



HAL
open science

Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD) de nanostructures de carbone et leurs applications en catalyse et pour des matériaux composites

Mustapha Oubenali

► **To cite this version:**

Mustapha Oubenali. Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD) de nanostructures de carbone et leurs applications en catalyse et pour des matériaux composites. Génie chimique. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT; Université Mohammed V-Agdal (Rabat, Maroc; 1993-2014), 2011. Français. NNT : 2011INPT0058 . tel-04238934

HAL Id: tel-04238934

<https://theses.hal.science/tel-04238934>

Submitted on 12 Oct 2023

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National Polytechnique de Toulouse
Discipline ou spécialité : *Chimie Organométallique et de Coordination*

Présentée et soutenue par *Mustapha OUBENALI*
Le 14 juillet 2011

Titre : *Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD) de nanostructures de carbone et leurs applications en catalyse et pour des matériaux composites*

JURY

Mr. Mahfoud Ziyad, Professeur, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc
Mme. Carmen Román Martínez, Professeur, Université d'Alicante, Espagne
Mr. Mostapha Bousmina, Professeur, Chancelier de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, Rabat, Maroc
Mr. Philippe SERP, Professeur, INP de Toulouse, France
Mr. Mohammed Kacimi, Professeur, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc

Ecole doctorale : *Science de la Matière*
Unité de recherche : *Laboratoire de Chimie de Coordination UPR 8241 CNRS*
Directeur(s) de Thèse : Philippe SERP/Mahfoud ZIYAD/Mohammed KACIMI
Rapporteurs : Mostapha Bousmina/Carmen Román Martínez

A la mémoire de mes grands parents...

A ma famille...

A mes amis...

et à toi qui lis ce manuscrit....

« il faut être patient avant de devenir docteur... »

Remerciements

Cette thèse entre dans le cadre du Laboratoire International Associé - Laboratoire de Chimie Moléculaire Marocco-Français (LIA/LCMMF) créé le 1^{er} janvier 2007.

Le présent travail a été réalisé, dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'université Mohammed V de Rabat au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse (LPCMC) et l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) à l'ENSIACET (Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et technologiques) au sein de l'équipe Catalyse et Chimie Fine du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, UPR 8241.

Je tiens à remercier Monsieur **Mahfoud Ziyad**, Professeur à l'université Mohammed V de Rabat, pour m'avoir soigneusement initié à la recherche et pour les conseils et les encouragements constants qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail. C'est aussi un grand honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Que Monsieur **Mohammed Kacimi**, Professeur à l'université Mohammed V de Rabat qui a codirigé mon travail, soit remercié pour les conseils qu'il m'a prodigués, pour l'expérience dont il a su me faire bénéficier, pour ses qualités scientifiques, humaines et pour sa disponibilité.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Philippe Serp**, Professeur à l'INPT non seulement pour avoir pris part à codiriger cette thèse, mais surtout pour sa rigueur scientifique et l'attention dont il a fait preuve à mon égard tout au long de ces travaux et de mon séjour à Toulouse.

J'adresse mes sincères remerciements aux Professeurs **Mostapha Bousmina**, Chancelier de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques à Rabat et **Carmen Román Martínez**, Professeur à l'Université d'Alicante en Espagne. Qu'ils sachent combien je suis honoré qu'ils aient accepté d'être rapporteurs de cette thèse et de juger la qualité de ce travail. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail ainsi que pour leurs remarques et commentaires qui ont contribué à l'amélioration de ce manuscrit.

La pluridisciplinarité du sujet de cette thèse m'a permis de rencontrer des personnes possédant de grandes qualités scientifiques et humaines. Je tiens notamment à exprimer toute ma reconnaissance à Madame **Christèle Combes**, Professeur à l'INPT (ENSIACET), CIRIMAT, UMR 5085 et coordinatrice de l'équipe Phosphates-Pharmacotechnie-Biomatériaux, pour son aide, sa gentillesse et sa collaboration. Je tiens à remercier l'équipe du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO), Mrs **Romuald Poteau**, **Iann Gerber**, **Franck Jolibois** et **Lionel Perrin**, pour leur travail réalisé en DFT, pour la richesse de leurs échanges et leur collaboration. Je remercie Mr **Joaquim Faria**, Professeur à l'Universidade do Porto (Laboratorio de Catalise e Materiais) pour m'avoir accueilli à Porto pour des études de caractérisations dans le cadre d'une mission scientifique financée par C'NanoGSO.

Je remercie profondément, pour leurs contributions scientifiques et techniques **Revathi Bacsa**, **Julien Beausoleil** et **Bruno Machado**.

J'adresse mes remerciements à tous les membres de l'équipe Catalyse et Chimie Fine, chercheurs, techniciens et secrétaire, pour leur gentillesse, le partage des connaissances scientifiques, collaboration, l'esprit d'équipe, l'accueil chaleureux et la joie de vivre rayonnant tout au long de ce travail.

J'adresse également mes remerciements à **Gérard Dechambre**, **Olivier Marsan** et **Cédric Charvillat** pour tout l'aide technique qu'ils m'ont apportée tout au long de l'étude des composites hydroxyapatite - nanotubes de carbone (HAP-CNTs). Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Un grand merci à **Jean-François Meunier** pour les analyses thermiques et pour la spectroscopie Mössbauer et à **Laure Vendier** et **Sonia Ladeira** pour les analyses de diffraction des Rayons X et pour avoir répondu à toutes mes questions.

Un grand merci à **Vincent Collière** pour m'avoir formé au MET (JEOL JEM 1011) et pour les images MEB-FEG et à **Andrea Falqui** (Istituto Italiano Di Tecnologia) pour les images HREM et EDX.

Je tiens à remercier **Odile Dechy-Cabaret, Jérôme Durand, Martine Urrutigoity** et **M. Rosa Axet** pour leurs aides, soutien moral, merci pour les dernières répétitions et les bons conseils. Un grand merci ensoleillé à **Sylvie Pivato** pour son aide que ce soit à la réservation de logement ou visa (visa de Chine !!!!) et pour son rire.

Un grand merci à **Brigitte Richard** pour les corrections d'orthographe de la partie de cette thèse.

Je voudrais remercier tous mes amis et collègues : **Brahim Alibouch, Amandine Fabrello, Lucie Orsoni, Abdelhadi Makan, Najwa Takaroumt, Romain Adcock, Ganna Gogolieva, Kévin Fourmy, Delphine Crozet, Meltem Tunckol, Duc Hanh Nguyen, Noura Fahimi, Jamal El Karroumi, Trang Nguyen, Xiaojiang Li, Liping Zhang, Giuditta Vanucci**,... et tous ceux qui m'ont offert le bonheur de partager cette aventure.

Je tiens à remercier tous les personnels de l'ENSIACET, Faculté des Sciences de Rabat, INPT, le service informatique, les services techniques, le service de la reprographie et l'administration. Merci à eux pour avoir été toujours présents ces trois dernières années.

Je remercie le CNRST du Maroc, l'ambassade de France et projet LIA Franco-Marocain pour le soutien financier.

Enfin, je ne saurais terminer cette liste sans adresser un remerciement particulier à ceux qui m'ont soutenu dans l'ombre, mes parents, mes sœurs et mes frères, sans qui ce travail n'aurait jamais pu voir le jour. Je leur dédie ce travail en témoignage de ma profonde reconnaissance pour toute la patience et les sacrifices qu'ils ont consentis pour moi et dont je leur serai à jamais redevable. D'avoir porté ce travail à terme représente pour moi aujourd'hui la plus belle des récompenses.

Que tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Très bonne lecture.

Résumé :

Dans ce travail, nous décrivons les différentes formes, la structure, les propriétés et la croissance catalytique de nanotubes et nanofibres de carbone (**Chapitre I**). L'hydroxyapatite a été utilisée comme support de la phase active pour la synthèse de nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNTs) et de nanofibres de carbone (CNFs-H) par la technique de dépôt chimique en phase de vapeur catalytique (C-CVD) en lit fluidisé (**Chapitre II**). Après l'élimination du support par un simple lavage à l'acide chlorhydrique dilué, une étude théorique et expérimentale de l'oxydation de la surface de nanotubes de carbone par un traitement à l'acide nitrique a permis d'une part d'identifier et de quantifier les groupes formés à la surface de nanostructures carbonées et d'autre part de proposer un mécanisme pour la formation de ces groupes (**Chapitre III**). Les matériaux résultants après génération des fonctions carboxyliques de surface ont été utilisés comme support de catalyseur. L'hydrogénation du p-halogénonitrobenzène a été choisie comme réaction modèle pour comparer les performances catalytiques de catalyseurs à base de ruthénium en fonction de la nature du support utilisé, MWCNTs ou CNFs-H. L'influence de certains paramètres tels que la température, la nature du substrat et un traitement thermique du catalyseur (activation) est présentée. Une explication des performances catalytiques est proposée après caractérisation du catalyseur par MET, TPD, TPR et PZC (**Chapitre IV**). Les nanostructures carbonées produites et caractérisées ont été utilisées comme charge de renforcement d'hydroxyapatites connue comme biomatériaux. Nous avons étudié en particulier la capacité de germination du phosphate octocalcique par la méthode de croissance cristalline à composition constante (C4) (**Chapitre V**).

Mots clés :

Nanotubes de carbone, C-CVD, nanofibres de carbone, DFT, hydrogénation sélective, p-halogénonitrobenzènes, matériaux composites (CNTs/HAP), hydroxyapatite.

Abstract :

In this work, we describe the different forms, the catalytic growth, the structure and properties of carbon nanotubes and nanofibres (**Chapter I**). Hydroxyapatite was used as catalyst support for the synthesis of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanofibres (CNFs) by catalytic chemical vapour deposition (C-CVD) in a fluidized bed reactor (**Chapter II**). After support removal by washing with diluted hydrochloric acid, a theoretical and experimental study of surface oxidation of carbon nanotubes by nitric acid treatment has been performed. It allows to identify and quantify the groups formed on the surface of carbon nanostructures and also to propose a mechanism for the formation of these groups (**Chapter III**). The functionalized nanotubes and nanofibers have been used as supports for heterogeneous catalysis. The hydrogenation of p-halonitrobenzene was used as model reaction to compare the catalytic performances of ruthenium supported on MWCNTs or CNFs-H catalysts. The influence of experimental parameters such as temperature, nature of the substrate and prior heat treatment (activation) of the catalyst on the catalytic activity and selectivity is presented. The catalytic performances have been correlated to the structure of the catalyst as determined from TEM, TPD, TPR and PZC analysis (**Chapter IV**). The carbon nanostructures produced have also been used as reinforcement fillers for hydroxyapatite-nanotube composites. We have studied in particular, the germination of octacalcium phosphate crystals under conditions of constant solution composition on the surface of the composite (**Chapter V**).

Keywords :

Carbon nanotubes, C-CVD, carbon nanofibers, DFT, selective hydrogenation, p-halonitrobenzenes, composite materials (CNTs/HAP), hydroxyapatite.

Sommaire

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	3
-----------------------------	---

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I-1- INTRODUCTION	9
I-2- LES DIFFERENTES FORMES ALLOTROPIQUES DU CARBONE	10
I-2-1- LE GRAPHITE	11
I-2-2- LE DIAMANT	12
I-2-3- LES FULLERENES	13
I-3- LES DIFFERENTES FORMES DE CARBONE	14
I-3-1- LES NOIRS DE CARBONE	14
I-3-2- LE CHARBON ACTIF	17
I-3-3- LE GRAPHENE	18
I-3-4- OIGNON DE GRAPHITE	19
I-3-5- LES NANOCORNES DE CARBONE	19
I-3-6- LES NANOFIBRES DE CARBONE	21
I-3-7- LES NANOTUBES DE CARBONE	22
I-4- PROPRIETES DES NANOTUBES ET NANOFIBRES DE CARBONE	24
I-4-1- LES PROPRIETES MECANIQUES DES NANOTUBES ET NANOFIBRES DE CARBONE	25
I-4-2- LES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES NANOTUBES ET NANOFIBRES DE CARBONE	27
I-4-3- ADSORPTION	28
I-4-4- LES PROPRIETES THERMIQUES	30
I-5- MECANISME DE CROISSANCE CATALYTIQUE DES NANOTUBES ET NANOFIBRES DE CARBONE	31
I-5-1- INTRODUCTION	31
I-5-2- CROISSANCE CATALYTIQUE DE NANOTUBES ET NANOFIBRES DE CARBONE	33
I-5-3- DEPOT CATALYTIQUE DE CARBONE	34
I-5-4- MECANISME DE CROISSANCE	36
I-6- CONCLUSION	51
I-7- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	52

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des systèmes catalytiques M/HAP (M = Fe, Ni, Co) et MM'/HAP (Fe-Ni, Fe-Co, Co-Ni) et leur mise en œuvre pour la synthèse de nanostructures carbonées

II-1- INTRODUCTION	65
II-2- PREPARATION ET CARACTERISATION DU SUPPORT ET DES SYSTEMES CATALYTIQUES	68
II-2-1- PREPARATION DU SUPPORT (HAP)	69
II-2-2- PREPARATION DES SYSTEMES CATALYTIQUES M/HAP (M= Fe, Ni ou Co)	70

II-2-3- CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DU SUPPORT ET DES SYSTEMES CATALYTIQUES.....	71
II-2-3-1- Isothermes d'adsorption de l'azote	71
II-2-3-2- Mesure des surfaces spécifiques et analyses chimiques.....	73
II-2-3-3- Diffraction des rayons X.....	75
II-2-3-4- Microscopie électronique à transmission et à balayage couplé à l'EDX.....	78
II-2-3-5- Spectroscopie d'absorption IR.....	80
II-2-3-6- Spectroscopie de photoélectrons.....	82
II-2-3-7- Mössbauer.....	83
II-2-3-8- Conclusion.....	93
II-3- SYNTHÈSE DE NANOTUBES ET DE NANOFIBRES DE CARBONE	94
II-3-1- LES SYSTEMES MONOMETALLIQUES	96
II-3-1-1 Influence du métal et des conditions opératoires sur l'activité.....	96
II-3-1-2 Influence du métal et des conditions opératoires sur la sélectivité	99
II-3-1-3 Etude paramétrique.....	103
II-3-1-4 Conclusion.....	107
II-3-2- LES SYSTEMES BIMETALLIQUES.....	108
II-3-2-1 Etat de l'art	108
II-3-2-2 Préparation des systèmes catalytiques MM'/HAP (Fe-Ni ; Ni-Co ; Fe-Co)	112
II-3-2-3 Caractérisations des systèmes bimétalliques.....	112
II-3-2-4 Influence du métal sur l'activité.....	116
II-4- CONCLUSION.....	130
II-5- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	131

Chapitre III : Etude théorique et expérimentale de l'oxydation de la surface de nanotubes de carbone par un traitement à l'acide nitrique

III-1- INTRODUCTION.....	145
III-2- RESULTATS.....	150
III-2-1- ETUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION NITRIQUE DES CNTS.....	150
III-2-1-1- Effet de la durée de réaction.....	151
III-2-1-2- Effet de la température de réaction	153
III-2-2- CALCULS THEORIQUES D'UNE VOIE REACTIONNELLE MULTI-ETAPES.....	163
III-2-2-1- la méthode.....	163
III-2-2-2- Calculs moléculaires.....	165
III-2-2-3- Calculs PBC.....	172
III-2-2-4- Les effets de solvant	174
III-3- DISCUSSION	175
III-4- CONCLUSION.....	179
III-5- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	180

Chapitre IV : Application des nanostructures carbonées comme support en catalyse : hydrogénation sélective de p-halogénonitrobenzènes à partir de catalyseurs à base de ruthénium

IV-1- INTRODUCTION	189
IV-2- CARACTERISATION DES SUPPORTS ET DES CATALYSEURS	192
IV-2-1- CARACTERISATION DES SUPPORTS.....	192
IV-2-2- CARACTERISATION DES SYSTEMES CATALYTIQUES	199
IV-2-2-1- <i>Choix du précurseur du ruthénium</i>	199
IV-2-2-2- <i>Caractérisations</i>	199
IV-3- TESTS CATALYTIQUES.....	208
IV-3-1- CONDITIONS DOUCES	209
IV-3-2- CONDITIONS DURES	211
IV-3-3- DISCUSSION	212
IV-4- INFLUENCE DU SUPPORT	214
IV-5- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	220
IV-5-1- <i>DISCUSSION</i>	222
IV-6- INFLUENCE DU PRETRAITEMENT DU CATALYSEUR.....	222
IV-7- INFLUENCE DU SUBSTRAT	230
IV-8- CONCLUSION	232
IV-9- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	233

Chapitre V : Etude de la croissance cristalline du phosphate octocalcique à la surface de composites CNTs/HAP

V-1- INTRODUCTION	239
V-2- GENERALITES SUR LES ORTHOPHOSPHATES DE CALCIUM.....	241
V-3- GENERALITES SUR LA CRISTALLISATION EN SOLUTION.....	242
V-3-1- LA SURSATURATION	242
V-3-2- LA NUCLEATION	244
V-3-2-1- <i>La nucléation primaire</i>	244
V-3-2-2- <i>La nucléation secondaire</i>	245
V-3-3- LA CROISSANCE CRISTALLINE	245
V-4- ETUDE DE LA CROISSANCE D'OCP SUR DES COMPOSITES CNTS/HAP	246
V-4-1- LA METHODE DE CROISSANCE CRISTALLINE A COMPOSITION CONSTANTE	246
V-4-1-1- <i>Principe de la méthode</i>	246
V-4-1-2- <i>Appareillage</i>	247
V-4-1-3- <i>Les paramètres cinétiques</i>	248
V-4-2- ETUDE DE CROISSANCE DE L'OCP A LA SURFACE DE COMPOSITES CNTS/HAP	250

V-4-2-1- <i>Elaboration des composites CNTs/HAP</i>	250
V-4-2-2- <i>Préparation des solutions de travail et titrantes</i>	251
V-4-2-3- <i>Mode opératoire</i>	251
V-4-2-4- <i>Résultats expérimentaux</i>	253
V-4-3- DISCUSSION ET CONCLUSION	269
V-5- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	270
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	275

Chapitre VI : Partie expérimentale

VI-1- REACTIFS.....	281
VI-1-1 GAZ.....	281
VI-1-2- SELS ET PRECURSEURS	281
VI-1-3- DIVERS.....	282
VI-2- PREPARATION DES SYSTEMES CATALYTIQUES	282
VI-2-1- IMPREGNATION LIQUIDE	283
VI-3- SYNTHESE DE NANOTUBES OU NANOFIBRES DE CARBONE.....	284
VI-3-1- PURIFICATION ET FONCTIONNALISATION DES NANOTUBES DE CARBONE	285
VI-4- METHODES DE CALCULS THEORIQUES	286
VI-4-1- CALCULS MOLECULAIRES.....	286
VI-4-2- CALCULS PBC.....	307
VI-5- TECHNIQUES DE CARACTERISATION	307
VI-5-1- IONISATION CHIMIQUE PAR PLASMA COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE (ICP-MS)	307
VI-5-2- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE A EFFET DE CHAMP (MEB-FEG).....	307
VI-5-3- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	308
VI-5-4- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION HAUTE RESOLUTION (HRTEM ET ANALYSE STEM).	308
VI-5-6- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION	308
VI-5-7- SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER	309
VI-5-8- ANALYSES ESCA	309
VI-5-9- ANALYSES THERMO-GRAVIMETRIQUES (ATG)	309
VI-5-10- DIFFRACTION DES RAYONS X.....	310
VI-5-11- MESURES DE SURFACES SPECIFIQUES.....	310
VI-5-12- SPECTROSCOPIE RAMAN.....	311
VI-5-13- REDUCTION THERMO-PROGRAMMEE (TPR)	311
VI-5-14- DESORPTION THERMO-PROGRAMMEE (TPD)	311
VI-5-15- CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZ	313
VI-5-16- POINT DE ZERO CHARGE (pH_{PZC})	314
VI-6- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	314

Introduction Générale

Introduction générale

Le Maroc est le troisième producteur mondial de minerai de phosphate avec 27,0 millions de tonnes (Chine : 30,7 ; États-Unis : 30,1) et le premier exportateur au monde. L'industrie chimique marocaine est une des plus performantes du continent africain, et reste dominée par la valorisation des phosphates. L'hydroxyapatite est une espèce minérale de la famille des phosphates qui peut être soit naturelle, soit synthétique. L'hydroxyapatite de calcium (HAP), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, est un composé inorganique important dans la biologie (substance de remplissage pour remplacer un os amputé ou comme enduit pour favoriser la croissance à l'intérieur des implants prothétiques) et la chimie. Sa structure, ses propriétés d'échange ionique, son affinité d'adsorption, et sa facilité pour établir des liaisons avec les molécules organiques de tailles différentes, confèrent également à ce matériau des avantages certains pour une utilisation comme support de catalyseur.

Le but de ce travail de thèse est d'évaluer les performances de l'hydroxyapatite comme support de catalyseur pour la synthèse de nanostructures carbonées. Nous avons également étudié la possibilité d'utiliser les nanostructures carbonées ainsi produites pour deux applications distinctes : comme support de catalyseur et comme support pour la croissance de phosphate octocalcique. Pour l'application en catalyse, nous avons étudié la réaction d'hydrogénation sélective du para-chloronitrobenzène sur des catalyseurs à base de ruthénium déposés sur des nanotubes ou des nanofibres de carbone. Enfin, en ce qui concerne la croissance de phosphate octocalcique sur des composites hydroxyapatite - nanotubes de carbone produits une étude exploratoire a été réalisée ; les matériaux composites produits pourraient trouver une

application dans le domaine du biomédical. Le travail présenté se situe à l'intersection de la catalyse et des nanotechnologies.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du Laboratoire International Associé Franco-Marocain de Chimie Moléculaire. Il s'agit d'une thèse en cotutelle qui associe l'équipe française de « Catalyse et Chimie Fine » du Laboratoire de Chimie de Coordination (UPR 8241 CNRS), spécialisée en nanocatalyse et le Laboratoire marocain de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse, spécialiste des hydroxyapatites et de la catalyse. Ce travail a également impliqué deux collaborations fortes. La première avec l'équipe « Modélisation Physique et Chimique » du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (UMR 5215, INSA Toulouse) pour des études théoriques sur la fonctionnalisation de surface des nanotubes de carbone. La deuxième avec l'équipe « Phosphates, Pharmacotechnie, Biomatériaux » du Centre Inter universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (UMR 5085) pour l'étude sur la croissance de phosphate octocalcique sur des composites hydroxyapatite - nanotubes de carbone.

Ce mémoire est composé de six chapitres distincts :

Le premier consiste en une analyse bibliographique sur l'état actuel des connaissances sur les mécanismes de croissance des nanotubes de carbone. Après une présentation des matériaux carbonés et des principales propriétés des nanotubes de carbone, nous analyserons les différentes phases de la croissance catalytique des nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition) : décomposition du précurseur carboné, nucléation, croissance et empoisonnement du catalyseur.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons la préparation et la caractérisation de catalyseurs mono- et bimétalliques à base de fer, de cobalt et de nickel, déposés sur hydroxyapatite ; puis nous décrirons leur mise en œuvre pour la synthèse de nanostructures carbonées par CVD à partir d'éthylène comme source de carbone.

Le troisième chapitre est consacré à une étude expérimentale et théorique sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par un traitement oxydant à l'acide nitrique. Cette étude nous a permis de proposer le premier mécanisme permettant à partir d'une lacune de former un groupe carboxylique en surface des nanotubes de carbone **[1]**.

Le chapitre quatre est dédié à la préparation et la caractérisation de catalyseurs à base de ruthénium déposés sur des nanotubes ou des nanofibres de carbone, ainsi qu'à leur mise en œuvre dans la réaction d'hydrogénation sélective du p-chlorobenzène en p-chloroaniline. **[2]** L'étude de l'influence de différents paramètres tels que les conditions opératoires ou un prétraitement du catalyseur sur les performances catalytique est présentée.

Dans le cinquième chapitre, nous présentons une étude exploratoire sur l'utilisation des matériaux composites nanotubes de carbone – hydroxyapatite, produits dans l'étude présentée au deuxième chapitre, comme support pour la croissance de phosphate octocalcique, un matériau de composition proche de la composition minérale des os.

Le sixième et dernier chapitre contient la partie expérimentale où sont décrites les synthèses et les méthodes analytiques.

Bibliographie

[1] I. Gerber, M. Oubenali, R. Bacsa, J. Durand, A. Gonçalves, M. F. R. Pereira, F. Jolibois, L. Perrin, R. Poteau, P. Serp, Chem. Eur. J. 17 (2011) 11467.

[2] M. Oubenali, G. Vanucci, B. F. Machado, M. Kacimi, M. Ziyad, J. L. Faria, A. Raspolli-Galetti, P. Serp, ChemSusChem, 4 (2011) 950.

