org/10.1039/D1EN00405K.

Congrès :

Poster :

- Second International Momentom Congress – *Study of the charge separation in imogolites by measuring H_2 production from the radiolysis of hydrated imogolites* – 17-18 octobre 2019, Prix du meilleur poster

Présentation orale :

- EUROCLAY International Conference on Clay Science and Technology – *H_2 production from radiolysis of water confined in imogolite nanotubes. Impact of water content and surface chemistry* – 1-5 juillet 2019
- C'NANO 2020 The Nanoscience Meeting – *Quantification of the intra-wall electric field in aluminosilicate nanotubes using XPS under vacuum* – 23-25 novembre 2021

ÉCOLE DOCTORALE
Sciences Chimiques: Molécules, Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes (2MIB)

Titre : Séparation de charges induite par la courbure dans des nanotubes d'aluminosilicates

Mots clés : imogolite, nanotube, séparation de charges, radiolyse, XPS

Résumé : Ce travail consiste en une étude exploratoire de l'imogolite pour des applications dans le domaine de la photocatalyse. Cette argile est un nanotube inorganique reporté comme présentant une polarisation de paroi qui lui permettrait de séparer les porteurs de charges photo-générées.
Nous proposons une quantification de la différence de potentiel à travers la paroi grâce à des méthodes spectroscopiques. Ainsi, elle vaut 0,7 eV pour l'imogolite analogue au matériau naturel et 0,2 eV dans le cas de l'imogolite hybride, dont la cavité est rendue hydrophobe par fonctionnalisation. Le devenir des charges générées par irradiation a été étudié. L'électron est détecté après solvatation sur la surface externe par radiolyse pulsée. Le trou d'électrons se dirigerait donc vers la surface interne. Ce mouvement des porteurs de charges, dirigé par la polarisation, ouvre la voie à l'utilisation des imogolites comme nano-réacteurs avec des réactions différenciées sur ses surfaces interne et externe. La réactivité de l'imogolite a été caractérisée par la proposition de mécanismes réactionnels de radiolyse.
La possibilité d'adsorber des molécules organiques dans la cavité hydrophobe de l'imogolite hybride nous a permis de mieux comprendre l'influence de l'encapsulation d'une espèce rédox, en utilisant le cas du ferrocène. Des faisceaux d'indices tendent à montrer l'existence d'un transfert de charges entre ce composé et la paroi de l'imogolite. De plus, l'encapsulation diminuerait son potentiel apparent. La polarisation de la paroi permettrait ainsi de le rendre moins oxydant.

Title : Curvature induced charge separation in aluminosilicate nanotubes

Keywords : imogolite, nanotube, charge separation, radiolysis, XPS

Abstract : This work consists of an exploratory study of imogolites for photocatalytic applications. This clay is an inorganic nanotube reported to exhibit a wall polarization that would allow the separation of photogenerated charge carriers.
We offer a quantification of the potential difference across the wall using spectroscopic methods. Its value is worth 0.7 eV for the imogolite analogous to the natural material and 0.2 eV in the case of the hybrid imogolite, whose cavity is made hydrophobic by functionalization. The fate of charges generated by irradiation has been studied. The electron is detected after solvation on the external surface by pulsed radiolysis. The hole would thus be directed towards the internal surface. This movement of charge carriers, directed by the wall polarization, opens the way to the use of imogolites as nano-reactors with differentiated reactions at its internal and external surfaces. The reactivity of imogolite is characterized by the proposal of radiolysis reaction mechanisms.
The hability to adsorb organic molecules in the hydrophobic cavity of the hybrid imogolite allowed us to better understand the influence of encapsulation of redox species, using ferrocene. Clusters of evidence tend to show the existence of a charge transfer between this compound and the imogolite wall. Moreover, the encapsulation would decrease its apparent potential. The polarization of the wall would thus make it less oxidizing.