I) Synthèse bibliographique

I-1- Introduction

Le nom carbone vient du latin carbo, carbōnis signifiant « charbon ». Le carbone est un matériau découvert depuis la préhistoire qui a été connu par de nombreuses civilisations anciennes. Du carbone sous forme de diamant a été utilisé depuis 500 avant J.C. en Inde, et a été probablement connu dès 2500 avant J.C. en Chine. Le carbone est également le quatrième élément le plus abondant dans le système solaire, après l'hydrogène, l'hélium et l'oxygène. Il est présent sous forme de dioxyde de carbone (CO_2) qui est l'un des composants minoritaires de l'atmosphère terrestre, dans la biosphère sous forme organique (produit et métabolisé par les êtres vivants, biomasse), dans l'hydrosphère en faibles quantités sous forme d'acide carbonique (H_2CO_3), qui produit des ions carbonate (CO_3^{2-}) ou hydrogénocarbonate (HCO_3^-) et dans la croûte terrestre sous forme de charbon et de pétrole, ainsi que beaucoup de minéraux sont des carbonates notamment les diverses formes de calcaire (calcite, craie, marbre, etc.).

Les deux formes du carbone organique et inorganique jouent un rôle important en catalyse. Le carbone est à la base d'une multitude de composés pouvant contenir un grand nombre d'atomes en association avec l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes, le phosphore, le soufre et les métaux, par liaisons simples, doubles ou triples. L'étude et la synthèse de ces composés constitue la chimie du carbone (organique et/ou organométallique). Ces différents composés à base de carbone sont largement utilisés en catalyse homogène, où le carbone est souvent le principal constituant des ligands organiques qui entourent le centre métallique. En catalyse enzymatique, il constitue un « site actif », c'est-à-dire des cavités dans lesquelles pointent les chaînes latérales des acides α -aminés qui participent à la catalyse. En

catalyse hétérogène, les matériaux carbonés sont des supports de catalyseur, permettant l'ancrage de la phase active, et peuvent aussi désactiver un système catalytique (empoisonnement du catalyseur par dépôts de coke).

Dans cette introduction bibliographique, nous commencerons par présenter les différentes formes allotropiques du carbone à savoir le graphite, le diamant et le fullerène. Nous présenterons également les nouvelles formes de carbone qui sont : le graphène, les nanotubes de carbone (CNTs) et les nanofibres de carbone (CNFs). Ensuite, nous discuterons quelques propriétés remarquables des nanotubes et des nanofibres de carbone, telles que leurs propriétés mécaniques, électroniques et d'adsorption. Dans un second temps, nous décrirons le rôle du catalyseur métallique au niveau du mécanisme de croissance des nanotubes et des nanofibres de carbone.

I-2- Les différentes formes allotropiques du carbone

Le carbone est l'un des éléments chimiques les plus abondants dans la nature, il appartient à la famille des cristallogènes qui correspond à la quatorzième colonne du tableau périodique des éléments : C, Si, Ge, Sn, Pb ; de symbole C, de numéro atomique 6 et de masse atomique 12,01. Son importance est liée au fait qu'il forme, avec d'autres éléments, divers composés pour donner soit des chaînes et/ou des cycles complexes. Il est présent dans la nature sous différentes formes. A la pression normale, le carbone est sous la forme de graphite, dans laquelle chaque atome est lié à trois autres dans une couche d'anneaux hexagonaux fusionnés, comme ceux des composés aromatiques hydrocarbonés (Figure I.1.). Dans le graphite, le carbone est hybridé sp^2 . A très haute pression, le carbone est sous forme de diamant dans lequel chaque atome est lié à quatre atomes voisins disposés au sommet d'un

tétraèdre régulier (Figure I.2.). Dans ce cas, le carbone est hybridé sp^3 . D'autres formes de carbone synthétique ont été découvertes récemment tels que les fullerènes [1], les nanofibres [2] et nanotubes de carbone [3]. Ces trois dernières formes constituent des matériaux particulièrement intéressants dans le domaine des nanotechnologies.

I-2-1- Le graphite

Le graphite constitue l'état le plus stable des composés carbonés. Le graphite existe sous deux formes cristallines, celle de structure hexagonale, empilement de type ABAB, et celle de structure rhomboédrique, empilement de type ABCABC (Figure I.1). Le graphite est le matériau qui est thermodynamiquement la forme la plus stable et la plus abondante du carbone. Il est exclusivement constitué de carbone hybridé sp^2 . Celui-ci, lié à trois atomes voisins, s'organise sous la forme de plans hexagonaux, appelés plans de graphène. La distance carbone - carbone dans une couche est de 1.42 Å. Ces plans, faiblement liés entre eux par des forces de Van der Waals, forment par empilement, la structure graphitique dont la distance inter-plan est de 3,35 Å. Le graphite se rencontre rarement sous la forme d'un monocristal, bien que la croissance de monocristaux macroscopiques soit possible. Le graphite courant, celui des mines de crayon, est un polycristal constitué de cristallites de graphites hexagonaux orientés de façon aléatoire.

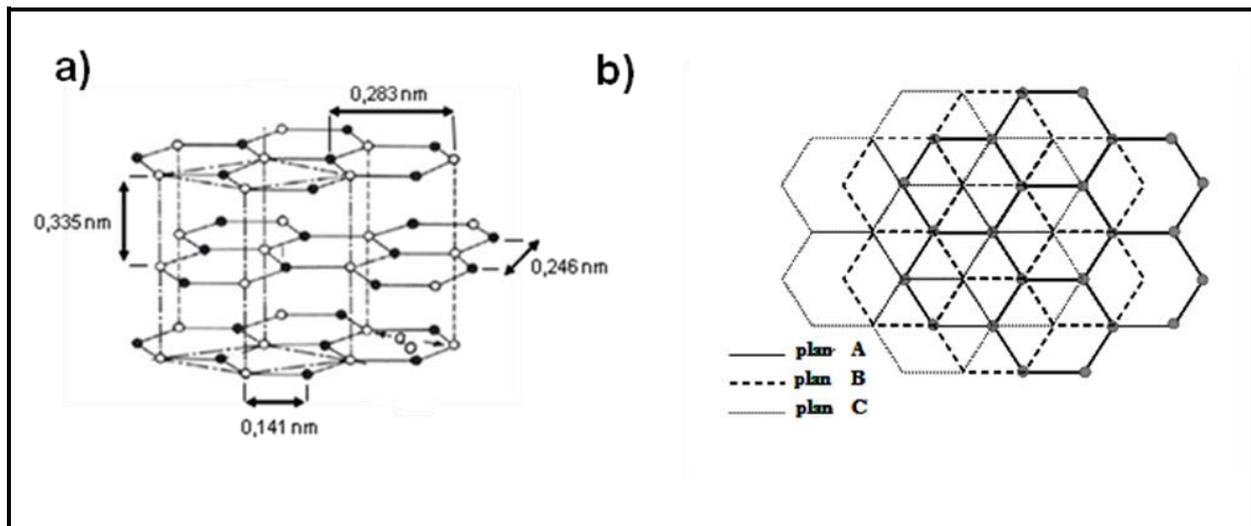


Figure 1.1 : Représentation schématique de la structure cristalline du graphite :
a) hexagonale et b) vue de dessus d'un cristal de graphite rhomboédrique.

I-2-2- Le diamant

Le diamant est une autre variété tridimensionnelle de carbone naturel [4], c'est un minéral composé de carbone (tout comme le graphite), dont il représente l'allotrope de haute pression, qui cristallise dans le système cristallin cubique. Dans son état naturel, le diamant (Figure 1.2) possède une structure dérivée de la structure cubique à faces centrées (cfc), appelée structure type diamant où en plus des atomes aux 4 coins du cube et au centre de chaque face, quatre des huit sites tétraédriques sont occupés, ce qui donne finalement huit atomes par maille élémentaire (contre 4 pour une structure cfc classique), et fait que chaque atome de carbone a quatre voisins [5]. C'est le plus dur (dureté Mohs de 10) de tous les matériaux naturels [6]. Le diamant est une forme métastable du carbone dans les conditions de température et de pression normales. Il brûle dès 500 °C dans un courant d'air, et s'il est maintenu à 1100°C sous atmosphère inerte, il se transforme en graphite.

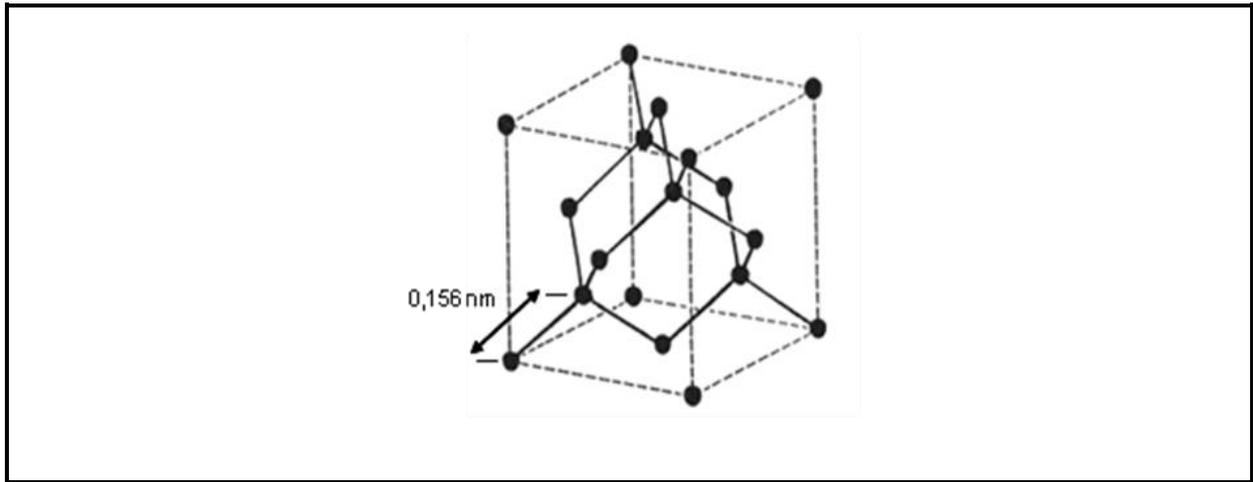


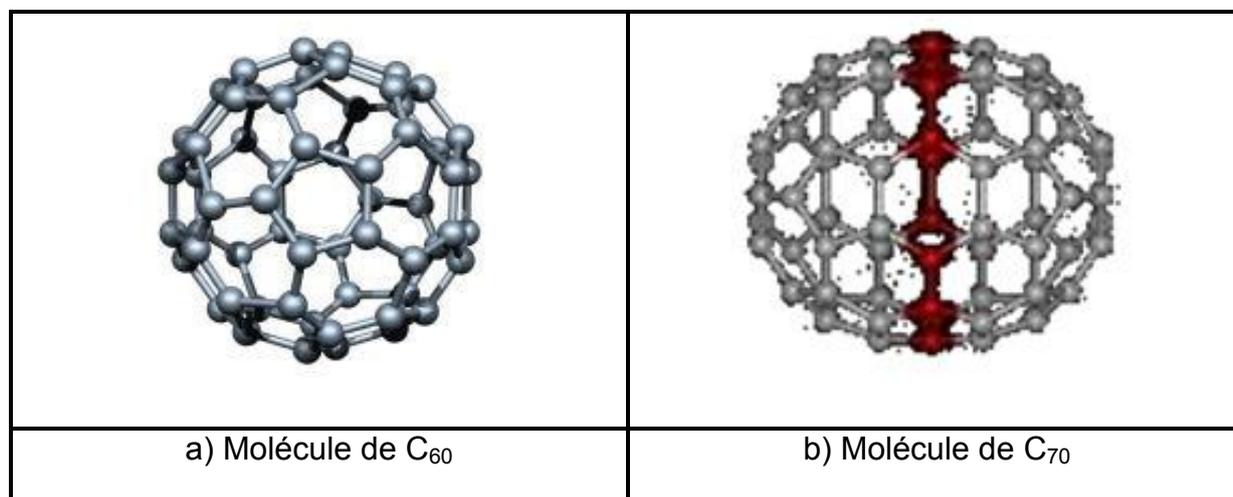
Figure I.2 : Représentation schématique de la structure du diamant.

Depuis que l'on sait que le diamant n'est qu'une forme particulière du carbone, les physiciens et chimistes ont essayé de le synthétiser. La première synthèse artificielle du diamant eut lieu en 1953 à Stockholm par l'inventeur Baltzar von Platen et le jeune ingénieur civil Anders Kämpe travaillant dans la compagnie suédoise ASEA [7]. En soumettant le carbone à une forte pression à une haute température pendant plusieurs heures, il est possible de réaliser un diamant de synthèse. Mais en raison de la petite taille des cristaux obtenus, ces derniers ne sont utilisés que dans l'industrie [8].

I-2-3- Les fullerènes

Le fullerène ou C_{60} a été découvert en 1985 conjointement par Harold Kroto (Université de Sussex, Royaume-Uni), Robert Curl et Richard Smalley (Université de Rice, Etats-Unis) en vaporisant un disque de graphite par ablation laser [1]. Cette découverte leur valut le prix Nobel de chimie en 1996. Cette molécule (Figure I.3), refermée sur elle-même comme une cage, a la forme d'un icosaèdre tronqué et est constituée de douze faces pentagonales, vingt faces hexagonales et soixante atomes de carbone. Elle fut nommée "buckminsterfullerène" ou fullerène par analogie

aux dômes géodésiques inventés par l'architecte Richard Buckminster Fuller. Or, depuis sa découverte, la famille moléculaire du C_{60} s'est passablement agrandie avec les modèles expérimentaux comme le C_{70} [9,10], le C_{76} , le C_{78} ou le C_{84} [10,11].



*Figure I.3 : Représentation schématique de la structure du fullerène :
Le passage de C_{60} à C_{70} se fait par l'introduction d'une rangée d'hexagones.*

I-3- Les différentes formes de carbone

Dans cette section, nous nous focalisons sur les formes du carbone pouvant être intéressantes en catalyse et en particulier les nanocarbone.

I-3-1- Les noirs de carbone

Le noir de carbone est du carbone finement divisé, il est utilisé notamment dans l'industrie des pneumatiques et est présent aussi dans une large gamme de produits tels que l'encre de chine, les piles, les élastomères, les peintures, etc. C'est une autre forme de carbone assez mal organisé. Il est constitué de nanoparticules sphériques de diamètres varient entre une dizaine et quelques centaines de nanomètres [12] (Figure I.4). Ces particules sont constituées de cristallites, de deux

à trois plans réticulaires d'épaisseur, d'une structure similaire à celle du graphite. Les cristallites sont liées entre eux par des atomes de carbone non engagés dans les plans cristallins, et forment une phase amorphe. Notons que le carbone amorphe est souvent majoritaire dans la structure carbonée. Les classes typiques de noir de carbone sont caractérisées par la distribution en taille des particules sphériques, le degré d'agglomération et la méthode de production. Les deux principaux types de noir de carbone sont produits soit par le procédé de combustion incomplète, où la source de carbone est oxydée dans un volume limité d'oxygène, ou la méthode de décomposition thermique en l'absence d'oxygène. Le tableau I.1 résume quelques propriétés principales des matériaux carbonés classiques.

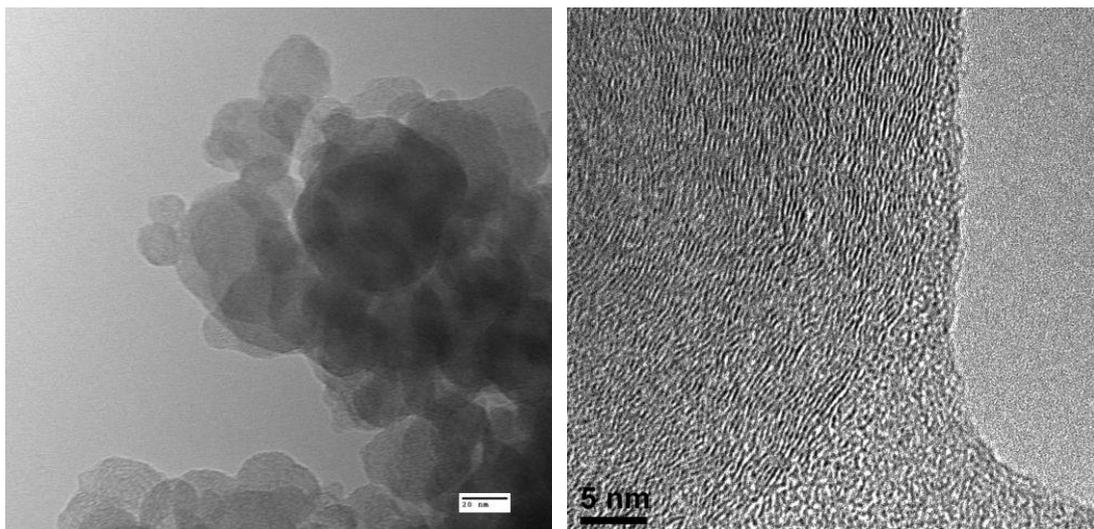


Figure I.4 : Représentation schématique du noir de carbone.

Propriétés	G	CP	FC	CA	NC
Densité apparente (g/cm ³)	2,268	> 2	< 2,2	< 2	< 2
Densité de particules (g/cm ³)	> 2	> 2	–	1,2 - 1,6	1,5 - 2
Densité en vrac (g/cm ³)	> 1	–	1,4 – 2,2	0,6 – 0,8	0,2 – 0,5
Espacement entre deux plans de base adjacente (nm) ^(*)	0,3354	0,34-0,36	0,34-0,36	> 0,344	0,35-0,36
Hauteur des cristallites (nm)	> 100	> 10	> 5	< 5	1 – 2,5
Largeur des cristallites (nm)	> 100	> 5	5 – 50	< 5	1 - 3
Chaleur spécifique (kJ/kg/K) ^(**)	0,8				
Conductivité thermique (W/m/K)	–	–	–	–	0,02
Parallèle au plan de base (direction, ab)	400	190 - 390	8 - 1100		
Perpendiculaire au plan de base (direction, c)	< 80	1 - 3	–		
Résistivité électrique (Ω.m × 10 ⁶)	–	–	–	10 ³ - 10 ⁶	≈ 10 ²
Parallèle au plan de base (direction, ab)	0,4	4 - 5	2 - 20		
Perpendiculaire au plan de base (direction, c)	> 40	1000-3000			
Surface BET (m ² / g)	< 10	< 10	< 10	500 - 3000	20 - 2500

*G, graphite; CP, carbone pyrolytique; FC, fibre de carbone ; CA, charbon actif ;
NC, noir de carbone.*

() Le carbone dont la distance inter-plan supérieure à 0,34 nm est turbostratique.*

*(**) Si aucune valeur n'est fournie, la variabilité est considérée comme trop large pour une
moyenne valable.*

Tableau I.1 : Les valeurs typiques des principales propriétés des matériaux carbonés
d'après [13].

I-3-2- Le charbon actif

Le charbon actif est une forme du carbone solide non graphitisable : la disposition des domaines graphitiques (de très faible dimension) est entièrement aléatoire (Figure I.5) contrairement aux mines de crayons où les plaques de graphite sont parfaitement disposées de manière parallèle. Cette structure imparfaite est de fait très poreuse. Le charbon actif est donc composé de pores de tailles différentes : d'imperfections du domaine du visible jusqu'aux pores aux dimensions moléculaires. Le charbon actif est fabriqué par pyrolyse de différentes matières premières carbonées telles que la houille, le bois ou les coques de noix de coco. La nature du matériau a beaucoup d'influence sur les caractéristiques et les performances du charbon actif. Le charbon actif possède la plus grande force d'adsorption physique et le plus important volume d'adsorption de tous les matériaux naturels ou synthétiques connus. La surface du charbon actif peut être supérieure à $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Cela signifie que la surface développée par 3g de charbon actif couvre la surface d'un terrain de football [14].

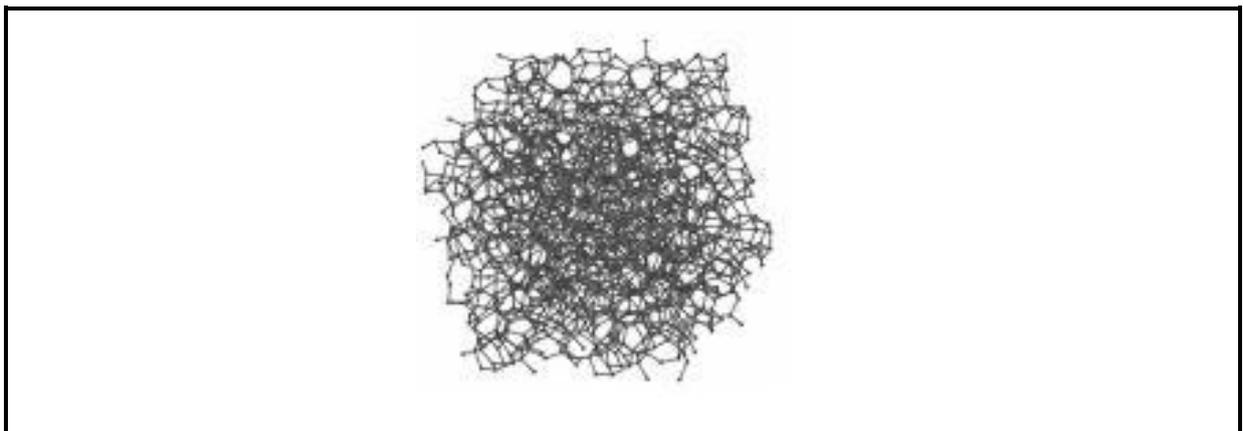


Figure I.5 : Représentation schématique du carbone amorphe.

I-3-3- Le graphène

Une autre forme importante du carbone est le graphène ; dont la découverte [15] a été récompensée par le prix Nobel de physique pour André Geim et Konstantin Novoselov en 2010. Le cristal de graphène est une couche infinie à deux dimensions (2D) constituée d'atomes de carbone hybridés sp^2 (Figure I.6), cette couche est constituée d'un pavage régulier d'hexagones en nid d'abeilles. Chaque atome de carbone est relié dans le plan des hexagones à trois atomes voisins par des liaisons faisant entre elles des angles de 120° . Ces liaisons planes sont fortes et caractérisées par une distance entre atomes de 0,142 nm. Le graphène a été initialement considéré comme un bloc de construction utilisé pour décrire le cristal de graphite, et pour étudier la formation de nanotubes de carbone (enroulement du feuillet de graphène sur lui même), afin de prédire leurs propriétés électroniques [16-20]. Le graphène peut être produit en utilisant différentes techniques telles que la CVD [21-25], la croissance épitaxiale de graphène sur des substrats [25], et l'exfoliation thermique et chimique de l'oxyde de graphite [26-28].

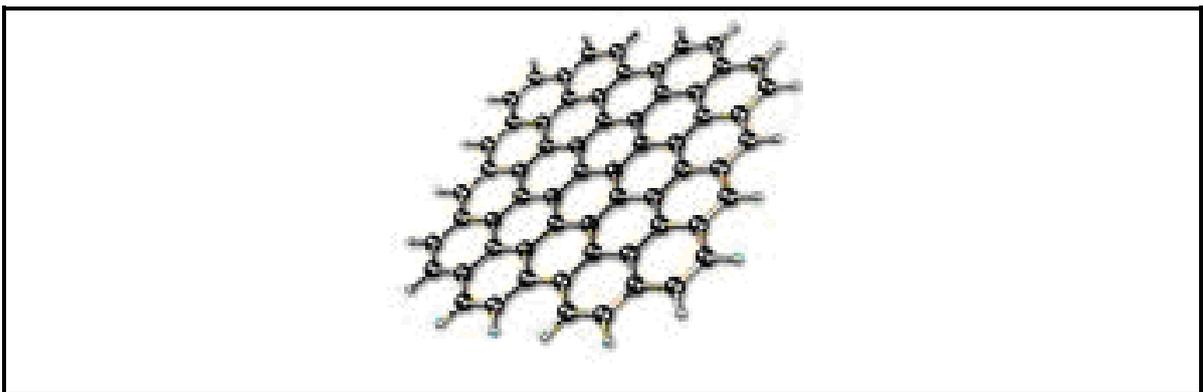


Figure I.6 : Représentation schématique de la couche de graphène.

I-3-4- Oignon de graphite

Les oignons sont aussi des fullerènes très stables à plusieurs couches, qui sont encapsulés les uns dans les autres comme des coquilles. Ils sont constitués de pseudo-sphères ou polyèdres de graphite concentriques (Figure I.7). Ils peuvent être creux ou pleins, dans ce dernier cas ils englobent parfois une particule métallique de catalyseur (Ni, Co,...) [16,17,29,30]. Le mode de croissance de ces oignons est encore mal connu. Ils sont fabriqués par différentes méthodes telles que l'ablation laser, la décomposition de suie de carbone [31], l'irradiation laser [32], la décharge d'arc [33], le dépôt chimique en phase vapeur catalytique [34,35], le bombardement électronique [36], et l'implantation d'ions de carbone dans des substrats polycristallins de cuivre ou d'argent portés à haute température. Cette dernière méthode semble être la plus prometteuse puisqu'elle permet d'obtenir des films minces d'oignons de carbone avec un certain contrôle de la taille et une distribution de la forme relativement étroite [37].

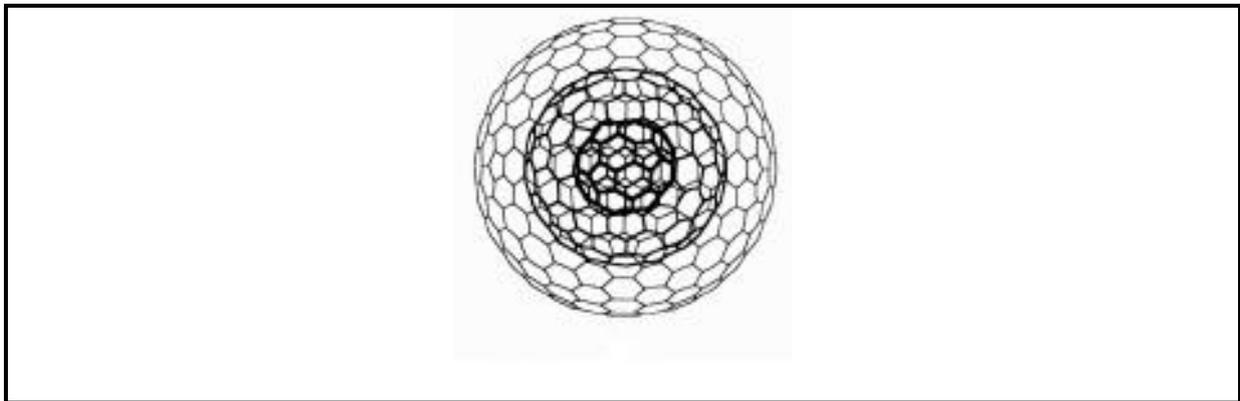


Figure I.7 : Représentation schématique d'oignon de carbone.

I-3-5- Les nanocornes de carbone

Les nanotubes et les nanofibres de carbone sont deux formes synthétiques à base de graphène largement étudiées. Une nouvelle molécule à base de carbone a été

identifié depuis 1998 et nommée « les nanocornes de carbone » en anglais, Single-Walled carbon NanoHorns (SWNHs) [38]. Les SWNHs ont une forme irrégulière et unique de graphène de diamètre de 2 à 5 nm et de longueur de 30 à 50 nm avec une pointe longue en forme de corne dont l'angle est d'environ 20° (Figure I.8) [38]. Les SWNHs sont synthétisées soit par décharge d'arc [39] soit par ablation laser de la cible de graphite sous atmosphère d'argon de 0,1MPa et à température ambiante sans présence du catalyseur métallique [40], avec un rendement de 1Kg/jour (après amélioration du processus de synthèse) et une pureté de 90 – 95% [41]. Ce type de molécules peut trouver des applications en vectorisation de médicaments (drug delivery) [42], en électrochimie [43-45], pour le stockage de l'hydrogène [46] et du méthane [47]. Notons que les propriétés d'adsorption dans le cas du méthane sont plus importante que pour l'hydrogène, avec une capacité de stockage, atteignant 160cm³/cm³ de nanocarbone à 3,5 MPa et à 30 °C. Les nanocornes de carbonnes sont utilisés également comme détecteurs de certains gaz comme l'ozone (O₃) et l'ammoniac (NH₃) [48,49].

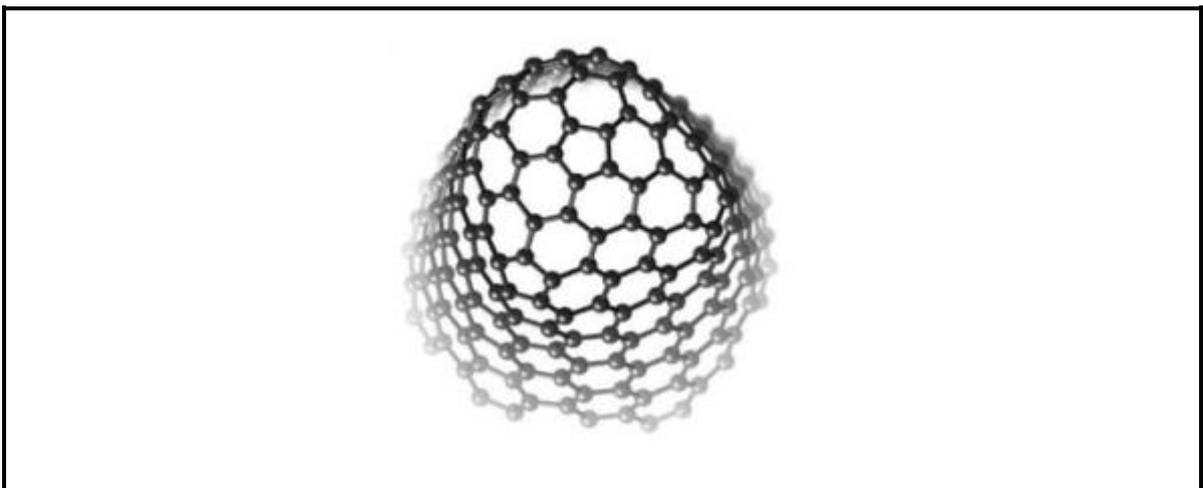


Figure I.8 : Représentation schématique d'un nanocorne de carbone.

I-3-6- Les nanofibres de carbone

De nombreuses structures sont appelées abusivement nanotubes de carbone alors que le terme de nanofibres de carbone serait plus approprié. Les nanofibres sont composées de plans de graphène disposés régulièrement avec des orientations différentes de celle de l'axe de croissance de la fibre. La production de nanofibres de carbone est ancienne et les premiers rapports datent de plus d'un siècle. Hughes et Chambers avaient déposé un brevet en 1889 sur la synthèse de filaments de carbone [50]. Dans les années 1970, des études plus approfondies dans ce domaine ont été effectuées dans le groupe de R.T.K. Baker aux Etats-Unis et ont été motivées par la nécessité d'empêcher la croissance des nanofibres de carbone en raison de la persistance de problèmes causés par l'accumulation de ce matériau dans divers procédés industriels comme le vapo-reformage [51].

Les nanotubes et les nanofibres se différencient donc par la présence ou non d'une cavité centrale. Les nanofibres de carbone ont été beaucoup étudiées essentiellement pour comprendre leur mécanisme de croissance. Les diamètres des nanofibres sont assez variables et peuvent atteindre 500 nm. Il existe plusieurs types de nanofibres de carbone qui se distinguent par la disposition des plans de graphène par rapport à l'axe de croissance catalytique [52]. On peut les regrouper en trois grandes familles (Figure I.9) :

- les nanofibres de type ruban (ribbon like: CNF-R), où les plans de graphène sont parallèles à l'axe de croissance,
- les nanofibres de type plateau (platelet like : CNF-P), où les plans de graphène sont disposés horizontalement par rapport à l'axe de croissance,
- les nanofibres en arêtes de poisson (herringbone : CNF-H), où les plans de graphène sont empilés obliquement par rapport à l'axe de croissance.

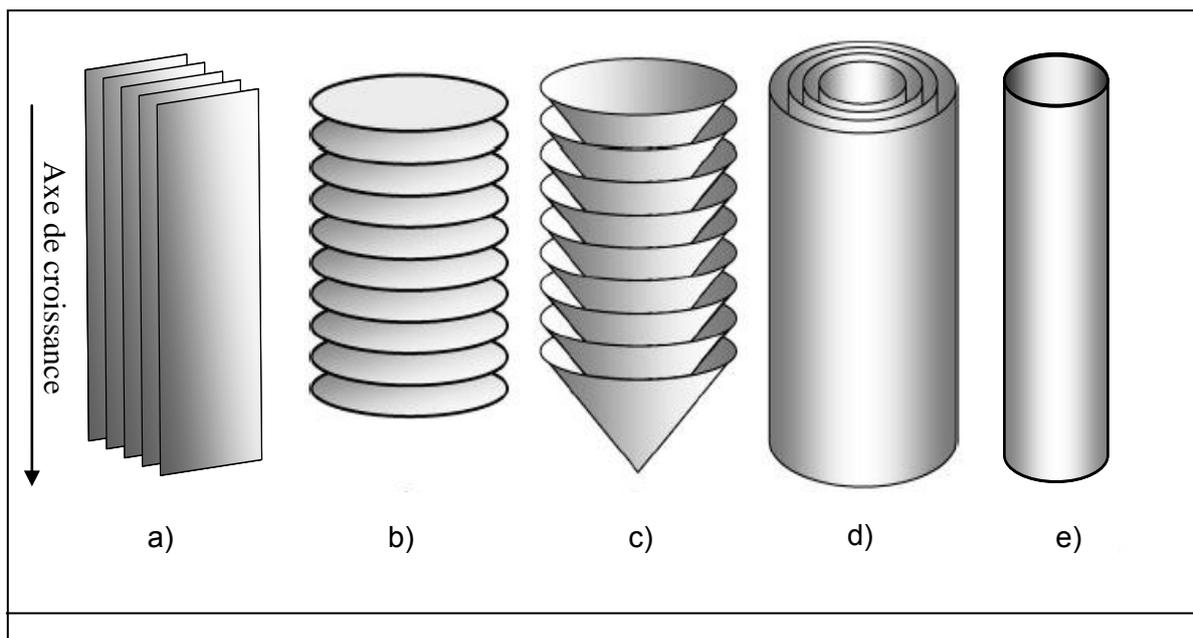


Figure 1.9 : Représentation schématique des principales formes de nanofibres et nanotubes de carbone : a) CNF-R, b) CNF-P, c) CNF-H, d) MWCNT et e) SWCNT.

I-3-7- Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont à l'intersection de deux structures, celle des nanofibres de carbone et celle des fullerènes [1]. Ils peuvent en effet être considérés comme des fullerènes allongés. Les premiers nanotubes de carbone synthétisés datent de 1958 [53]. Pour la première fois, en 1991 Sumio Iijima observe le premier la présence de tubes de carbone dans un sous produit de la synthèse de fullerène [3,54].

Il existe deux types de nanotubes de carbone : les nanotubes de carbone mono-feuillets, (en anglais Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs) ; et les nanotubes de carbone multi-feuillets, (en anglais Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs). On parle aussi de nanotubes de carbone double-feuillets (en anglais Double-Walled Carbon Nanotubes, DWCNTs) qui constituent les MWCNTs les plus petits en diamètre.

Ces structures tubulaires sont jusqu'à mille fois plus longues que larges, formées de feuillets arrangés en cylindres concentriques (Figure I.9.d). En raison de leur symétrie et de la courbure en cylindre des plans de graphène, les nanotubes de carbone sont une forme intermédiaire entre le graphite et le diamant (hybridation sp^2/sp^3).

Un nanotube de carbone mono-feuillet comme son nom l'indique est constitué d'un seul feuillet de graphène, l'enroulement sur lui-même de ce feuillet aboutissant à la formation d'un cylindre creux exclusivement constitué d'atomes de carbone et à caractère unidimensionnel (1D).

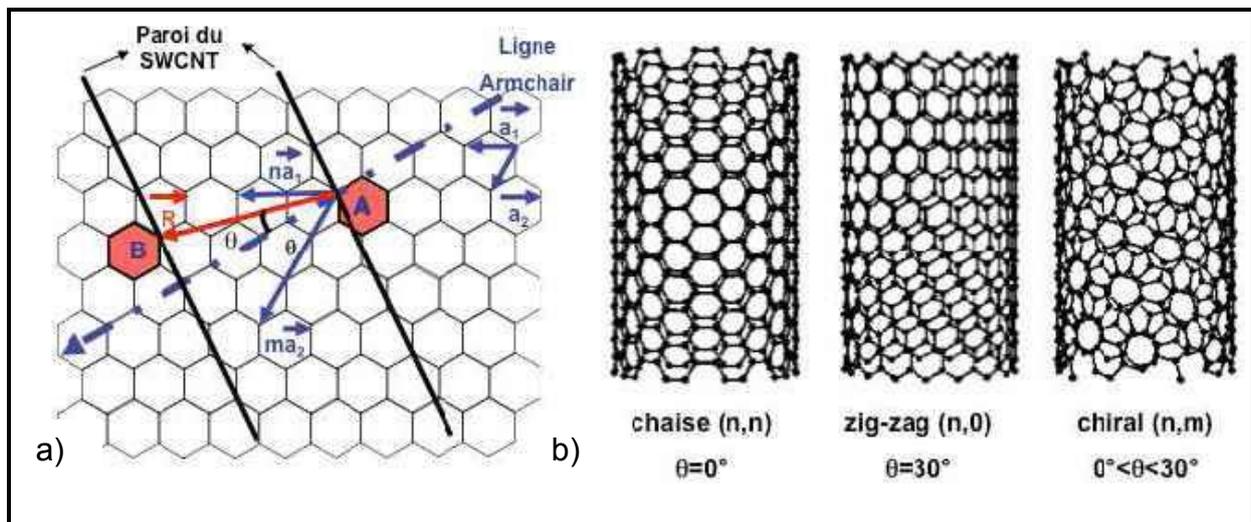


Figure I.10 : a) Représentation du vecteur chiral \vec{R} définissant l'enroulement du feuillet graphitique et b) types d'hélicité.

La façon dont laquelle le feuillet de graphène est enroulé permet de distinguer entre trois types d'arrangements de nanotubes (Figure I.10) selon le vecteur chiral \vec{R} (reliant les deux hexagones A et B du plan de graphène initial que l'on superpose pour obtenir le cylindre) du réseau de graphène et l'angle d'hélicité θ formé par ce vecteurs \vec{R} avec la ligne « armchair ».

Soient \vec{a}_1 et \vec{a}_2 les vecteurs unitaires du réseau du graphène, l'expression de \vec{R} est la suivante : $\vec{R} = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2$ avec (n,m), deux nombres entiers.

Selon les valeurs de n et m, 3 types d'enroulement sont possibles, donc trois types de nanotubes peuvent être obtenus:

- si $m=n$, soit $\theta = 0^\circ$ on dira que le nanotube a une structure de type « chaise »
- si $m=0$, soit $\theta = 30^\circ$ on dira que le nanotube a une structure de type « zig-zag »
- dans tous les autres cas, on dira que le nanotube est « chiral ».

Le diamètre des nanotubes mono-paroi (SWCNTs) peut varier entre 0,4 et 2,5 nm et leur longueur de quelques microns à plusieurs millimètres [55]. Les nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNTs) peuvent être considérés comme des SWCNTs concentriques disposés coaxialement. Le nombre de feuillet peut varier de deux (DWCNTs) à plusieurs dizaines, de sorte que le diamètre extérieur peut atteindre 100 nm. La distance entre les couches dans les MWCNTs est de l'ordre de 0,34 nm, ce qui est similaire à la distance inter-plans dans le graphite ($d_{002} = 0,335\text{nm}$).

I-4- Propriétés des nanotubes et nanofibres de carbone

Les propriétés des nanotubes de carbone résultent de leur filiation structurale avec le graphite. Ce sont les perturbations et les défauts apportés au plan de graphène notamment la courbure de la surface, la présence d'une cavité interne, le diamètre, l'hélicité et la réduction de la dimensionnalité qui sont à l'origine des propriétés particulières des CNTs [56-57]. Nous citerons dans ce paragraphe quelques unes des propriétés les plus remarquables des CNTs, à savoir leurs propriétés mécaniques, électroniques, thermiques et d'adsorption.

I-4-1- Les propriétés mécaniques des nanotubes et nanofibres de carbone

Depuis plusieurs années, plusieurs études ont montré que les nanotubes de carbone possèdent d'excellentes caractéristiques mécaniques [58-60] et de nombreux travaux théoriques ont prévu un module de Young (mesure de la résistance à la déformation) très élevé [61]. La stabilité élevée de la double liaison C=C au sein du système polyaromatique du graphène assure aux CNTs des propriétés mécaniques exceptionnelles (Tableau I.2) traduites par un module de Young dans la gamme du TPa [62,63]. De plus, les CNTs possèdent une grande flexibilité, qui se caractérise par la tolérance à des taux de déformation en traction élevés, de l'ordre de 250 GPa [64].

Pour les nanotubes de carbones MWCNTs, leur résistance à la déformation diminue lorsque le nombre de feuillets augmente [65]. En ce qui concerne les nanofibres de carbone, la plupart des auteurs affirment qu'elles présentent une résistance mécanique plus faible en raison de la disposition particulière des couches de graphène [61].

	SWCNTs	MWCNTs	CNFs
Diamètre ^a (nm)	0,5-2 (1-1,5)	5-200 (10-40)	10-500 (50-100)
Longueur	De quelques μm à 20 cm	Quelques centaines de μm	Quelques centaines de μm
d_{002} (Å)	—	3,39-3,48	3,36-3,44
Densité apparente (g/cm^3)	0,5-1 (film)	0,02-0,3	0,3-1,4
S_{BET} (m^2/g)	400-900	150-450	10-250
Porosité (cm^3/g)	Porosité micro $V_{\text{micro}} : 0,15-0,3$	Porosité de Meso $V_{\text{micro}} : 0,5-2$	Porosité de Meso $V_{\text{micro}} : 0,2-2$
Module de Young (TPa)	1,05-1,3	0,5-1,2	0,3-0,7
Résistance à la traction (GPa)	45 à 150	3-30 à 150 ^b	3-12
Résistivité électrique ($\Omega.\text{cm}$)	6.10^{-4}	$0,6-2.10^{-4}$	1,5-3
Conductivité électrique (S/cm)	550	80-1000	300
Conductivité thermique ^c ($\text{W}/\text{K.m}$)	1000-6000 ^d	300-3000	800-2000

(^a) Les valeurs typiques. ^bMWCNTs sans défaut. ^cConductivité thermique à température ambiante. ^dPour un seul faisceau de SWCNTs.

Tableau I.2 : Propriétés physiques des nanotubes et des nanofibres de carbone.

Une des applications des nanotubes [66-70] de carbone au vu de ses propriétés mécaniques est de les utiliser comme fibre de renfort pour les matériaux composites à hautes performances afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques (résistance à la traction, à la fracture et à l'indentation). Les nanotubes de carbone sont ajoutés par exemple dans des composites époxy et trouvent des applications dans les raquettes de tennis, les battes de base-ball, les clubs de golf, les crosses de hockey, les skis,

les cadres et accessoires de vélo. Les nanotubes de carbone trouvent aussi une autre application comme pointe pour les microscopes à force atomique (AFM) et à effet tunnel (STM) pour accroître la résolution de ces appareils [71-73].

I-4-2- Les propriétés électroniques des nanotubes et nanofibres de carbone

Des études exhaustives portant sur les propriétés électroniques des nanotubes de carbone sont disponibles dans la littérature [74,75]. Il a été montré que les propriétés électroniques des nanotubes mono-paroi varient périodiquement de métallique (environ 1/3 des hélicités) à semi-conducteur (2/3 des hélicités possibles), en fonction de leur hélicité et de leur diamètre [76-80]. Les nanotubes de configuration dite « chaise » ont des propriétés électroniques comparables à celles des conducteurs métalliques, alors qu'une configuration « zig-zag » ou « chirale » engendre un comportement semi-conducteur avec des conductivités comprises entre $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ et 100 S.cm^{-1} . Il a été vérifié notamment que la largeur de la bande interdite des SWCNTs semi-conducteur était inversement proportionnelle au diamètre du nanotube et dépendait aussi de la présence de défauts et d'impuretés dans la structure du nanotube de carbone [77]. Les SWCNTs peuvent être considérés comme des fils quantiques purs dans lesquels les électrons sont confinés le long de l'axe du tube, se comportant comme des conducteurs balistiques pouvant ainsi conduire les électrons sans échauffement. Une conductivité de 3.10^4 S cm^{-1} a été déterminée pour un faisceau de SWCNTs [81].

L'étude des propriétés électroniques des nanotubes multi-parois est beaucoup plus complexe. En effet, chaque paroi ayant sa propre hélicité il est difficile de faire des calculs prédictifs. Cependant, il a été montré [82] qu'à haute température la

conductivité de ces matériaux se rapprochait des modèles semi-classiques utilisés pour le graphite et les fibres de carbone, tandis qu'à basse température ils se comportent comme des conducteurs quantiques 2D.

Pour les nanofibres de carbone, les CNF-R sont souvent considérés comme des matériaux conducteurs pouvant exercer des perturbations électroniques semblables à celles du graphite [56], par contre peu de données sont disponibles pour les CNF-H et les CNF-P cependant ils sont considérés comme étant moins conducteurs en raison de la disposition particulière des couches de graphène.

Compte tenu de leurs propriétés de conduction électrique et de leur morphologie, les nanotubes paraissent de bons candidats en tant que conducteurs unidimensionnels intégrés à de futurs composants électroniques [83-94] de taille nanométrique tels que pour l'élaboration de diodes, de transistors à effet de champ et de mémoires de stockage (RAM). Ces matériaux trouvent également des applications dans le domaine des matériaux composites conducteurs, et des peintures afin de bénéficier de l'élimination des charges électrostatiques [85,86].

I-4-3- Adsorption

L'interaction des nanotubes de carbone avec leur environnement, notamment avec des gaz ou des liquides adsorbés sur leurs surfaces internes ou externes, retient particulièrement l'attention en raison : a) de l'influence possible de l'adsorption sur les propriétés électroniques des nanotubes de carbone (par exemple pour des applications comme capteurs chimiques) ou de la possibilité d'utiliser ces matériaux pour le stockage des gaz [87]. Des études concernant l'adsorption d'azote par les nanotubes de carbone [88-90] ont mis en évidence la nature poreuse de ces matériaux. Pour les MWCNTs, les pores peuvent être répartis principalement dans

les cavités internes des tubes de petit diamètre (principalement de 3 à 10 nm) et les pores formés par l'interaction entre MWCNTs varient (de 20 à 100 nm).

Les traitements chimiques des nanotubes de carbone avec KOH ou NaOH peuvent créer des micropores et augmenter leurs surfaces spécifiques [91]. Les traitements de purification des nanotubes de carbone pour éliminer les particules de catalyseurs favorisent l'ouverture des extrémités des tubes [92]. Les CNFs présentent le même comportement que les MWCNTs, la seule différence étant que ces derniers possèdent des pores plus étroits en raison de la présence des cavités internes.

Pour les SWCNTs, l'adsorption a clairement mis en évidence la nature microporeuse de ces matériaux. L'adsorption de gaz dans un faisceau de SWCNTs peut se produire à l'intérieur des tubes, dans les canaux interstitiels triangulaires présents entre les tubes ou sur la surface extérieure des tubes. La plupart des expériences [93] montrent que la surface spécifique des SWCNTs est souvent plus grande que celle des MWCNTs ou des CNFs (Tableau I.2).

Des modèles d'études ont souligné que la surface convexe des nanotubes de carbone est plus réactive que la surface concave et que cette différence de réactivité augmente lorsque le diamètre du tube diminue [94]. Par rapport aux fullerènes qui sont fortement courbés, les CNTs ne sont que modérément cintrés et devraient donc être beaucoup moins réactifs.

En résumé, il semble que les nanotubes de carbone présentent des propriétés d'adsorption particulières si on les compare au graphite et au charbon actif, principalement en raison de leur morphologie. Les propriétés d'adsorption de ces matériaux carbonés dépendent de la présence de défauts dans la structure, de l'ouverture et la fermeture des tubes, de la nature des traitements chimiques subis, et

de la présence d'impuretés, ainsi que de la disposition des feuillets par rapport à l'axe de croissance dans le cas de CNFs.

I-4-4- Les propriétés thermiques

Les matériaux graphitiques et les fibres de carbone sont utilisés industriellement pour améliorer la conductivité thermique de certains composites. Les nanotubes pourraient les remplacer et faire, en outre, bénéficier les matériaux obtenus de leurs propriétés mécaniques. Les CNTs présentent une bonne stabilité thermique [95-97]. Des mesures de conductivité effectuées sur des SWCNTs [98,99] et MWCNTs [100] avancent respectivement des conductivités thermiques comprises entre 1750 et 6000 $W.K^{-1}.m^{-1}$ et plus de 3000 $W.K^{-1}.m^{-1}$ à température ambiante. Une valeur de 6600 $W.K^{-1}.m^{-1}$ est obtenue pour un nanotube (10,10) isolé à température ambiante, ce qui est comparable à la conductivité thermique d'un feuillet de graphène isolé [101].

La méthode la plus simple et la plus courante d'étudier la stabilité thermique des matériaux carbonés est la graphitisation ou traitement à des températures élevées qui peuvent atteindre jusqu'à 3000 °C. Leur caractérisation par différentes techniques physico-chimiques tels que la DRX, la MET, la RPE, l'ATG et la spectroscopie Raman [102-107] (Figure I.11) montrent que ce traitement a pour effet : a) l'élimination des particules métalliques du catalyseur ainsi que du carbone amorphe ; b) une augmentation de la taille des cristallites ce qui se traduit par une augmentation dans l'alignement axial ; c) une diminution de la distance inter-plans (d_{002}) ; et d) une amélioration de leur propriétés mécaniques, électroniques et d'adsorption.

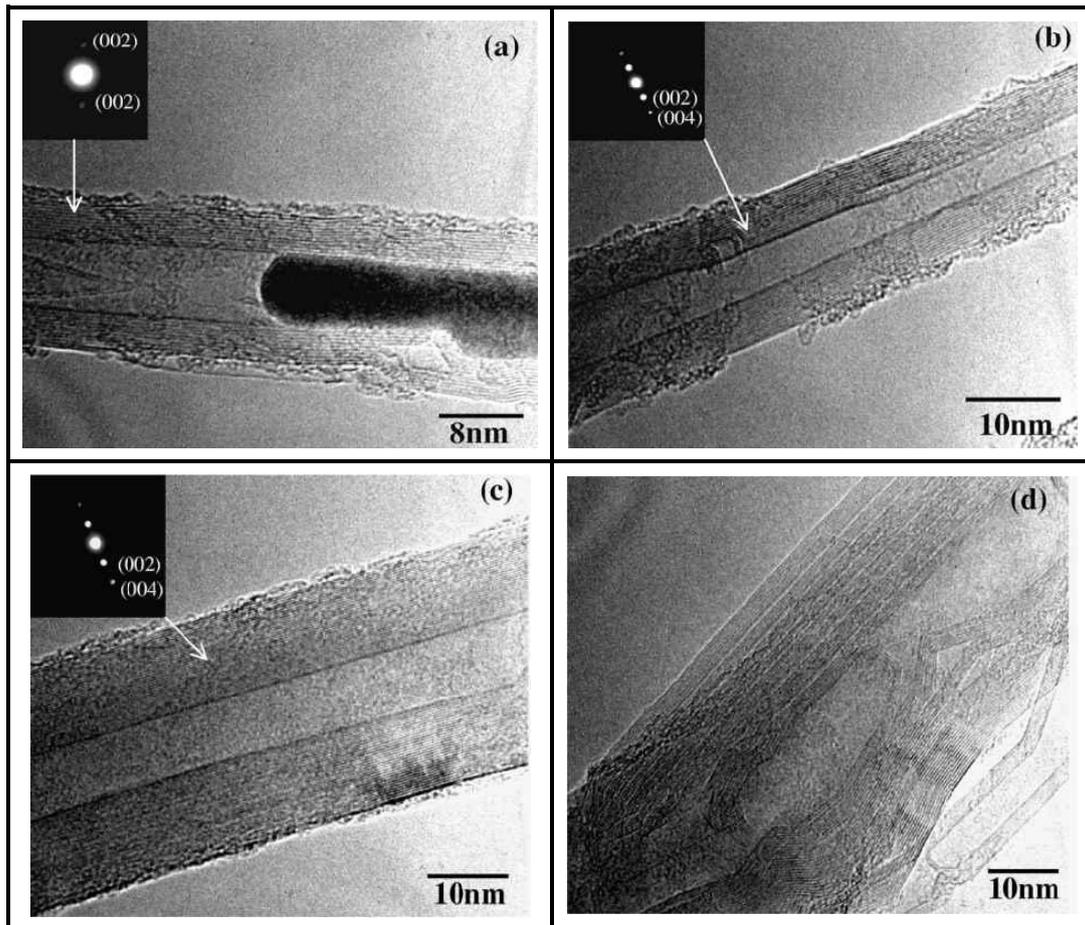


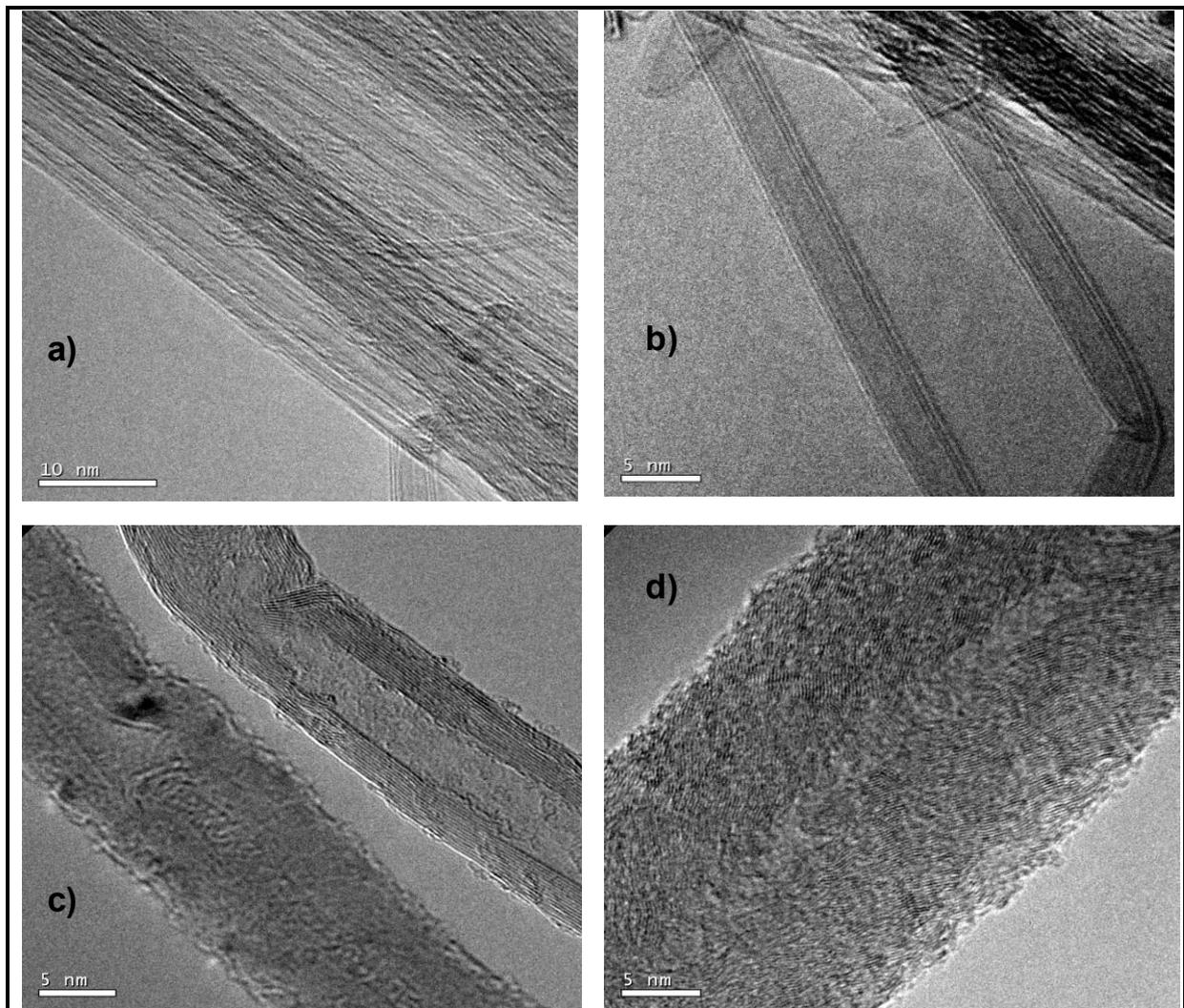
Figure I.11 : Clichés MET de CNTs produits par CVD à $T = 700^{\circ}\text{C}$ (a) et traités à différentes températures : $T = 2250^{\circ}\text{C}$ (b), $T = 3000^{\circ}\text{C}$ (c et d) d'après [102].

I-5- Mécanisme de croissance catalytique des nanotubes et nanofibres de carbone

I-5-1- Introduction

Les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone et les nanofibres de graphite sont des termes généraux largement utilisés pour se référer à des filaments de carbone. En effet, ces structures présentent une caractéristique commune, leur diamètre situé à l'échelle nanométrique ($\leq 100 \text{ nm}$). Comme nous l'avons déjà

présenté, ces matériaux peuvent être classés en deux grandes familles : les nanotubes et les nanofibres (Figure I.12).



*Figure I.12 : Clichés MET de nanomatériaux carbonés produits au laboratoire :
a) « bundles » de SWCNTs, b) DWCNTs, c) MWCNTs et d) CNF-H.*

Les travaux concernant la découverte de ces types de matériaux ont été rapportés par plusieurs auteurs [108,109]. Les filaments de carbone sont produits depuis un siècle par décomposition thermique d'hydrocarbures en phase gazeuse en présence d'un catalyseur [110-112]. L'utilisation du microscope électronique à transmission par Hillert et Lange en 1958 [53] a montré la présence d'une cavité interne dans ce type de filaments de carbone. Ensuite, les travaux d'Oberlin et Endo [113] et de Wiles et

Abrahamson [114], ont donné un meilleur aperçu de la structure de ces matériaux. Depuis leur identification en 1991 par le microscopiste japonais S. Iijima [3], les nanotubes de carbone font l'objet de recherches fondamentales et appliquées et sont actuellement un des fers de lance des nanotechnologies. Leurs applications industrielles dans différents domaines tels que l'électronique, le stockage de l'énergie, les matériaux composites et la catalyse sont très prometteuses [91]. Depuis plusieurs années, la communauté scientifique s'intéresse au mécanisme de formation de ces matériaux. Lors des réactions de reformages ces filaments de carbone se forment par décomposition thermique d'un gaz comme source de carbone. Il a été montré postérieurement que ce processus est le responsable de la dégradation des parois de réacteurs et de la désactivation des catalyseurs suite à la sursaturation en carbone de la surface des particules de métal. Les travaux de Barthélemy [115] et Rodriguez [92] ont décrit les mécanismes de formation de ces filaments de carbone à partir d'un catalyseur. Plus récemment, en raison de la possibilité de leur formation catalytique à grand échelle et de l'importance prise par le développement de systèmes catalytiques actifs et sélectifs, les nanotubes et les nanofibres de carbone retiennent particulièrement l'attention des chercheurs [116-117].

I-5-2- Croissance catalytique de nanotubes et nanofibres de carbone

La compréhension du mécanisme de croissance des nanotubes ou des nanofibres de carbone est une question cruciale, car elle contribue à l'amélioration des processus catalytiques de la synthèse.

I-5-3- Dépôt catalytique de carbone

La désactivation des catalyseurs métalliques supportés par un dépôt de carbone a été examinée par plusieurs auteurs [118,119]. Il est généralement admis que le carbone peut (1) être adsorbé fortement sur le métal pour former une monocouche, ou plusieurs couches, limitant ainsi l'accès des réactifs aux sites de surface du métal ; (2) encapsuler chaque particule de métal et donc désactiver complètement le catalyseur ; et (3) colmater les micropores et mésopores de sorte que l'accès des réactifs aux nombreux cristallites du métal à l'intérieur des pores est limité. Enfin, il peut arriver que, à la limite, les filaments de carbone s'accumulent dans les pores formés entre les grains de catalyseur ce qui rend le matériau supporté plus fragile et qui aboutit ultimement au recouvrement des parois de réacteur [120].

Le fer, le nickel, le cobalt et leurs alliages sont les métaux les plus étudiés pour la croissance catalytique des CNTs ou des CNFs. La préparation de ces catalyseurs pour produire des solutions solides métal-carbone et former des carbures métastables dans des gammes de température est un facteur important à prendre en compte pour la compréhension de leurs réactivités. Les différentes espèces de carbone formées en fonction des gammes de température utilisées dans le reformage des hydrocarbures sur des catalyseurs à base du nickel ont été présentées comme suit [118] :

- désactivation progressive des catalyseurs métalliques par formation de films à des températures inférieures à 500 °C par polymérisation de radicaux $C_nH_m^*$;
- formation des CNFs résultant de la diffusion du carbone à travers les particules de métal, à des températures supérieures à 450 °C (à noter que la

formation des CNFs ne provoque pas de désactivation du catalyseur et de ce fait les nanoparticules métalliques sont toujours accessibles aux réactifs) ;

- la pyrolyse du carbone résultant de la décomposition thermique des hydrocarbures à des températures supérieures à 600 °C, conduit à la désactivation complète du catalyseur par encapsulation des particules de métal.

Il est important de signaler que, dans une gamme de température relativement faible, a lieu une série complexe de réaction mettant en jeu des particules métalliques, des hydrocarbures, des radicaux $C_nH^*_m$ et des atomes de carbone. Les mécanismes de croissance des nanotubes ou des nanofibres de carbone constituent un problème de catalyse particulièrement complexe impliquant des réactions à hautes températures non seulement en surface mais encore dans la majeure partie des particules ainsi qu'à l'interface entre les particules. Les premières études orientées sur les mécanismes de formation des filaments de carbone concernent les CNFs, et des modèles pertinents ont largement décrit le mécanisme de croissance des CNTs. Ainsi, en diminuant la taille de la particule de métal à l'échelle nanométrique, il résulte une augmentation notable du rapport de surface des atomes. Les atomes de surface sont insaturés électroniquement, donc mobiles et plus réactifs ce qui entraîne des différences notables dans les propriétés physiques et chimiques par rapport au matériau massif. Ainsi, la taille de la particule peut affecter de façon significative les mécanismes de croissance catalytique. C'est une des raisons pour lesquelles (1) un mécanisme unifié qui combine la formation de ces nanomatériaux à partir d'une particule de catalyseur n'a pas encore été proposé ; et que (2) certains aspects du mécanisme restent encore mal connus.

I-5-4- Mécanisme de croissance

Lobo et al. [121] et Baker et al. [122] ont étudié les mécanismes de croissance des CNFs. Ces travaux, basés sur deux techniques différentes, permettent de contrôler en permanence le processus à l'aide d'un réacteur à microbalance [121] ou par un microscope électronique sous atmosphère contrôlée [122]. Ainsi ont pu être faites des mesures cinétiques et un mécanisme a pu être proposé qui décrit le détachement de la particule de métal de la surface du support en raison de la décomposition de la source de carbone. Les observations de Baker ont clairement confirmé ce mécanisme. D'autres auteurs [121-124] se référant à la décomposition des hydrocarbures libérant le dihydrogène ont décrit un processus en trois étapes : (1) dissolution du carbone grâce aux particules de métal, (2) diffusion du carbone à l'intérieur du métal (on ne peut pas exclure également une diffusion à la surface des particules) et (3) formation des nanofibres de carbone par expulsion de la particule loin de la surface en raison de la précipitation des atomes de carbone à l'interface métal-support (Figure I.13). Des études récentes [125-127] ont confirmé ces résultats pour les nanotubes de carbone multi-parois et pour les nanofibres de carbone : la diffusion (ou la précipitation) du carbone constitue une étape déterminante dans le mécanisme de croissance des filaments de carbone.

D'autres travaux décrivent de façon plus approfondie le mécanisme de nucléation des CNFs et proposent l'implication de la surface des carbures métastables dans cette étape. Hoogenraad a utilisé des mesures magnétiques pour déterminer la présence de nickel non ferromagnétique au début du processus de croissance [128]. Alstrup [129] a suggéré que pendant le processus de nucléation des CNFs les faces Ni (110) et Ni (100) du nickel sont plus actives et plus accessibles au gaz alors que la décomposition du carbone se produisant à la surface du Ni (111) conduit à l'épitaxie

de graphite. C'est cette particularité de la particule de Ni qui induit la morphologie particulière des CNFs [130].

Un modèle pour la nucléation et la croissance des CNFs sur des catalyseurs de nickel a été proposé [131] et est constitué des six étapes suivantes :

1. le méthane se décompose sur le catalyseur au Ni pour donner des atomes de carbone et de l'hydrogène, cette décomposition se produisant préférentiellement sur certains faces de la particule (111).
2. l'hydrogène se libère et le carbone se dissout et réagit pour former en surface des carbures de Ni.
3. les carbures de Ni métastables se décomposent en Ni métallique et en carbone graphitique qui entourent les nanoparticules de Ni.
4. la particule de métal se détache suite à la formation d'une couche de graphite à l'interface métal-support face Ni (110) et (100) sous l'effet de l'augmentation considérable de pression.
5. dès que les particules de catalyseur sont expulsées, la surface libérée est exposée à nouveau à la source de carbone et la croissance des CNFs se produit par dissolution, diffusion à travers la particule ou sur la surface puis précipitation du carbone. La taille et la surface des particules métalliques affectent directement la cinétique de décomposition du carbone et la morphologie des structures nanocarbonées formées durant le processus de croissance.
6. enfin, un état d'équilibre est atteint avec une croissance par pulse ou continue de la fibre.

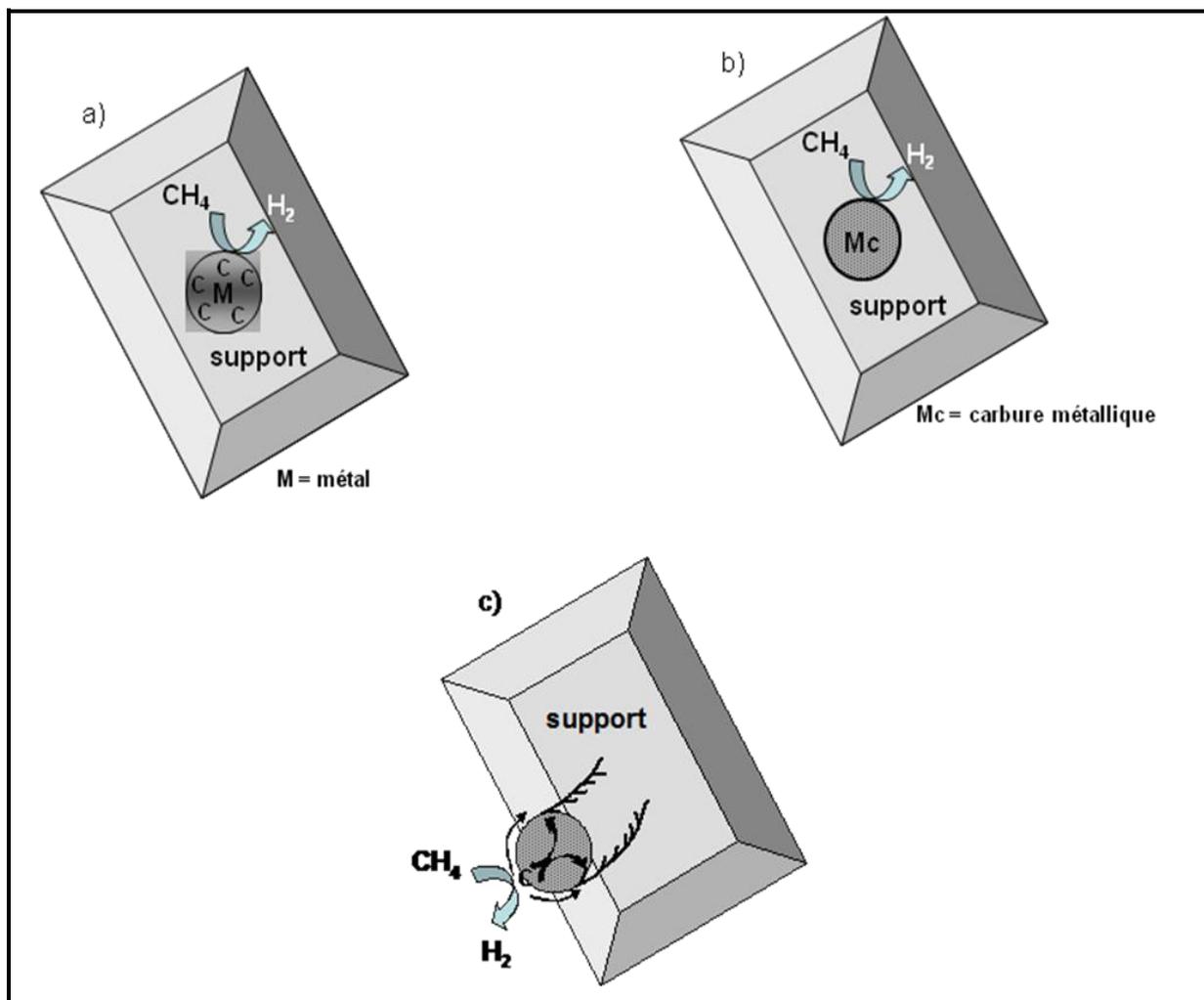


Figure I.13 : Les trois étapes du mécanisme de croissance des CNFs :
 a) dissolution du carbone grâce à des particules de métal; b) diffusion du carbone dans le métal; c) précipitations des atomes de carbone et éjection des particules du support.

La chimisorption dissociative et la décomposition du gaz réactif sont les premières étapes dans ce mécanisme réactionnel. L'orientation des plans cristallographiques des particules de métal pourrait jouer un rôle important dans la formation des liaisons métal-carbone et l'interaction gaz-solide, de manière à contrôler à la fois la sélectivité et l'activité catalytique. La nature des faces des particules monocristallines dans les filaments formés sur le nickel, le cobalt, ou l' α -fer par décomposition du méthane à 700 °C a été mise en évidence [132]. En général, les particules de nickel sont facettées, induisant la formation de CNFs par croissance épitaxiale. Bien sur, la

nature chimique du précurseur carboné, la présence d'Hydrogène, la nature du catalyseur (mono ou bimétallique) ont une influence fondamentale sur l'activité catalytique globale [118] et sous certaines conditions les particules métalliques peuvent avoir une forme géométrique unique sur laquelle se forment les nanofibres de carbone. Si le système catalytique est formé d'un film mince et si l'activité du carbone est $a_C > 1$ (pour mémoire en équilibre avec le graphite $a_C = 1$), la destruction du film métallique donne un mélange de poussière de graphite et de fines particules métalliques. Ce phénomène est connu en métallurgie sous le nom de « dusting », il se produit à des températures comprises entre 400 et 600°C et est à l'origine de la dégradation du fer et de ses alliages faiblement liés [133-135]. La poussière métallique se produit lors de l'utilisation d'hydrocarbures et de gaz de synthèse. Le mécanisme de formation de la poussière métallique a été étudié depuis de nombreuses années (Figure I.14). Dans le cas du fer ou du nickel, il s'agit (1) de la sursaturation ($a_C > 1$) du métal par transfert d'atomes de carbone [Figure I.14 (a)] ; (2) de la formation de carbures à sa surface ce qui empêche le dépôt de carbone [Figure I.14 (b)] ; (3) du dépôt de graphite sur la couche de cémentite à l'interface $a_C = 1$ [Figure I.14 (c)] ; (4) de la précipitation du graphite $M_3C \rightarrow C + 3M$, les atomes de carbone étant incorporés dans le graphite ; les atomes de métal eux diffusant à travers le graphite et s'agglomérant sous forme de nanoparticules [Figure I.14 (d)] ; et (5) de l'activité catalytique de ces nanoparticules (< 20 nm) qui donnent d'avantage de dépôt de carbone par exemple et moins de CNTs et/ou CNFs. Ceci peut expliquer la croissance des CNTs et CNFs à partir de films métalliques, quoique devrait être pris en compte un effet d'échelle c'est-à-dire la production de CNTs de petit diamètre en présence de particules de grand diamètre. Si l'énergie d'activation de la décomposition de l'hydrocarbure sur le métal est supérieure à l'énergie

d'activation de la diffusion du carbone à travers la particule, c'est la première étape qui devient l'étape déterminante.

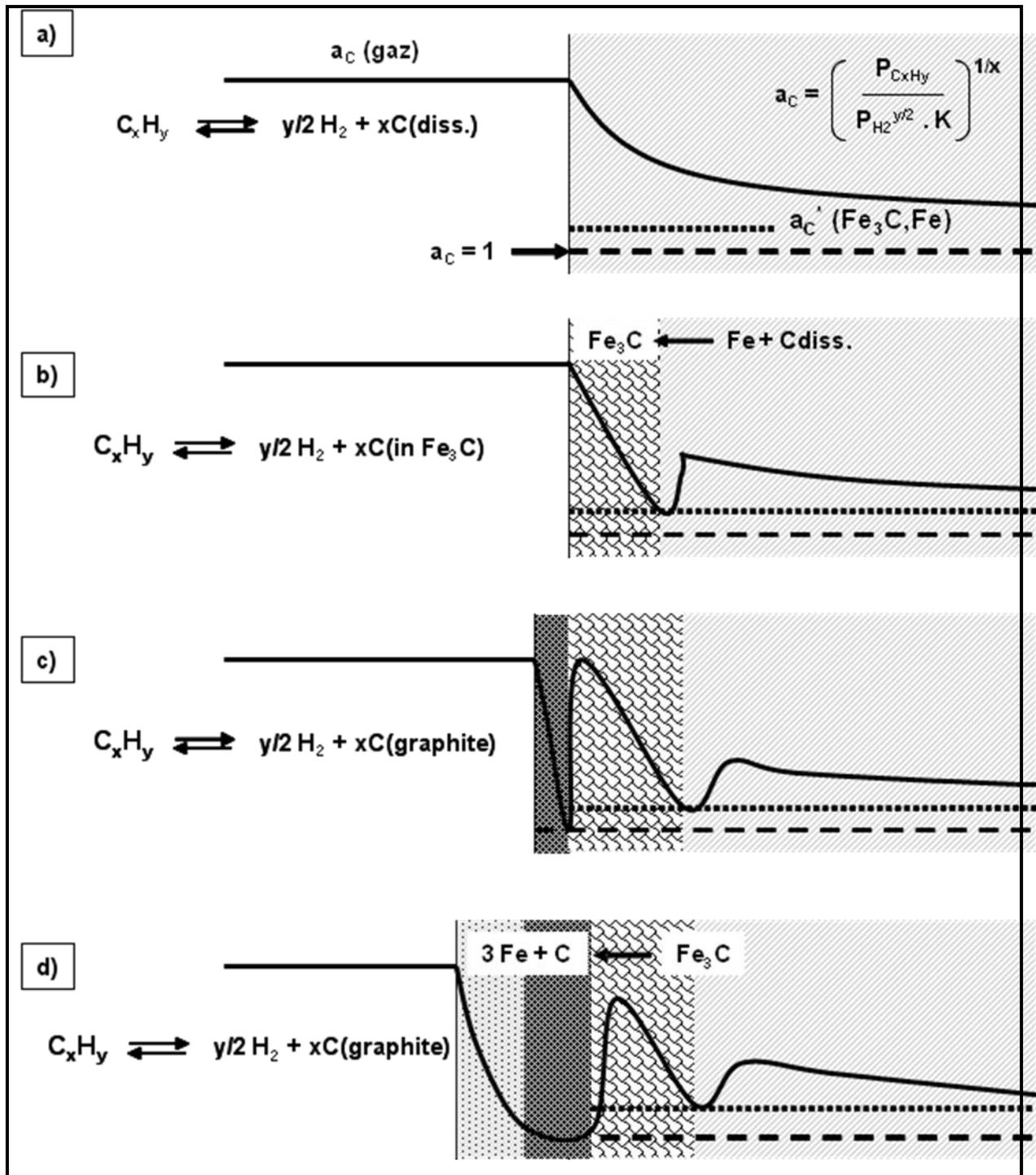


Figure 1.14 : Mécanisme de formation de poussière métallique :

(a) sursaturation du métal; (b) formation de carbures de surface; (c) dépôt de graphite sur les couche de cémentite; (d) précipitation du graphite.

En ce qui concerne la participation des carbures métastables, plusieurs études ont montré, après analyse de nanoparticules de catalyseur après réaction, la présence de carbures. Ainsi, la possibilité de formation des carbures lors de la diminution de température ne peut pas être ignorée. Dans le cas du fer, plusieurs études ont montré la coexistence de carbures de fer (Fe_3C , Fe_5C_2), et d' α -Fe et γ -Fe dans les particules observées après croissance des MWCNTs [118,136-138]. Bien que la cémentite de haute pureté ne soit pas un catalyseur actif dans la synthèse des CNTs et des CNFs [139], la possibilité d'implication de carbures comme intermédiaires dans la nucléation des nanotubes et des nanofibres est attrayante. Rodriguez et al [140] ont utilisé la technique de diffraction des électrons *in situ* pour étudier la décomposition de l'éthylène à des températures supérieures à 750 °C sur des particules d'alliage Cu-Ni, sans détecter les carbures au cours de l'expérimentation. En outre, en ce qui concerne la décomposition du butadiène sur le fer, il a été montré que l'énergie d'activation de décomposition du carbure (197 kJ/mol) est significativement plus élevée que l'énergie d'activation du dépôt de carbone (96 kJ/mol). L'énergie d'activation pour la formation du carbure étant égale à 88 kJ/mol [141] (Figure I.15).

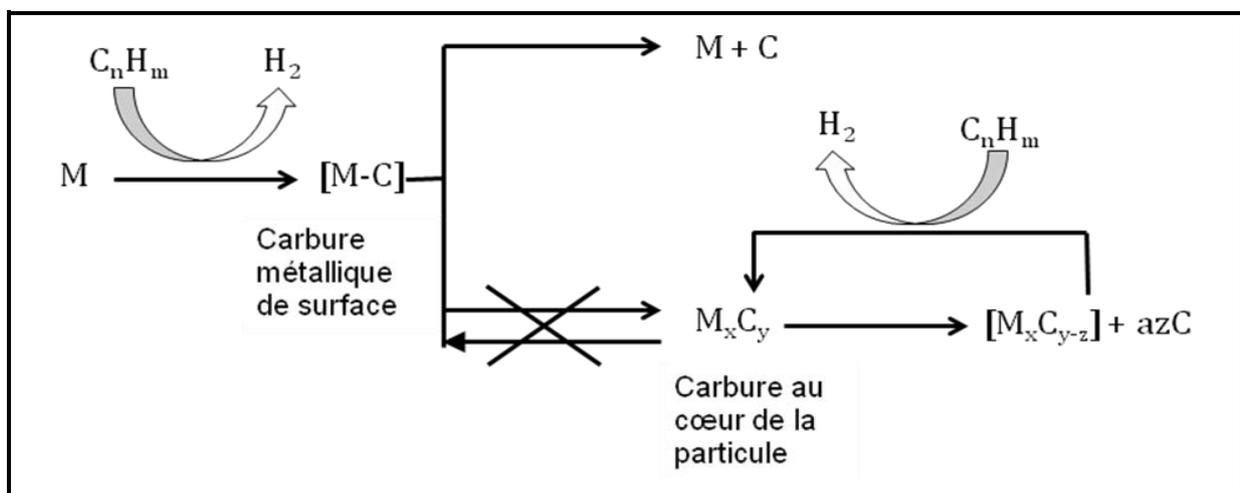


Figure I.15 : Schéma de décomposition des carbures.

Selon les conditions opératoires (par exemple la température de la réaction, la nature de la source de carbone, la présence ou non d'hydrogène, etc.), la nature du catalyseur, et la taille des particules métalliques, c'est une de ces deux voies de réaction qui prédominent, ce qui conduit bien sur, à la formation de matériaux carbonés différents. La décomposition du carbure des espèces métalliques à la surface induit (1) le processus d'enrichissement en carbone de la particule de métal à l'état liquide ou solide selon sa taille ; (2) la formation d'une solution métal-carbone à l'état liquide, du fait que la sursaturation du métal en carbone provoque une diminution significative du point de fusion **[142]** ; et (3) le fait que la précipitation de carbone solide est atteinte après un haut degré de saturation des particules métalliques en carbone. Ainsi l'analyse des diagrammes de phase binaires métal-carbone, qui peut donner des informations précieuses sur la solubilité du carbone dans les solutions solides et sur la présence ou l'absence des carbures en phase stable, pourrait être utile pour proposer un mécanisme de croissance des nanotubes de carbone **[143]**.

En raison de la décomposition du carbure de surface sur une face de la particule de catalyseur, le processus de diffusion est responsable du transfert de carbone élémentaire vers l'autre face de la particule. Ce transfert peut se produire par diffusion en surface même si la diffusion interne est généralement considérée comme voie dominante dans la croissance des nanotubes de carbone **[144]**. On suppose que l'origine de la force motrice de la diffusion du carbone à travers la particule de catalyseur est le gradient de température **[122]** qui existe entre le site où a lieu la décomposition du précurseur carboné et l'autre face de la particule. Ainsi, le processus de décomposition de l'acétylène est exothermique ; mais, un hydrocarbure comme le méthane, dont la décomposition est endothermique permet également la

croissance des filaments de carbone. Une autre explication pourrait être due à l'existence d'un gradient de concentration interne d'avantage basé sur la sursaturation de la particule de métal que sur le flux de diffusion interne. En effet, le carbone d'un côté et de l'autre de la particule métallique est dans des états différents caractérisés par des potentiels chimiques différents. La décomposition des carbures instables à la surface de la particule conduit à une sursaturation en carbone conduisant à la formation d'une phase graphitique. Les concentrations de sursaturation en carbone sur les sites de la particule sont d'une importance capitale, ce qui rend le gradient de concentration nécessaire pour la diffusion [141]. Il est à noter que la particule de catalyseur responsable de la croissance des CNTs peut être à l'état fondu. Pour les petites particules la sursaturation dépend à la fois de la température de la réaction et de la température de l'eutectique métal-carbone. Il s'agit d'un point important car il en résulte une solubilité plus élevée du carbone [145] et un taux de diffusion différent. Pour la croissance des CNFs sur le nickel, bien que les résultats de Baker et al. mettent l'accent sur le processus de diffusion interne, avec une bonne corrélation entre l'énergie d'activation de croissance des CNFs et l'énergie d'activation de la diffusion du carbone dans les cristallites de nickel, des résultats récents basés sur des calculs DFT suggèrent que le transport des atomes de carbone est à la fois dépendant d'une diffusion de surface et d'une diffusion subsurfacique (la diffusion à l'intérieur d'un mono crystal de Ni étant limitée par une très haute barrière de diffusion) [146,147]. D'autres résultats récents basés sur des calculs DFT ainsi que des observations en microscopie électronique à transmission de haute résolution (HRMET) *in situ* de la croissance des CNFs à partir du méthane sur des particules monocristallines de Ni fournissent une interprétation

cohérente suggérant l'implication de la surface du Ni dans le mécanisme de croissance des couches de graphène [148].

En ce qui concerne le processus de diffusion du carbone, la formation de clusters de carbone par précipitation du carbone à la surface des particules métalliques est une étape cruciale, de plus la stabilité de ces clusters est étroitement liée à leur taille. Les clusters présentant un rayon inférieur au rayon critique (r_{rc}) sont instables et se dissolvent rapidement dans la majeure partie de la particule métallique, alors que les clusters dont le rayon est supérieur à r_{rc} peuvent continuer à croître permettant ainsi au rayon (diamètre) des nanotubes de carbone et des CNFs de devenir plus grand que ceux présentant un rayon inférieur au rayon critique. Ces clusters peuvent être considérés comme des particules sphériques composées d'un fragment de plan de graphène lié chimiquement aux atomes de carbone à la surface du métal, le cluster étant en contact avec la surface métallique pas ses pourtours [75–77]. Des observations *in situ* ont montré que la stabilisation des clusters et la croissance des CNTs impliquaient la dynamique de déformation/remodelage (réorganisation) de la particule de catalyseur de nickel, cette particule étant finalement arrachée du support [77]. Un schéma bidimensionnel (Figure I.16) représente le noyau de carbone à la surface de la particule de catalyseur, notons que le noyau des cristallites de Ni ne bouge pas tout au long de la formation des clusters de carbone. La moitié du fragment de graphène est lié au métal sursaturé par les forces de Van der Waals [78], des pentagones de carbone pouvant exister sur les bords du noyau afin de stabiliser sa surface déformée [78]. Cette étape doit être à l'origine de la formation des courbures de carbone sp^2 . Des calculs théoriques ont montré que le réseau de graphite interagit plus fortement avec les atomes de cobalt qu'avec les atomes de

fer, et cette différence peut refléter la capacité du cobalt d'agir comme catalyseur dans le processus de formation des SWCNTs [79].

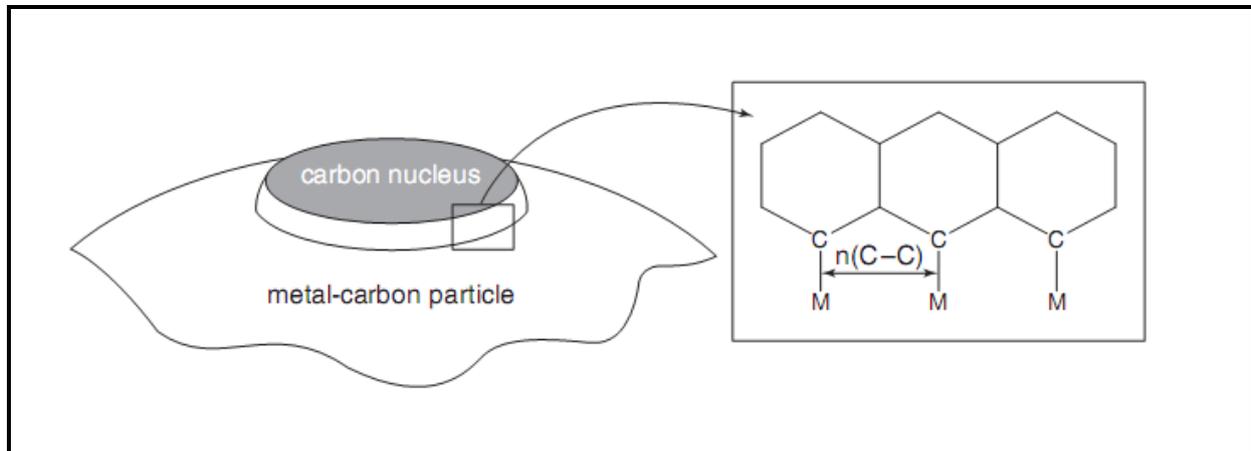


Figure I.16 : Schéma bidimensionnel représentant le noyau de carbone à la surface de catalyseur métallique.

La réaction se produit par polymérisation des unités C_2 , conduisant à la formation de couches de graphène par polymérisation des espèces C_n avec $n \geq 2$. Un apport régulier et constant de carbone élémentaire est nécessaire pour permettre la croissance des clusters de carbone [149], on suppose que cette étape de nucléation du carbone détermine la morphologie du dépôt de carbone à la surface du métal [150]. Une analyse thermodynamique de la nucléation du carbone ne tenant pas compte de la présence du support a montré que la température de réaction, le degré de sursaturation du métal en carbone et l'adhésion du métal à la surface du graphite exercent tous un effet remarquable sur le rayon critique r_{rc} . L'effet de la taille critique du noyau sur la morphologie du dépôt de graphite a déjà été discuté [150] et c'est à partir de cela qu'ont été proposées les différentes étapes de la formation du noyau et de la croissance :

- ❖ Lorsque la taille critique du noyau est grande, $r_{rc} > 10$ à 20 nm, la couche de carbone encapsulerait les particules de métal ce qui conduirait à la formation de CNF caractérisés par un contact important entre les particules de métal et les plans de graphène (croissance « épitaxiale » en arrêtes de poisson ou en CNF-H « chapeau chinois »).
- ❖ La formation de petits clusters, dont $0,35 < r_{rc} < 1,5$ nm, serait elle favorable à la croissance des SWCNTs.
- ❖ Lorsque la taille critique du noyau est intermédiaire, la formation de tubes concentriques (MWCNTs) est typique. Le diamètre intérieur des nanotubes ne peut pas être inférieur à la taille critique du noyau de carbone, tandis que le diamètre externe en général correspond au diamètre des particules du catalyseur.

Un autre modèle thermodynamique, qui ne tient pas compte de la présence du support, a été développé pour décrire la croissance des CNTs à partir d'une particule métallique sous forme d'une goutte fondue et sursaturée en carbone, et les calculs ainsi réalisés permettent la construction d'un diagramme de phase montrant que le type de CNT dépend de la sursaturation en carbone fondu dans la particule métallique ainsi que du rayon des gouttelettes [151]. Les SWCNTs se produisent à des sursaturations élevées, à de faibles sursaturations il y a encapsulation de la particule de catalyseur, les MWCNTs se formant dans les régions intermédiaires. La température également est un paramètre sensible pour déterminer la taille du noyau, et un modèle a été proposé pour expliquer la morphologie des filaments du carbone ainsi produits [152]. A des températures plus basses la nucléation du carbone est lente et les atomes de carbone précipitent sur l'ensemble de l'interface métal-support conduisant à la formation de CNF, alors qu'à des températures plus élevées, la

nucléation commence en phase gazeuse et les CNTs sont produits avant le recouvrement de l'ensemble métal-support par les atomes de carbone.

Effectivement, la présence du support en stabilisant les particules de catalyseur peut avoir une influence directe sur le mécanisme réactionnel. Ainsi, si l'interaction métal-support est plus faible que l'interaction métal-carbone, alors la particule de métal ou une partie de celle-ci, si elle est à l'état liquide, se décolle, du support et se localise à l'extrémité des CNTs (croissance par la tête dite « tip growth »). Dans le cas contraire la particule reste accrochée au support (croissance par la base dite « base growth ») [153]. Dans la pratique, il est difficile de déterminer exactement quel type de croissance a lieu car certaines particules que l'on retrouve dans les tubes peuvent provenir d'une partie de la particule liquide qui s'est détachée et qui est remontée dans le nanotube par capillarité. De manière générale, les nanofibres de carbone poussent à partir de particules situées à leur extrémité dans le cas des catalyseurs supportés, ou par mode bi- ou multi-directionnel à partir des faces de la particule pour les catalyseurs non supportés [131]. Généralement, il est également admis que la composition du catalyseur et l'interaction métal-support sont des facteurs clés qui contrôlent la formation de la structure désirée des CNFs (disposition des couches de graphène par rapport à l'axe de croissance). Pour les CNTs, la croissance par la base ou par l'extrémité peut se produire. Dans des conditions idéales, les MWCNTs contiennent des feuillets de graphène parallèles à l'axe du tube (croissance droite). Dans la pratique, la présence de défauts (pentagones ou heptagones) fait plier les nanotubes au cours de la croissance et dans le cas extrême on parle de croissance hélicoïdale. Une extrusion non uniforme de carbone pourrait fournir une explication à ces structures particulières [154]. Un autre point de digression par rapport à la croissance idéale résulte des variations cycliques de sursaturation en carbone aux

alentours de la valeur de formation du rayon critique du noyau, ce qui provoque la présence de couches de graphène en forme de compartiments perpendiculaires aux parois des tubes [155]. Dans la pratique les observations au MET *in situ* des CNTs de type «bamboo» à partir de nanoparticules de Ni ont montré que (1) la forme de la particule change constamment, cependant elle reste métallique et cristalline durant tout le processus de croissance, et (2) les plans de graphène du nanotube nucléent sur les défauts de l'interface Ni-graphite ou point où le graphène touche la particule métallique [156]. La figure I.17 montre une représentation schématique de l'ensemble des étapes de croissance des CNTs et des CNFs.

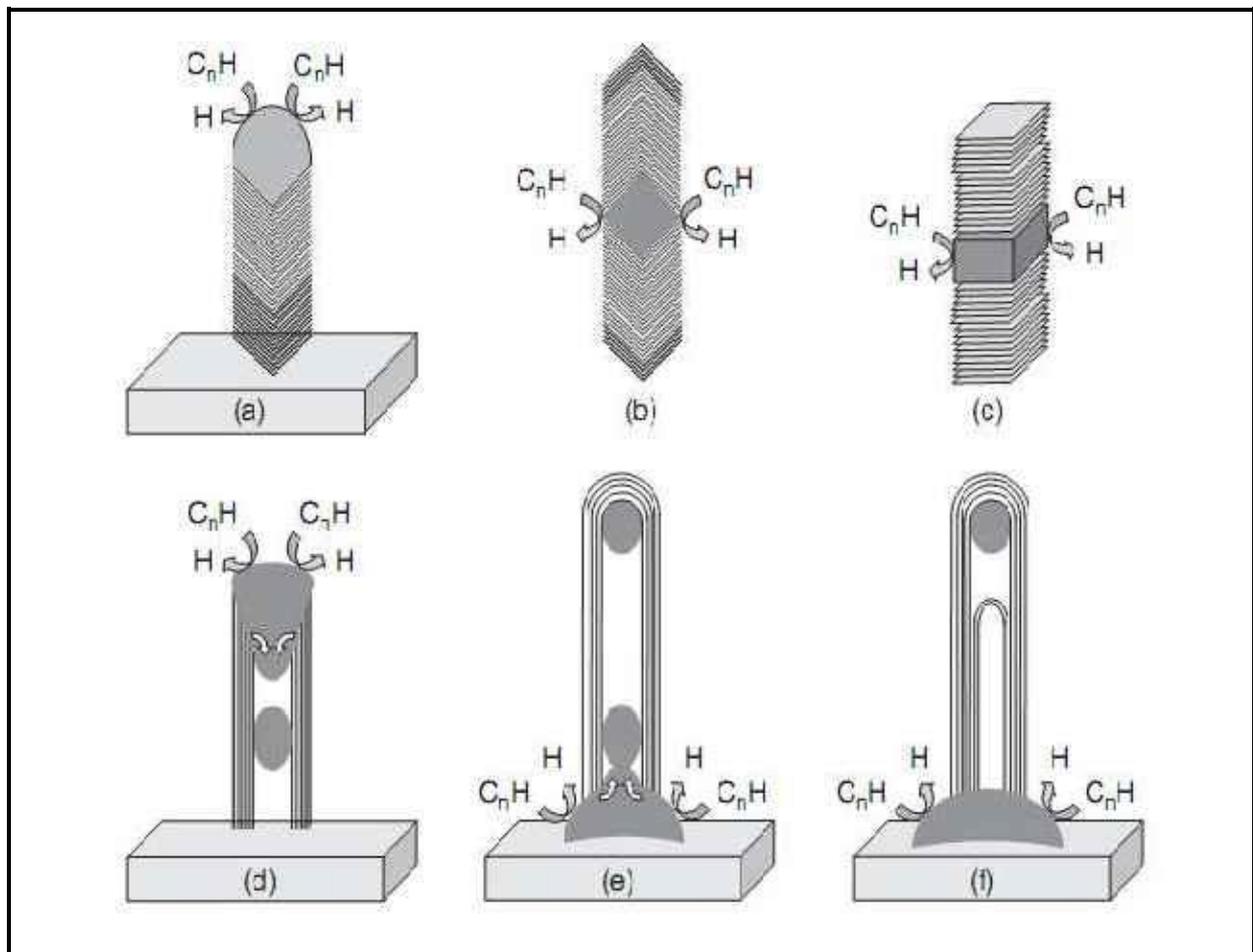


Figure I.17 Représentation schématique du mécanisme de croissance de CNT et CNF :

(a) croissance par l'extrémité de CNF-H (arrêts de poisson); (b) croissance bidimensionnelle de CNF-H; (c) croissance bidimensionnelle de CNF-P; (d) croissance par l'extrémité de MWCNT; (e) croissance par la base de MWCNTs ; (f) formation et croissance par la base des compartiments dans MWCNT « type bambou ».

Il est généralement admis que la taille de la particule de catalyseur est le paramètre le plus important puisque plusieurs études présentent une corrélation entre la taille des nanoparticules de catalyseur et le diamètre des SWCNTs. Le diamètre optimal varie de 1 à 5 nm et des fortes températures sont nécessaires à la croissance des SWCNTs par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD), généralement entre 800 et 900 °C. À ces températures, les particules de catalyseur sont probablement à l'état liquide. En outre, des précurseurs à haute teneur en carbone et de faibles pressions partielles en H₂ sont des conditions optimales et sélectives à la croissance des SWCNTs [157]. Une réaction de courte durée est également souhaitable pour limiter la diffusion de la source de carbone dans les matériaux composites catalyseur-SWCNTs. En effet, pour cette réaction il a été proposé qu'aux températures élevées requises, la diffusion du carbone dans les pores des grains de catalyseur serait si importante que seules les nanoparticules les plus accessibles, donc celles de surface, seraient actives dans la réaction [117]. Des études théoriques et expérimentales récentes ont suggéré que la croissance des SWCNTs dépend fortement de l'origine des nanoparticules métalliques [158,159], et Little [149] propose un mécanisme de croissance des nanotubes très détaillé en 12 étapes, basé sur des effets non classiques. Ce mécanisme prend en compte les phénomènes de transfert de masse et d'énergie. Les six premières étapes sont rapides, impliquant des phénomènes de transfert d'énergie, et les six étapes suivantes sont lentes et impliquent des phénomènes de transfert de masse. Toutes

ces étapes sont réversibles et cycliques et se composent (1) de la vaporisation du carbone à partir d'un précurseur carboné; (2) de l'expansion des atomes de carbone à partir de sites de vaporisation dans la solution réactive carbone-métal; (3) de l'hybridation des atomes de carbone présents dans la solution; (4) du confinement du carbone dans la solution réactive pour éviter tout empoisonnement du catalyseur; (5) du refroidissement de la solution réactive (6) d'un répit énergétique de la solution réactive; (7) de la formation de clusters de carbone; (8) de la croissance des clusters de carbone; (9) de la nucléation des CNTs; (10) de la croissance des CNTs; (11) de la formation et de la reconstruction des nanoparticules métalliques, et finalement (12) de la fin de la croissance des CNTs.

La dernière étape de la croissance des filaments de carbone est mal connue et moins étudiée. La raison de la désactivation du catalyseur serait la reconstruction de la surface de la particule métallique, sur laquelle se produit la décomposition des précurseurs au cours du processus de dépôt de carbone [141] ce qui provoquerait l'encapsulation des particules. Une autre possibilité pourrait être due à la perte de particules actives au cours du dépôt catalytique de carbone, en raison (1) soit de la désintégration (fragmentation) des particules, (2) soit de l'encapsulation des particules à l'intérieur des tubes par un phénomène de capillarité, (3) soit de la formation de complexes volatils quand le monoxyde de carbone est utilisé comme précurseur [160], et enfin (4) de la sublimation du métal dans le cas des petites particules à des températures élevées.

I-6- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différentes formes allotropiques du carbone et quelques propriétés remarquables des CNTs et des CNFs. Les nanotubes et les nanofibres de carbone sont considérés comme appartenant à une forme allotropique du carbone différente du diamant et du graphite. Lorsque nous avons décrit la structure des CNTs et des CNFs nous sommes partis du graphène parce que les CNTs peuvent être considérés comme des cylindres concentriques de graphène.

La production industrielle à grande échelle de nanotubes et de nanofibres de carbone est en cours de progression : Arkema en France, Nanocyl en Belgique, Bayer en Allemagne, et CoMocat HIPCO aux Etats-Unis en sont des exemples. Les méthodes de synthèses sont de plus en plus contrôlées, cependant il est encore difficile de maintenir l'homogénéité des matériaux produits (pureté, structure, diamètre, nombre de paroi, etc.). Ceci ne pourra être réalisé qu'après une bonne compréhension du mécanisme de croissance des CNTs et des CNFs. Actuellement, le choix d'un système catalytique actif et sélectif reste le facteur limitatif financier du procédé de synthèse.

I-7- Références bibliographiques

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162.
- [2] T. V. Hughes, C. R. Chambers, US Patent N°. 405, 480, 1889.
- [3] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [4] <http://magma.nationalgeographic.com>
- [5] <http://ist-socrates.berkeley.edu/~eps2/wisc/Lect6.html>
- [6] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Diamant>
- [7] H. Liander, *ASEA Journal*, 28 (1955) 97.
- [8] C. Benndorf, P. Joeris, R. Kroger, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1195.
- [9] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* 347 (1990) 354.
- [10] W. E. Billups, M. A. Ciufolini, *Buckminsterfullerenes*, VCH Press (1993).
- [11] F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani, A. Koch, *Science* 252 (1991) 548.
- [12] <http://www.cancarb.com/thermax1.html>.
- [13] L. Radovic, Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, in *Carbon Materials for Catalysis*, P. Serp, & J.L. Figueiredo (eds), J. Wiley & Sons, Hoboken (NJ) 2009, p 6.
- [14] <http://www.lecarbone.com/>
- [15] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/
- [16] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *Science* 312 (2006) 1191.

- [17] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666.
- [18] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183.
- [19] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19912.
- [20] M. Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, *Nano Lett.* 7 (2007) 1643.
- [21] P. R. Somani, S. P. Somani, M. Umeno, *Chem. Phys. Lett.* 430 (2006) 56.
- [22] A. N. Obraztsov, E. A. Obraztsova, A. V. Tyurnina, A. A. Zolotukhin, *Carbon* 45 (2007) 2017.
- [23] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* 324 (2009) 1312.
- [24] A. Reina, S. Thiele, X. Jia, S. Bhaviripudi, M. S. Dresselhaus, J. A. Schaefer, J. Kong, *Nano Res.* 2 (2009) 509.
- [25] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.* 9 (2009) 30.
- [26] S. Park, R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 217.
- [27] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* 45 (2007) 1558.
- [28] V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang, R. B. Kaner, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 25.
- [29] <http://www.mssmat.ecp.fr/Les-differentes-structures>,1081.
- [30] R. Anton, *Carbon* 47 (2009) 858.
- [31] G. Radhakrishnan, P. M. Adams, L. S. Bernstein, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7651.

- [32] S. Hu, P. Bai, F. Tian, S. Cao, J. Sun, Carbon 47 (2009) 876.
- [33] N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou, G. A. J. Amaratunga, Nature 414 (2001) 506.
- [34] N. Zhao, Q. Cui, C. He, C. Shi, J. Li, H. Li, X. Du, Mater. Sci. Eng., A 460-461 (2007) 255.
- [35] C. He, N. Zhao, C. Shi, X. Du, J. Li, Mater. Chem. Phys. 97 (2006) 109.
- [36] T. Oku, I. Narita, A. Nishiwaki, Diamond Relat. Mater. 13 (2004) 1337.
- [37] <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=8166>
- [38] S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi, Chem. Phys. Lett., 309 (1999) 165.
- [39] H. Wang, M Chhowalla, N Sano, S Jia, G A J Amaratunga, Nanotechnology 15 (2004) 546.
- [40] F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, M. Yudasaka, S. Iijima, Appl.Surf.Sci. 197–198 (2002) 650.
- [41] T. Azami, D. Kasuya, R. Yuge, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Yoshitake, Y. Kubo, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 1330.
- [42] J. Xu, M. Yudasaka, S. Kouraba, M. Sekido, Y. Yamamoto, S. Iijima, Chem. Phys. Lett. 461 (2008) 189.
- [43] X. Liu, H. Li, F. Wang, S. Zhu, Y. Wang, G. Xu, Biosens. Bioelectron.. 25 (2010) 2194.
- [44] T. Yoshitake,, Y. Shimakawa, S. Kuroshima, H. Kimura, T. Ichihashi, Y. Kubo, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, S. Iijima, Physica B 323 (2002) 124.
- [45] N. Sano, S. Ukita, Mater. Chem. Phys. 99 (2006) 447.
- [46] K. Murata, K. Kaneko, H. Kanoh, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, S. Iijima, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 11132.

- [47] E. Bekyarova, K. Murata, M. Yudasaka, D. Kasuya, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 4682.
- [48] N. Sano, F. Ohtsuki, *J. Electrostat.* 65 (2007) 263.
- [49] N. Sano, M. Kinugasa, F. Ohtsuki, J. Suehiro, *Adv. Powder Tech.* 18 (2007) 455.
- [50] T. V. Hughes, C. R. Chambers, US Patent N°. 405, 480, 1889.
- [51] M. S. Kim, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *J. Catal.* 134 (1992) 253.
- [52] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal., A.*, 253 (2003) 337.
- [53] M. Hillert, N. Lange, *Zeitschr. Kristall.* 111 (1958) 24.
- [54] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603.
- [55] H. Zhu, B. Jiang, C. Xu, D. Wu, *Chem. Commun.* (2002) 1858.
- [56] C. A. Bessel, K. Laubernds, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem.* 105 (2001) 1115.
- [57] Ph. Lambin, A. Fonseca, J. P. Vigneron, J. B. Nagy, A. A. Lucas, *Chem. Phys. Lett.* 245 (1995) 85.
- [58] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 2089.
- [59] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 2511.
- [60] M. B. Nardelli, J. L. Fattebert, D. Orlikowski, C. Roland, Q. Zhao, J. Bernholc, *Carbon* 38 (2000) 1703.
- [61] J. H. Bitter, in D. Y. Murzin, Ed., *Nanocatalysis*, Research Signpost, Kerala, India 2006, p 99.
- [62] R. Pagani, *C&EN.* 1 (1999) 31.
- [63] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 14013.
- [64] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature* 381 (1996) 678.

- [65] M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Keley, R. S. Ruoff, *Science* 287 (2000) 637.
- [66] H. Zhang, T. Liu, T. Sreekumar, S. Kumar, V. Moore, R. Hauge, R. E. Smalley, *Nano Lett.* 3 (2003) 285.
- [67] J. N. Coleman, M. Cadek, R. Blake, K. P. Ryan, V. Nicolosi, A. Fonseca, J. B. Nagy, C. Belton, W. J. Blau, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 791.
- [68] E. T. Thostenson, Z. Ren, T. W. Chow, *Compos. Sci. Technol.* 61 (2001) 1899.
- [69] M. Cadek, J. N. Coleman, K. P. Ryan, V. Nicolosi, G. Bister, A. Fonseca, J. B. Nagy, K. Szostak, F. Beguin, W. J. Blau, *Nano Lett.* 4 (2004) 353.
- [70] M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Heidecke, W. J. Blau, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 2503.
- [71] Wong, S. S.; Harper, J. D.; Lansbury, P. T.; Lieber, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 603.
- [72] J. H. Hafner, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9750.
- [73] J. H. Hafner, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Nature* 398 (1999) 761.
- [74] J. E. Fischer, A. T. Johnson, C. Opin, *Solid State Mater. Sci.* 4 (1999) 28.
- [75] J. P. Issi, J. C. Charlier, in K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui, Ed., *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*, Elsevier, Amsterdam, 1999, p. 107.
- [76] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 2204.
- [77] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. D. Vries, J. Gorman, *Nature*, 363 (1993) 605.
- [78] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 631.
- [79] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1579.
- [80] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 6234.

- [81] T. White, T. N. Todorov, *Nature*, 393 (1998) 240.
- [82] M. Ouyang, J. L. Huang, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.*, 35 (2002) 1018.
- [83] P. C. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris, *Science* 292 (2001) 706.
- [84] A. L. Louarn, F. Kapche, J. M. Bethoux, H. Happy, G. Dambrine, V. Derycke, P. Chenevier, N. Iazard, M. F. Goffman, J. P. Bourgoin, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 233108.
- [85] Hyperion Catalysis international, www.fibrils.com.
- [86] P. Glatowski, U. S. Patent 6 265 466, 2001
- [87] M. Monthieux, P. Serp, E. Flahaut, C. Laurent, A. Peigney, M. Razafinimanana, W. Bacsa, J. M. Broto, in B. Bhushan, Ed., *Springer Handbook of Nanotechnology*, 2nd rev. extend. Ed., Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 2007, pp. 43–112.
- [88] Q. H. Yang, P. X. Hou, S. Bai, M. Z. Wang, H. M. Cheng, *Chem. Phys. Lett.* 345 (2001) 18.
- [89] S. Inoue, N. Ichikuni, T. Suzuki, T. Uematsu, K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 4689.
- [90] M. Eswaramoorthy, R. Sen, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 304 (1999) 207.
- [91] E. Raymundo-Piñero, P. Azaïs, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, F. Béguin, *Carbon* 43 (2005) 786.
- [92] E. Raymundo-Piñero, T. Cacciaguerra, P. Simon, F. Béguin, *Chem. Phys. Lett.* 412 (2005) 184.
- [93] N. M. Rodriguez, *J. Mater. Sci.* 8 (1993) 3233.
- [94] Z. Chen, W. Thiel, A. Hirsch, *ChemPhysChem* 1 (2003) 93.
- [95] J. M. Moon, K. H. An, Y. H. Lee, Y. S. Park, D. J. Bae, G. S. Park, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 5677.

- [96] Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus
Chem. Phys. Lett., 398 (2004) 87.
- [97] C. Park, R. T. K. Baker, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 2453.
- [98] J. Hone, M. Whitney, A. Zettl, Synth. Met., 103 (1999) 2498.
- [99] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl, Phys. Rev. B.59 (1999) R2514.
- [100] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen. Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 215502.
- [101] S. Berber, Y. K. Kwon, D. Tomanek, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 4613.
- [102] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, E.C. Dickey, Carbon 39 (2001) 1681.
- [103] A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy, F. Béguin, Carbon 35 (1997) 723.
- [104] M. Sevilla, A. B. Fuertes, Carbon 44 (2006) 468.
- [105] W. Huang, Y. Wang , G. Luo, F. Wei, Carbon 41 (2003) 2585.
- [106] J. Chen, J. Y. Shan, T. Tsukada, F. Munekane, A. Kuno, M. Matsuo, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, Carbon 45 (2007) 274.
- [107] D. Bom, R. Andrews, D. Jacques, J. Anthony, B. Chen, M. S. Meier, J. P. Selegue, Nano Lett. 2 (2002) 615.
- [108] H. P. Boehm, Carbon 35 (1997) 581.
- [109] M. Monthieux, V. L. Kuznetsov, Carbon 44 (2006) 1621.
- [110] T. V. Hughes, C. R. Chambers, U.S. patent 405,480, 1889.
- [111] P. Schützenberger, L. Schützenberger, C. R. Acad. Sci. Paris 111 (1890) 774.
- [112] C. Pelabon, H. Pelabon, C. R. Acad. Sci. Paris 137 (1903) 706.
- [113] A. Oberlin, M. Endo, J. Cryst. Growth 32 (1976) 335.
- [114] P. G. Wiles, J. Abrahamson, Carbon 16 (1978) 341.
- [115] C. H. Bartholomew, Catal. Rev. Sci. Eng. 16 (1982) 67.
- [116] A. C. Dupuis, Prog. Mater. Sci. 50 (2005) 929.
- [117] E. Lamouroux, P. Serp, P. Kalck, Catal. Rev. Sci. Eng. 49 (2007) 341.

- [118] R. J. Farrauto, C. H. Bartholomew, in *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Chapman and Hall, **1997**.
- [119] J. L. Figueiredo, in *Progress in Catalyst Deactivation*, NATO Advanced Study Institute Series E, No. 54, M. Nijhoff, Boston, **1982**.
- [120] G. F. Froment, *Rev. Chem. Eng.* 6 (**1990**) 293.
- [121] L. S. Lobo, D. L. Trimm, J. L. Figueiredo, in J.W. Hightower, Ed., *Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis Miami Beach, FL, 1972*, Vol. 2, North-Holland, Amsterdam, **1973**, p. 1125.
- [122] R. T. K. Baker, M. A. Barber, R. J. Waite, P. S. Harris, F. S. Feates, *J. Catal.* 26 (**1972**) 51.
- [123] D. L. Trimm, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 16 (**1977**) 155.
- [124] R. T. K. Baker, P. S. Harris, in *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, New York, **1978**.
- [125] R. Philippe, A. Morançais, M. Corrias, B. Causat, Y. Kihn, P. Kalck, D. Plee, P. Gaillard, D. Bernard, P. Serp, *Chem. Vapor Depos.* 13 (**2007**) 447.
- [126] K. Liu, K. Jiang, C. Feng, Z. Chen, S. Fan, *Carbon* 43 (**2005**) 2850.
- [127] K. E. Kim, K. J. Kim, W. S. Jung, S. Y. Bae, J. Park, J. Choi, *Chem. Phys. Lett.* 401 (**2005**) 459.
- [128] M. S. Hoogegenraad, Ph.D. dissertation, Utrecht University, The Netherlands, **1995**.
- [129] I. Alstrup, *J. Catal.* 109 (**1988**) 241.
- [130] J. R. Nielsen, D. L. Trimm, *J. Catal.* 48 (**1977**) 155.
- [131] K. P. de Jong, J. W. Geus, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 42 (**2000**) 481.
- [132] R. T. Yang, J. P. Chen, *J. Catal.* 115 (**1989**) 52.
- [133] H. J. Grabke, *Mater. Corros.* 49 (**1998**) 303.

- [134] P. Szakalos, *Mater. Corros.* 54 (2003) 752.
- [135] Z. Zeng, K. Natesan, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3794.
- [136] C. Prados, P. Crespo, J. M. Gonzalez, A. Hernando, J. F. Marco, R. Gancedo N. Grobert, M. Terrones, H. W. Kroto, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 113405.
- [137] H. Kim, W. Sigmund, *Carbon* 43 (2005) 1743.
- [138] H. Kim, W. Sigmund, *J. Cryst. Growth* 276 (2005) 594.
- [139] R. T. K. Baker, J. R. Alonzo, J. A. Dumesic, D. J. C. Yates, *J. Catal.* 77 (1982) 74.
- [140] N. M. Rodriguez, M. S. Kim, R. T. K. Baker, *J. Catal.* 140 (1993) 16.
- [141] V. V. Chesnokov, R. A. Buyanov, *Russ. Chem. Rev.* 69 (2000) 623.
- [142] A. R. Harutyunyan, T. Tokune, E. Mora, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 153113.
- [143] C. P. Deck, K. Vecchio, *Carbon* 44 (2006) 267.
- [144] M. J. Height, J. B. Howard, J. W. Tester, J. B. Vander Sande, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12337.
- [145] A. Moisala, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) S3011.
- [146] F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, S. Helveg, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 115419.
- [147] Y. A. Zhu, Y. C. Dai, D. Chen, W. K. Yuan, *Surf. Sci.* 601 (2007) 1319.
- [148] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup Nielsen, F. Abid-Pedersen, J. K. Nørskov, *Nature* 427 (2004) 426.
- [149] R. B. Little, *J. Clust. Sci.* 14 (2003) 135.
- [150] S. Hofmann, R. Sharma, C. Ducati, G. Du, C. Mattevi, C. Cepek, M. Cantoro, S. Pisana, A. Parvez, F. C. Sodi, A. C. Ferrari, R. D. Borkowski, S. Lizzit, L. Petaccia, A. Goldoni, J. Robertson, *Nano Lett.* 7 (2007) 602.

- [151] N. I. Alekseev, Tech. Phys. 49 (**2004**) 1166.
- [152] J. W. Snoeck, G. F. Froment, M. Fowles, J. Catal. 169 (**1997**) 240.
- [153] R. S. Wagner, dans P. Levit (Ed.). VLS mechanisms of crystal growth. Wiley, New York, **1970**.
- [154] S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, J. B. Nagy, Science 265 (**1994**) 635.
- [155] V. L. Kuznetsov, in S. Guceri, Ed., Nanoengineered Nanofibrous Materials: Proceedings of the Nato ASI on Nanoengineered and Nanofibrous Materials, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, **2004**, p. 19.
- [156] M. Lin, J. P.Y. Tan, C. Boothroyd, K. P. Loh, E. S. Tok, Y. L. Foo, Nano Lett. 7 (**2007**) 2234.
- [157] K. B. K. Teo, C. Singh, M. Chhowalla, W. I. Milne, in H.S. Nalwa, Ed., Encyclopedia of Nanotechnology, Vol. 1, American Scientific Publishers, Valencia, CA, **2003**, p. 665.
- [158] J. Y. Raty, F. Gygi, G. Galli, Phys. Rev. Lett. 95 (**2005**) 096103.
- [159] T. Iwasaki, G. Zhong, T. Aikawa, T. Yoshida, H. Kawarada, J. Phys. Chem. B 109 (**2005**) 19556.
- [160] S. H. Lee, E. Ruckenstein, J. Catal. 107 (**1998**) 23.

II) Synthèse et caractérisation des systèmes catalytiques M/HAP (M = Fe, Ni, Co) et MM'/HAP (Fe-Ni, Fe-Co, Co-Ni) et leur mise en œuvre pour la synthèse de nanostructures carbonées.

II-1- Introduction

Depuis la découverte des fullerènes en 1985 [1] et l'identification des nanotubes de carbone mono et multi-feuillets [2,3], ces matériaux ont suscité un très grand intérêt dans la communauté scientifique et une recherche interdisciplinaire très intense est menée au niveau mondial du fait de leurs nombreux et très prometteurs domaines d'applications tels que : l'électronique [4,5], le stockage de l'énergie [6-9], les matériaux composites [10-14] et la catalyse [15-24]. Récemment le secteur biomédical s'y est intéressé pour des applications en vectorisation de médicaments (drug delivery) [25]. Cependant la production des CNTs à grande échelle reste toujours un défi pour la communauté scientifique et les industriels. De nombreuses méthodes sont utilisées : l'ablation laser [26], la décharge d'arc électrique [2,27] et le dépôt catalytique en phase vapeur (CVD) [28,29]. Il est généralement reconnu que l'utilisation de la fluidisation [30-34] dans la synthèse des nanotubes de carbone (synthèse par CVD en lit fluidisé) peut améliorer considérablement le rendement de production des CNTs, et permet de réduire la présence de défauts dans la structure des matériaux produits et donc d'augmenter la pureté des matériaux et de diminuer le coût global de production [35,36].

La nature de la phase active et le support jouent un rôle important dans le processus de synthèse des CNTs. De nombreux supports ont été utilisés, tels que : l'alumine [30,37-40], la silice [41,42], la magnésie [43], les zéolites [44], le verre [45,46], le quartz [47], le carbonate de calcium [48], le noir de carbone [49], les fibres de carbone [44,50], les nanotubes de carbone [51], ainsi que d'autres oxydes tels que CeO_2 , SnO_2 [52,53] et plus récemment l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ - HAP) [54].

La synthèse des nanotubes de carbone nécessite toujours la présence d'une particule catalytique de type métal de transition (Fe, Co, Ni ...) ou leurs alliages sous forme de particules nanométriques ou d'agrégats. Cette exigence est satisfaite dans le cas de catalyseurs à base d'hydroxapatite imprégnée par des métaux de transition : ainsi la préparation de composites matrices catalytique-CNTs par catalyse est actuellement la voie la plus viable. Cette méthode de synthèse est attrayante car elle utilise des hydrocarbures dont la valorisation fait actuellement l'objet d'importantes recherches. Avant de pouvoir utiliser les nanotubes de carbone, il est nécessaire de les purifier, quelle que soit la méthode de synthèse employée. En effet les nanomatériaux produits contiennent toujours des particules métalliques, voir du carbone amorphe. Une des méthodes de purification couramment utilisée est un traitement acide [55], soit à l'acide nitrique (HNO_3) [56], à l'acide sulfurique (H_2SO_4) [57], ou à l'acide fluorhydrique (HF) - suivi d'une oxydation sous air à 500 °C [58] ; soit avec un mélange d'acides [59,60]. Certains auteurs utilisent aussi des traitements basiques - KOH ou NaOH [60,61] pour dissoudre la silice ou bien des traitements thermiques [62]. Certains de ces traitements ont aussi pour effet d'ouvrir des nanotubes et d'introduire des défauts dans leur structure sous forme de groupes chimiques comme des groupes carboxyliques, phénols, lactones, etc. (voir chapitre III).

Le choix des apatites comme support du catalyseur pour cette réaction est justifié par plusieurs raisons : a) leur facilité de synthèse ; b) leurs propriétés acido-basiques modulables à volonté par optimisation de leur composition ; c) leur capacité à échanger aisément un cation de leur structure avec des métaux de transition tels que le Fe, le Ni, et le Co ; d) leurs nombreuses applications en catalyse ; et e) leur

possibilité d'être éliminer facilement du composite CNT-catalyseur par un simple lavage à l'acide chloridrique dilué.

Nous commencerons par décrire l'hydroxyapatite comme support utilisé dans ce travail pour la synthèse de nanotubes de carbone multi-feuillets et de nanofibres de carbone (CNFs-H).

Les apatites constituent une famille de minéraux définie par la formule chimique suivante $Me_{10}(XO_4)_6(Y)_2$ dans laquelle Me représente généralement un cation bivalent, XO_4 un groupement anionique trivalent et Y un anion monovalent. Le composé type est l'apatite phosphocalcique hydroxylée ou hydroxyapatite de calcium : $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HAP).

Parmi les composés phosphatés l'hydroxyapatite est la plus importante. Elle est de plus en plus étudiée et largement utilisée dans les domaines de la chimie, des matériaux et en catalyse [63-67]. Sa structure est stable et tolère de grands écarts à la stœchiométrie. Ainsi la chimie des phosphates est devenue une science à part entière, qui trouve des applications industrielles importantes [68].

La plus part des apatites cristallisent dans le système hexagonal et appartiennent au groupe spatial $P6_3/m$ [69-71]. J. C. Elliott a montré que l'hydroxyapatite peut aussi cristalliser dans le système monoclinique $P2_1/b$. L'apatite monoclinique n'a suscité que peu d'intérêt, sa transformation en structure hexagonale s'effectue à des températures comprises entre 200 et 210 °C [72,73].

L'hydroxyapatite admet de nombreuses substitutions. Le tableau II.1 présente de manière non exhaustive les ions ou groupements ioniques susceptibles d'être acceptés sur les sites Me, XO_4 et Y. La substitution des ions Ca^{2+} , PO_4^{3-} et OH^- par des ions de valences identiques peut être totale, alors que l'incorporation d'ions de

valences différentes est limitée et nécessite une compensation de charges afin de conserver l'électroneutralité de la structure.

Me^{2+}	XO_4^{3-}	Y^-
Ca^{2+}		
Sr^{2+}	PO_4^{3-}	OH^-
Pb^{2+}	CO_3F^{3-}	F^-
Mg^{2+}	AsO_4^{3-}	Cl^-
Ba^{2+}	VO_4^{3-}	I^-
Zn^{2+}	SiO_4^{4-}	Br^-
Fe^{2+}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
Na^+	HPO_4^{2-}	S_2^{2-}
Cu^{2+}	CO_3^{2-}	O^{2-}
Cd^{2+}	CrO_4^{2-}	H_2O
K^+	MnO_4^-	□
□
...		

Tableau II.1: Exemples de substitutions possibles dans la structure apatitique.

II-2- Préparation et caractérisation du support et des systèmes catalytiques

Les méthodes de préparation de l'hydroxyapatite sont nombreuses et variées allant des réactions à l'état solide aux méthodes sol – gel [74-79]. Parmi elles, nous

citerons la méthode par double décomposition, perfectionnée essentiellement par Trombe [80], et la méthode de neutralisation [81,82].

- * La méthode par double décomposition [80,83-87] consiste à ajouter de façon contrôlée une solution du sel de cation Me dans une solution du sel de l'anion XO_4^{3-} . Le précipité est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents) avec une maîtrise du rapport Me_1/Me_2 . Les cations sont introduits simultanément dans le réacteur avec le rapport Me_1/Me_2 désiré, cela permet d'éviter une ségrégation lors de la précipitation. Les principaux inconvénients de cette méthode viennent de sa mise en œuvre qui nécessite beaucoup de matériel et de sa lourdeur de synthèse.
- * La méthode par neutralisation consiste à neutraliser une solution de lait de chaux en y ajoutant une solution d'acide phosphorique. Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique avec peu de matériel [80,88].

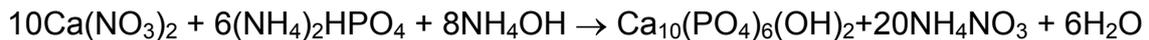
Nous allons présenter dans cette partie le protocole adopté pour la synthèse du support, la préparation par imprégnation des systèmes catalytiques mono et bimétalliques ainsi que leur caractérisation par les différentes techniques physico-chimiques utilisées dans ce travail.

II-2-1- Préparation du support (HAP)

L'élaboration de l'apatite utilisée comme support dans ce travail a été faite en utilisant la méthode de double décomposition. Cette méthode de synthèse permet de préparer une hydroxyapatite stœchiométrique par une précipitation lente en milieu

basique, entre une solution de nitrate de calcium et une solution d'hydrogénophosphate d'ammonium.

La composition des solutions est choisie à partir des coefficients stœchiométriques correspondant à l'équilibre de l'équation de la réaction : (rapport atomique Ca/P = 10/6).



Cette méthode consiste à ajouter goutte à goutte et à chaud une solution de nitrate de calcium (1M) à une solution de phosphate bi-ammoniacal (0,6M). Le mélange obtenu est maintenu sous agitation à 80 °C pendant 24 heures puis filtré et lavé à chaud avant d'être séché à 110 °C à l'étuve et calciné ensuite à 550 °C pendant 12h.

II-2-2- Préparation des systèmes catalytiques M/HAP (M= Fe, Ni ou Co)

La préparation des systèmes catalytiques monométalliques se fait par imprégnation par voie humide. L'imprégnation de l'hydroxyapatite avec le métal (M) est effectuée à température ambiante en introduisant le support dans une solution de nitrate de fer $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, de nickel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ou de cobalt $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Le mélange est chauffé jusqu'à évaporation totale. Le solide obtenu est séché à l'étuve à 110 °C puis calciné à 550 °C pendant 12h. Des échantillons avec différentes teneurs en M (1,25 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10 % en poids) ainsi ont été préparés. Ils seront désignés par M(x)/HAP où x indique le pourcentage en poids de la phase active.

II-2-3- Caractérisations physico-chimiques du support et des systèmes catalytiques

II-2-3-1- Isothermes d'adsorption de l'azote

Les isothermes d'adsorption d'azote à (-196 °C), ont été enregistrés pour la détermination des surfaces spécifiques et la caractérisation des textures poreuses du support HAP et des systèmes M/HAP (M = Fe, Co, Ni). Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [89], on distingue 6 types d'isothermes classés de I à VI. le changement d'une forme d'isotherme à une autre dépend des conditions opératoires telles que la nature de l'adsorbat, celle de l'adsorbant et des paramètres thermodynamiques. La figure II.1.a représente l'isotherme du support utilisé dans ce travail.

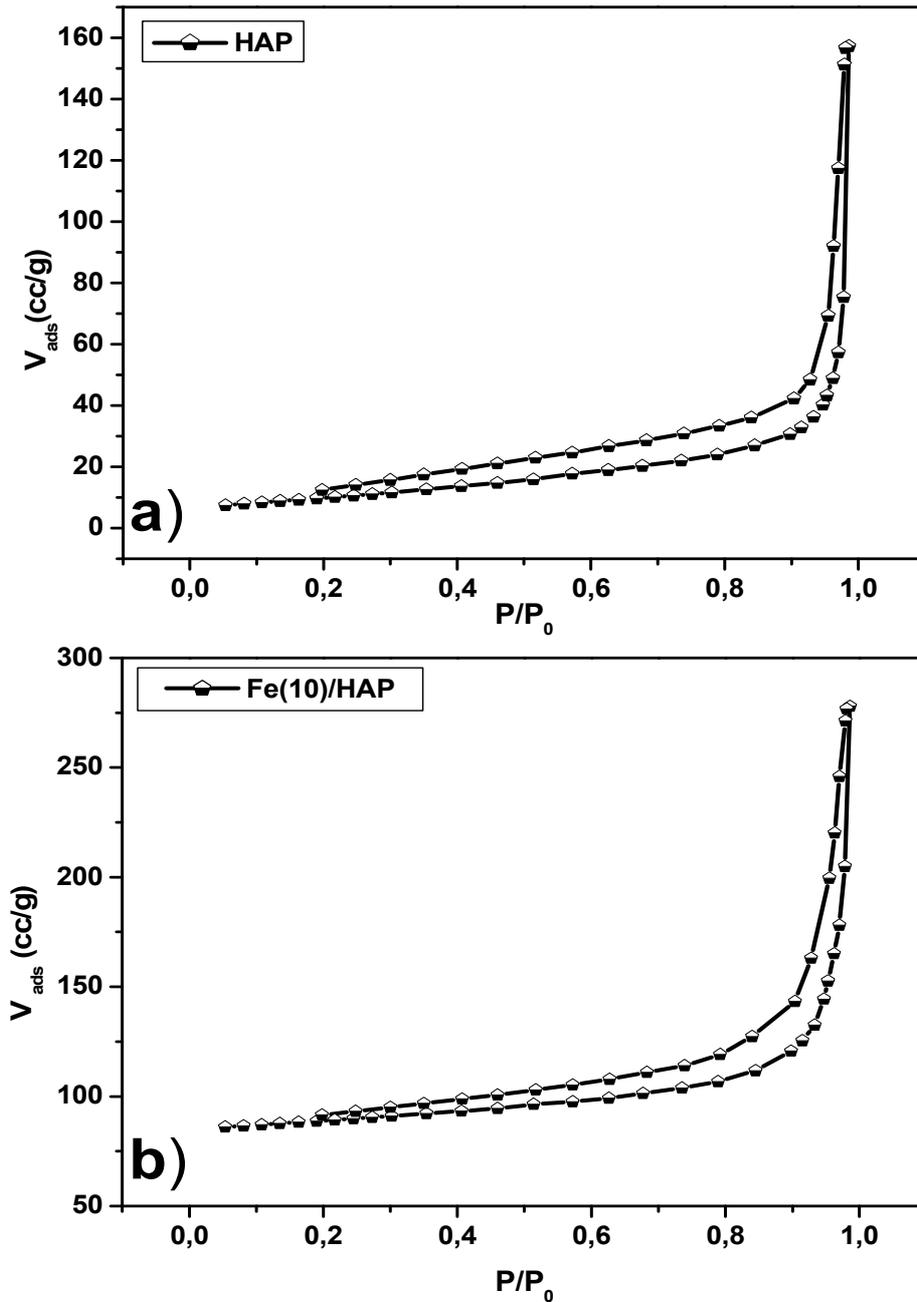


Figure II.1 : Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote : a) du support apatitique et b) du Fe(10)/HAP.

L'isotherme d'adsorption du support étudié est de type II (milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire). À une relative basse pression, le processus dominant est la formation d'une monocouche de molécules de l'adsorbant, alors qu'à haute pression, on assiste à une

condensation en multicouches. Pour un rapport ($P/P_0=0,98$), le volume d'azote adsorbé est de 157cc/g. Notons que les supports étudiés après l'ajout du métal (M = Fe, Co, Ni) gardent le même type d'isotherme d'adsorption, même en ajoutant des teneurs progressives jusqu'à 10% massique (Figure II.1.b). On remarque aussi que les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote présentent des cycles d'hystérésis du type H3 (condensation capillaire s'effectuant dans une texture rigide) [89].

II-2-3-2- Mesure des surfaces spécifiques et analyses chimiques

Les résultats des analyses chimiques et les valeurs des surfaces spécifiques et volume poreux des échantillons préparés sont présentés dans le tableau II.2. On remarque que les pourcentages massiques théoriques sont proches de ceux déterminés expérimentalement. La surface spécifique de l'hydroxyapatite est équivalente à 36 m²/g. Il est intéressant de noter que l'ajout de fer augmente la surface spécifique des systèmes catalytiques de 36 à 40 m²/g, contrairement à l'ajout de nickel ou de cobalt, qui dans ces deux cas contribue à une diminution de la surface spécifique de 34 à 32 m²/g respectivement. Notons que l'ajout de métal ; que ce soit du fer, du nickel ou du cobalt, ne modifie que très légèrement la surface spécifique des systèmes catalytiques préparés.

Echantillons	Ca(%)	P(%)	M(%)	S _{BET} (m ² /g)	Rayon des pores* (Å)	Volume des pores* (cc/g)
HAP	40,86	21,03	–	36	17,391	0,233
Fe(1,25)/HAP	–	–	–	40	17,369	0,144

Fe(2,5)/HAP	-	-	2,6	40	19,766	0,138
Fe(5)/HAP	38,8	17,1	4,6	38	19,506	0,142
Fe(7,5)/HAP	37,8	16,6	7,2	36	17,362	0,138
Fe(10)/HAP	36,7	15,9	9,72	42	15,447	0,308
Ni(1,25)/HAP	-	-	-	35	19,482	0,111
Ni(2,5)/HAP	-	-	2,9	35	17,181	0,106
Ni(5)/HAP	41,1	18	4,48	34	17,170	0,102
Ni(7,5)/HAP	38,9	17	6,83	34	17,512	0,114
Ni(10)/HAP	39	17	9,57	34	17,387	0,191
Co(1,25)/HAP	-	-	-	32	15,354	0,206
Co(2,5)/HAP	-	-	-	33	19,520	0,255
Co(5)/HAP	41,1	17,9	4,41	32	19,526	0,204
Co(7,5)/HAP	39,9	17,3	6,76	30	15,491	0,198
Co(10)/HAP	39,8	17,3	7,74	32	17,356	0,216

** calculés par la méthode de BJH*

Tableau II.2 : Analyses chimiques et structural du support et des systèmes catalytiques.

II-2-3-3- Diffraction des rayons X

L'étude du diagramme de diffraction des rayons X (Figure II.2.a) de l'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP) nous montre qu'elle cristallise dans le système hexagonal (groupe spatial $P6_3/m$) avec les paramètres cristallographiques suivants :

$$a = b = 9,4081 \text{ \AA} \quad c = 6,8887 \text{ \AA} \quad \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 120^\circ$$

Le diffractogramme de l' HAP est indexé à 100% par une fiche ICDD [01-089-6437].

Les distances inter-réticulaires et les intensités des principales raies de diffraction des rayons X sont indiquées dans le Tableau II.3.

h k l	d [Å]	2 Theta [deg]	Intensité [%]
0 0 2	3,44440	25,846	35,7
2 1 1	2,81140	31,804	100,0
1 1 2	2,77900	32,185	51,3
3 0 0	2,71590	32,953	58,6
2 0 2	2,63020	34,059	20,3
1 3 0	2,25980	39,860	21,3
2 2 2	1,94240	46,728	27,9
2 3 0	1,86920	48,674	3,8

Tableau II.3 : Distances inter-réticulaires et intensités des principales raies de diffraction de l'HAP [ICDD 01-089-6437].

L'examen des diagrammes de diffraction des rayons X des catalyseurs Fe(x)/HAP (Figure II.2.b) montre qu'ils ne semblent pas être affectés par l'ajout de fer. Ils sont analogues au diffractogramme du support HAP. Les raies de diffraction du fer, ou de son oxyde ne sont pas visibles. Un échange des ions calcium par des ions fer est peu probable vu l'évolution du rapport Ca/P. Le fait d'avoir utilisé l'imprégnation

comme méthode de préparation des catalyseurs peut induire à la formation d'oxyde de fer amorphe ou sous forme de petites particules avec une grande dispersion. Après réduction à 650 °C sous un flux d'hydrogène et d'argon nous notons la formation du fer métallique [ICDD 01-071-3763] à $2\theta = 44,67$ (110) et 65° (200) (Figure II.2.c). D'après Zhang et al [90] les raies de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apparaissent aux alentours de $30,2$; $35,7$; et $43,6^\circ$ et celles de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à $24,1$; $33,1$; $35,6$; $40,8$; $54,1$ et $63,9^\circ$. Par contre sur les diffractogrammes des deux systèmes catalytiques Co(x)/HAP et Ni(x)/HAP (Figure II.2.d-e), on distingue les raies caractéristiques de l'oxyde de nickel (NiO) [ICDD 01-089-3080] à $2\theta = 37,2$ et 43° et de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) [ICDD 01-076-1802] à $2\theta = 36,86^\circ$. L'intensité des raies de ces oxydes métalliques augmente logiquement en fonction de la charge en poids du métal.

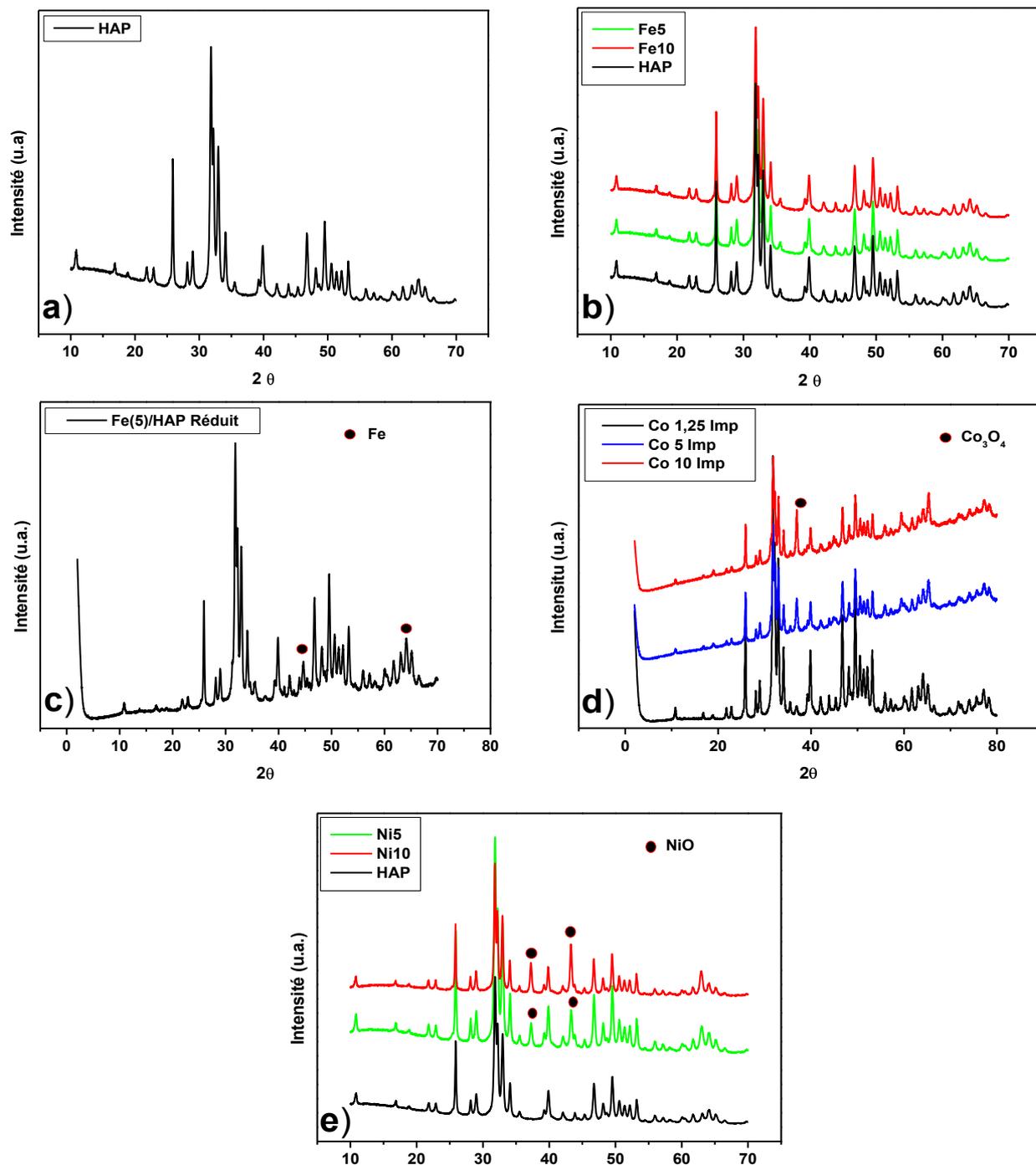


Figure II.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X : a) du support HAP calciné à 550 °C ; b) des systèmes Fe(x)/HAP calcinés à 550 °C ; c) du système Fe(5)/HAP réduit à 650 °C ; d) des systèmes Co(x)/HAP calcinés à 550 °C ; et e) des systèmes Ni(x)/HAP calcinés à 550 °C.

II-2-3-4- Microscopie électronique à transmission et à balayage couplé à l'EDX.

* Microscopie électronique à transmission (MET)

L'observation au MET du support et des catalyseurs M(10)/HAP (M = Fe, Co, Ni) montre, quelque soit l'échantillon, la présence des bâtonnets de l'HAP. Ces analyses ne nous permettent pas de visualiser les particules métalliques sur le support imprégné et ce même après réduction sous un flux d'hydrogène et d'argon (Figure II.3.a-d).

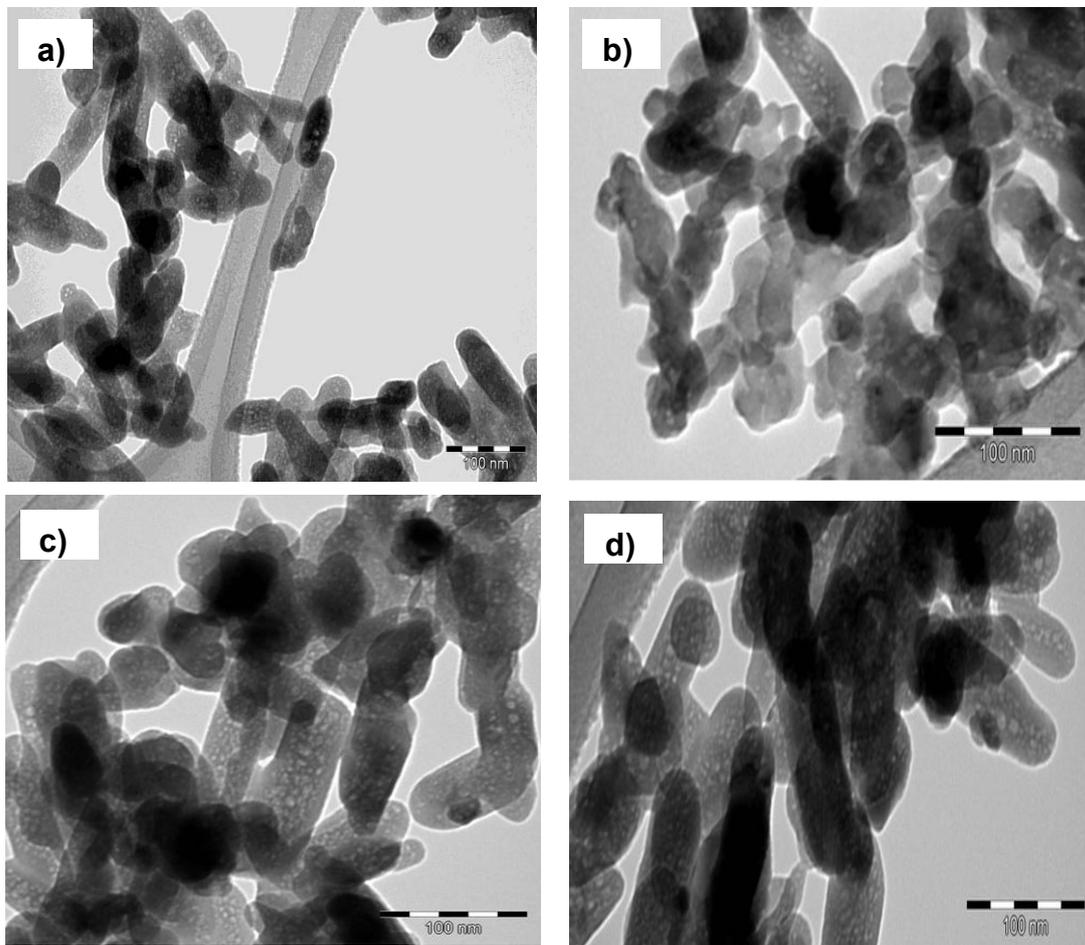


Figure II.3. Clichés MET du support HAP et des systèmes catalytiques à 10 % en poids du métal : a) du support HAP calciné à 550 °C ; b-d) des catalyseurs à base de fer, cobalt et nickel calcinés à 550 °C après réduction sous H₂ et Ar (20/80 sccm) respectivement.

*** Microscopie électronique à balayage (MEB-FEG)**

L'étude par microscopie à balayage du support apatitique et des systèmes catalytiques à base de fer, cobalt et nickel montre que l'ajout du métal ne change pas la morphologie des catalyseurs. Dans le cas du nickel, on a une augmentation de la taille des particules du support (Figure II.4.).

Les diverses observations des échantillons ont été suivies d'une analyse EDX d'un certain nombre de particules sur des zones différentes. L'analyse a montré que la phase active est présente sur l'ensemble des particules des catalyseurs avec une dispersion homogène du métal sur l'ensemble des grains analysés. Ces observations montrent la présence des éléments cibles tels que le calcium, le phosphore et la phase métallique (Figure II.4.a-d).

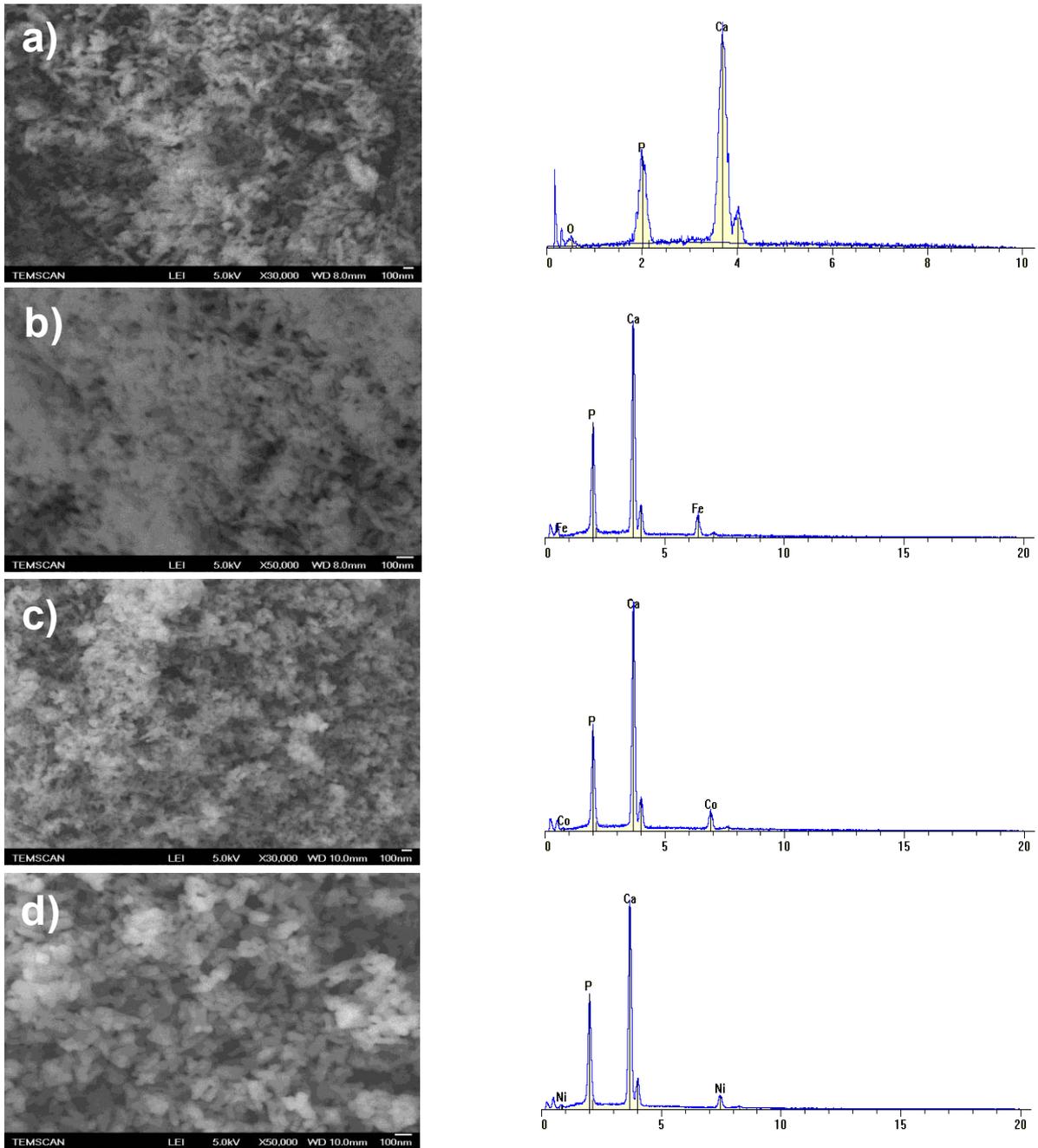


Figure II.4 : Clichés MEB et analyse EDX du support et des systèmes catalytiques à 10 % en poids du métal : a) du support HAP calciné à 550 °C ; b-d) Des catalyseurs à base de fer, cobalt et nickel calcinés à 550 °C, respectivement.

II-2-3-5- Spectroscopie d'absorption IR

Le spectre Infrarouge de l'hydroxyapatite (HAP) est présenté Figure II.5.a. Les bandes à 1389 et 1444 cm^{-1} sont attribuables aux carbonates provenant des

molécules de CO₂ adsorbées sur l'apatite [91], la bande à 875 cm⁻¹ est associée aux ions hydrogénophosphate (HPO₄²⁻) [92] et celles situées à 1639 et 3454 cm⁻¹ sont dues aux vibrations de valence des molécules d'eau (la bande à 1639 cm⁻¹ est une harmonique de l'une des bandes du massif aux environs de 3400 cm⁻¹). Le tableau II.4 présente les nombres d'ondes et les intensités des bandes associées aux groupements PO₄³⁻ et OH⁻. [93,99]. D'après Joris et Amberg la largeur de la bande de valence O-H dans la région de 3550-3200 cm⁻¹ est due à des liaisons hydrogène entre H₂O adsorbée et le groupe OH⁻ de l'apatite [94].

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité	Attribution
621	Moyenne	OH ⁻
3574	Moyenne	(v _s) OH ⁻
472	Moyenne	(v ₂) PO ₄ ³⁻
565	Forte	(v ₄) PO ₄ ³⁻
593	Forte	(v ₄) PO ₄ ³⁻
963	Forte	(v ₁) PO ₄ ³⁻
1046	Très forte	(v ₃) PO ₄ ³⁻
1093	forte	(v ₃) PO ₄ ³⁻

Tableau II.4 : Positions et intensités des bandes IR de l'HAP.

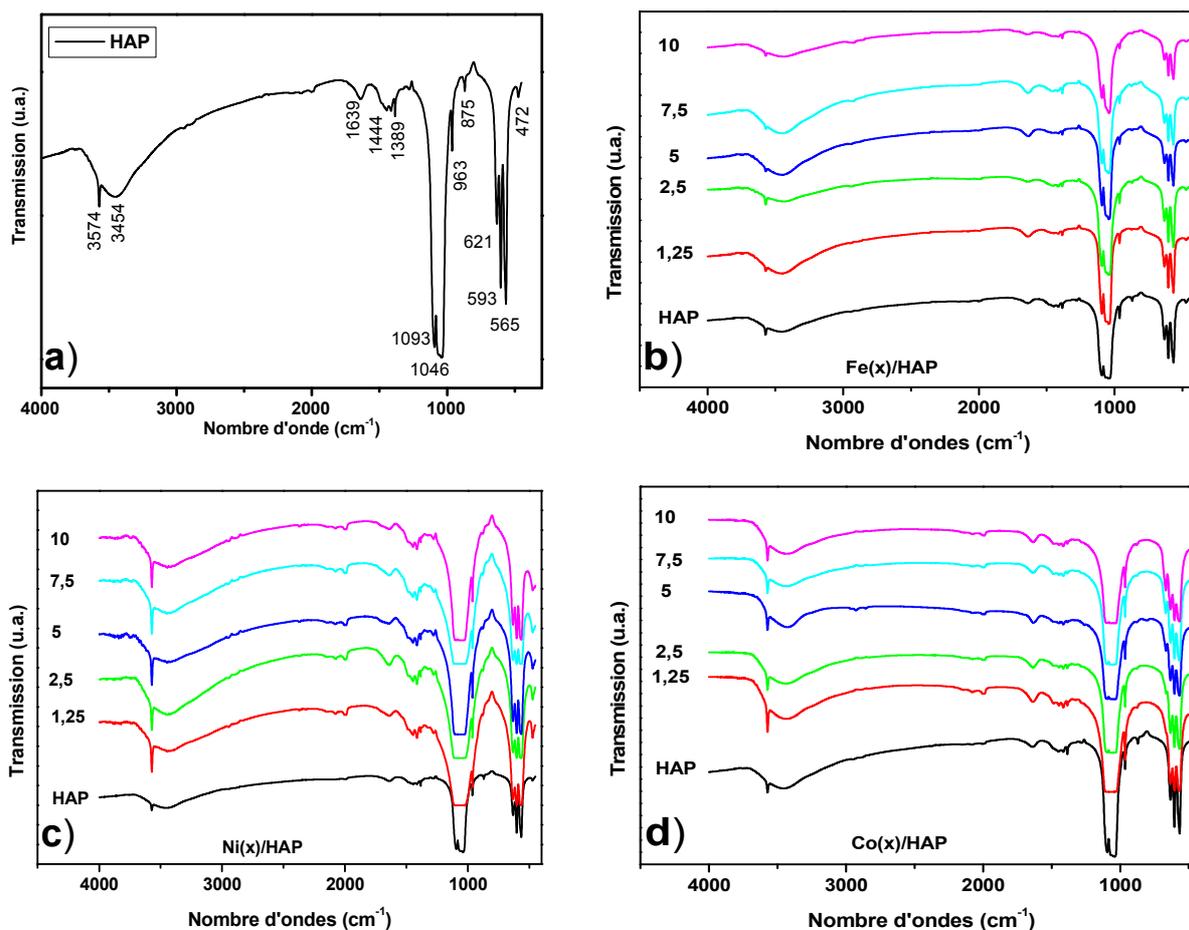


Figure II.5 : Spectres d'absorption IR : a) du support HAP calciné à 550 °C ; b) des systèmes Fe(x)/HAP calcinés à 550 °C ; c) des systèmes Ni(x)/HAP calcinés à 550 °C ; et d) des systèmes Co(x)/HAP calcinés à 550 °C.

Les spectres IR des systèmes catalytiques Fe(x)/HAP, Co(x)/HAP et Ni(x)/HAP ne sont pas affectés après ajout de métal : en effet on ne retrouve aucune modification par rapport au spectre IR du support HAP. La phase active n'altère pas les vibrations moléculaires des groupements existants dans le réseau de l'hydroxyapatite (Figure II.5.b-d).

II-2-3-6- Spectroscopie de photoélectrons

L'étude de la composition chimique des premières couches des catalyseurs M(10)/HAP a été effectuée par XPS. Les données ne sont pas présentées ici car les

signaux sont de faible intensités. Les spectres de Fe-2p^{3/2}, Ni-2p^{3/2} et Co-2p^{3/2} ont été enregistrés. L'analyse des résultats permet d'identifier l'état des éléments chimiques en se basant sur l'énergie de liaison. D'après [95], les énergies de liaison 711,7; 857,2 et 782,7 eV correspondent respectivement aux oxydes Fe₂O₃, NiO et Co₃O₄.

II-2-3-7- Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique très sensible et largement utilisée pour préciser l'état chimique du fer [96-98]. Le système fer sur alumine a été particulièrement étudié. Les paramètres tels que : le déplacement isomérique (CS), l'écart quadrupolaire (Δ), ou le champ magnétique hyperfin (H) du spectre Mössbauer de l'oxyde de fer supporté sur alumine sont variables en raison de la polyvalence du fer et de la dépendance de ces différents paramètres à la nature du support (surface spécifique, groupes de surface, et nombre de sites lacunaires). Cela rend délicat la comparaison des valeurs des paramètres (CS, Δ et H) avec celles citées dans la littérature. Les ions Fe³⁺ peuvent facilement occuper les sites vacants ou même remplacer les ions Al³⁺ dans le réseau γ -Alumine, ceci étant dû à de fortes interactions et à une haute similitude chimique [98-103]. Selon la théorie de base de la spectroscopie Mössbauer pour Fe₂O₃ supporté sur γ -Al₂O₃, si les cations Fe³⁺ sont incorporés dans des sites vacants de la surface du support et existent en tant qu'ions Fe³⁺ isolés, alors les ions fer existent comme des cations Fe³⁺ paramagnétiques, donnant un doublet quadrupolaire comme paramètre de spectre Mössbauer [98-103].

Par ailleurs, il est connu que pour un oxyde dispersé sur un support, il y a un seuil de capacité de dispersion [100] qui dépend de la surface, du chargement, du nombre de

sites vacants et de la force d'interaction entre le support et les oxydes supportés. Lorsque les ions Fe^{3+} commencent à se regrouper et à former des nanoparticules de cristallites d'oxyde de fer, de nombreuses possibilités peuvent se présenter en fonction de l'état d'oxydation, de l'état cristallin, de la taille des particules et de la température de l'échantillon **[104]** :

L'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est paramagnétique à une température supérieure à sa température de Curie ($T_C = 683 \text{ °C}$). À température ambiante, il est faiblement ferromagnétique et subit une transition de phase (la température de Morin, T_M) à l'état antiferromagnétique à -13 °C . La température de Morin de l'hématite diminue si la taille des particules diminue et en fonction des substitutions de l'alumine et tend à disparaître pour des particules inférieures à 8-20 nm. Le fer est à l'état d'oxydation Fe(III).

La magnétite (Fe_3O_4) a une température de Curie de 577 °C et est ferrimagnétique à température ambiante, le fer existant à la fois dans les états d'oxydations Fe (III) et Fe(II).

La maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est ferrimagnétique à température ambiante et instable à haute température, avec début de cristallisation en hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) à 400 °C . Le fer est à l'état d'oxydation Fe (III). L'aggrégation de particules de maghémite ultrafines (supposées être superparamagnétiques) conduit parfois à un couplage magnétique entre les particules et l'ordre du moment magnétique, qu'on appelle « superferromagnétisme » **[104]**.

En résumé, et en se basant sur les observations précédentes, les conclusions de la spectroscopie Mössbauer doivent être tirées en comparant les spectres à différentes températures, dans notre cas à 20 et -193 °C .

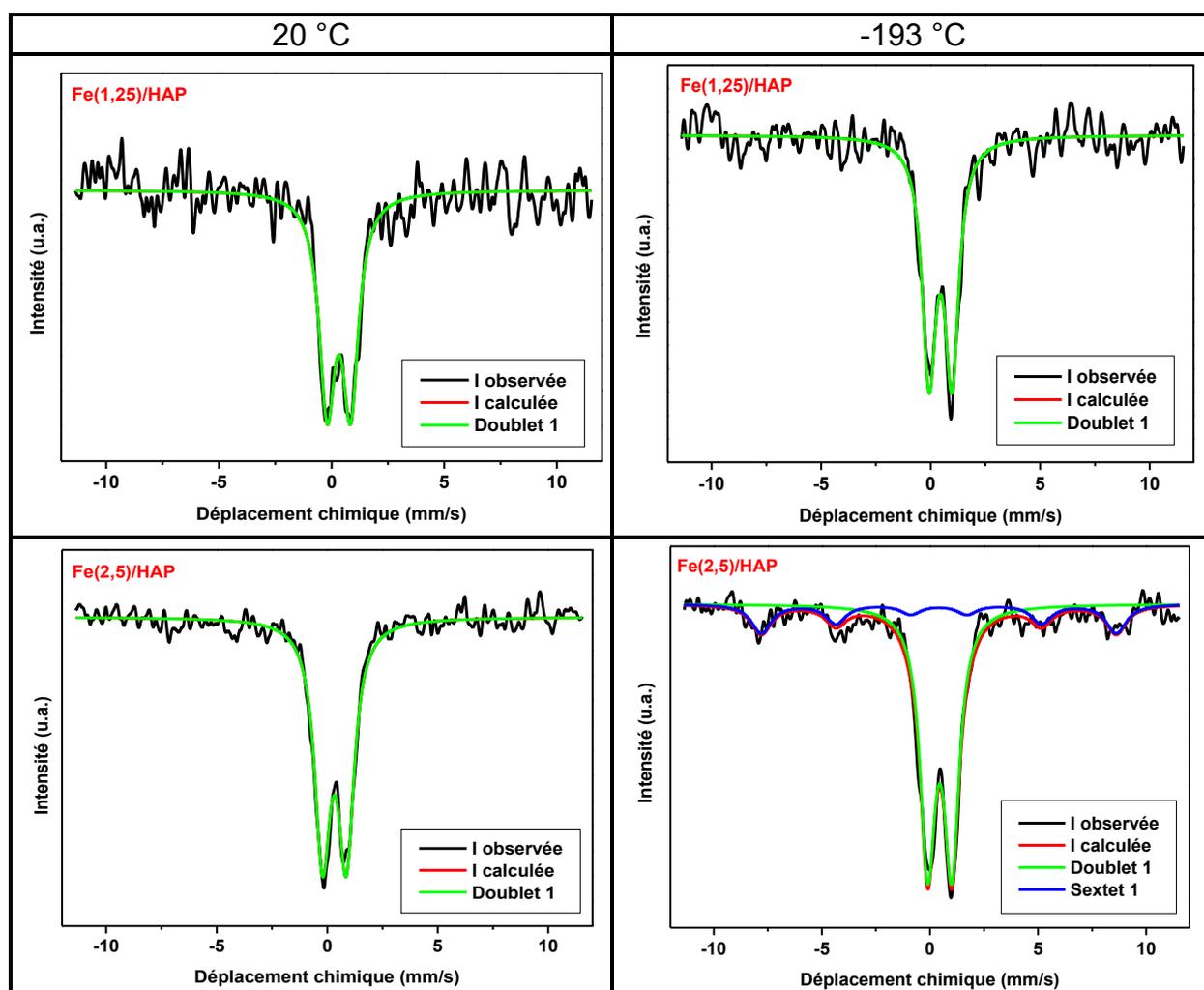
La littérature décrit dans les travaux que nous venons de citer l'état chimique ou le degré d'oxydation du fer supporté sur l'alumine. Par contre, peu d'études ont été réalisées sur Fe/HAP [105-109], mais les méthodes de préparation des systèmes catalytiques et du support étant différentes des nôtres cela rend la aussi les résultats difficiles à interpréter. Quelques références peuvent être utiles pour l'interprétation de nos résultats [110-113].

La technique de spectrométrie Mössbauer nous a permis de clarifier la différence entre les catalyseurs à base du fer réduits et non réduits, et d'identifier les espèces actives pour la synthèse des nanotubes de carbone. Les spectres Mössbauer des systèmes catalytiques Fe(x)/HAP ont été enregistrés à des températures de 20 °C et -193 °C avant et après réduction à 600 °C (Figure II.7 et II.9).

* **Catalyseurs non réduit :**

Dans un premier temps on va étudier les catalyseurs non réduits dont la charge en poids du métal varie de 1,25 à 10%. On remarque qu'à 20 °C les spectres présentent un doublet (Doublet 1) avec un déplacement chimique (CS) de 0,32 (\pm 0,1) mm/s et un éclatement quadripolaire (Δ) de 1,03 (\pm 0,3)mm/s, ces caractéristiques sont attribuables au fer(III) dans un environnement de type Fe₂O₃ amorphe [114]. Le diffractogramme X est en accord avec les observations tirées de l'analyse du spectre Mössbauer, puisque nous ne retrouvons pas les raies de diffraction correspondantes aux oxydes de fer (Figure II.2.b). On remarque également la présence d'un autre signal (Sextet 1) à partir d'une charge de 5% présentant un déplacement chimique de 0,27mm/s et un champ coercitif (H) de 450 KOe à une température d'analyse de 20 °C (509,1 KOe pour une charge de 2,5% à une température de -193 °C). Ce signal est attribué au fer(III) issu de Fe₂O₃ superparamagnétique en forte interaction avec le support et/ou sous forme de petites particules. A 5% de fer et ce quelque soit

la température d'analyse on remarque donc l'existence de deux signaux indiquant que le fer est présent dans deux phases différentes, une amorphe (Doublet 1) et l'autre cristalline (Sextet 1), sous forme des nanoparticules de cristallites Fe_2O_3 . Le tableau II.5 regroupe les paramètres indiqués, ainsi que les proportions de chaque signal en fonction de la teneur en métal. Ces premiers résultats sont en accord avec les conditions de préparation des systèmes catalytiques, puisque traités à $550\text{ }^\circ\text{C}$ sous air ce qui favorise la formation de Fe_2O_3 .



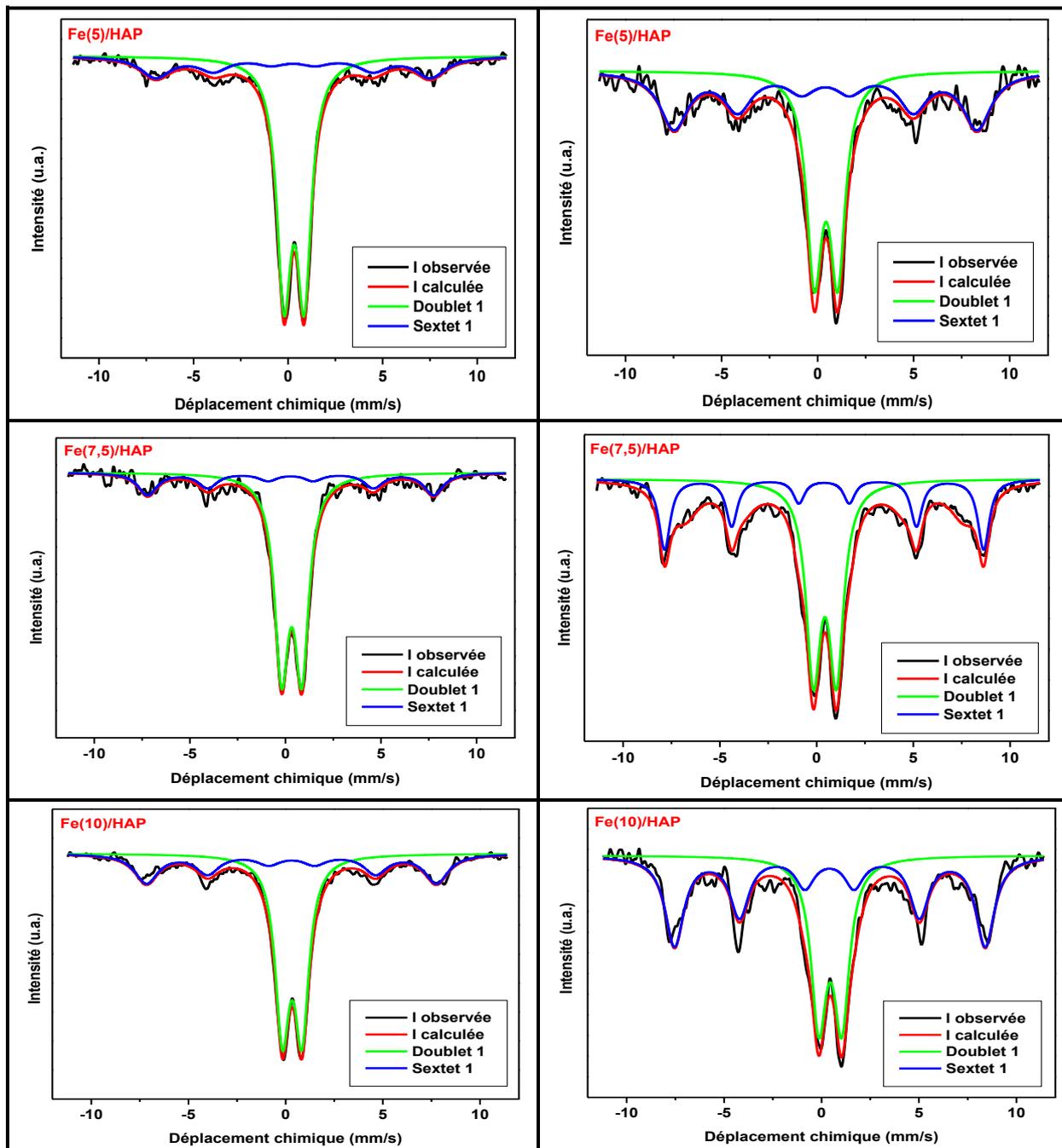


Figure II.7 : Spectre Mössbauer des systèmes catalytiques $Fe(x)/HAP$ avant la réduction.

catalyseurs	Signaux	CS (mm/s)	Δ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution	
Fe(1,25)/HAP (20 °C)	Doublet 1	0,32	1,03	0	100	Fe(III)	
	(-193 °C)	Doublet 1	0,44	1,04	0	100	Fe(III)
Fe(2,5)/HAP (20 °C)	Doublet 1	0,32	1,07	0	100	Fe(III)	
	(-193 °C)	Doublet 1	0,45	1,11	0	76,2	Fe(III)
		Sextet 1	0,41	0	509,1	24	Fe(III)*
Fe(5)/HAP (20 °C)	Doublet 1	0,31	1,06	0	71,9	Fe(III)	
		Sextet 1	0,27	0	450,9	28,1	Fe(III)*
	(-193 °C)	Doublet 1	0,44	1,21	0	48,7	Fe(III)
		Sextet 1	0,41	0	489,3	51,3	Fe(III)*
Fe(7,5)/HAP (20 °C)	Doublet 1	0,32	1,05	0	75,5	Fe(III)	
		Sextet 1	0,27	0	464,2	24,5	Fe(III)*
	(-193 °C)	Doublet 1	0,42	1,18	0	45,2	Fe(III)
		Sextet 1	0,38	0	511,2	54,8	Fe(III)*
Fe(10)/HAP (20 °C)	Doublet 1	0,33	1	0	63,76	Fe(III)	
		Sextet 1	0,30	-0,003	462,8	36,2	Fe(III)*
	(-193 °C)	Doublet 1	0,44	1,17	0	42,3	Fe(III)
		Sextet 1	0,41	0,009	494,3	57,7	Fe(III)*

(*) signal attribué au Fe_2O_3 superparamagnétique < 10 nm.

Tableau II.5 : Paramètres Mössbauer du fer présent dans les catalyseurs Fe(x)/HAP avant l'étape de réduction.

* **Catalyseurs réduit :**

L'étape de réduction que nous avons fait subir aux systèmes catalytiques, se déroule, sous une atmosphère composée d'hydrogène et d'argon, en lit fluidisé durant 1h à 600 °C. Le tableau II.6 regroupe les paramètres Mössbauer obtenus pour les différentes charges en métal. Tout d'abord on remarque que la réduction de Fe_2O_3 est incomplète, du fait de la présence des signaux suivants : un doublet, un sextet et un singulet, ces signaux sont attribués au Fe_2O_3 amorphe, au FeO et au $\gamma\text{-Fe(0)}$, respectivement. Il s'agit des espèces classiquement obtenues lors de la réduction de Fe_2O_3 en Fe(0) [115]. Sur les catalyseurs calcinés dont la charge est < 5%, Fe_2O_3 est en forte interaction avec le support et donc difficile à réduire. Quand la charge est supérieure à 5%, Fe_2O_3 est sous forme de grosses particules qui se réduisent plus facilement, car l'interaction avec le support est faible. La figure II.8 montre la distribution des différents états chimiques du fer après analyse par Mössbauer. D'après ces résultats, on peut conclure que la formation de fer métallique à la surface de l'hydroxyapatite dépend en particulier de la charge en métal, et qu'à de faibles charges en métal, ce dernier forme des fortes interactions avec le support. Donc la méthode d'imprégnation de l'hydroxyapatite par les nitrates de fer en voie humide ne permet pas d'échanger les ions de calcium par ceux de fer. Les analyses DRX sont en accord avec celles de Mössbauer ; sur les catalyseurs calcinés Fe_2O_3 est amorphe et sous forme de cristallite de petites tailles avec une grande dispersion. Après l'étape de réduction le fer métallique est identifié sur le diffractogramme.

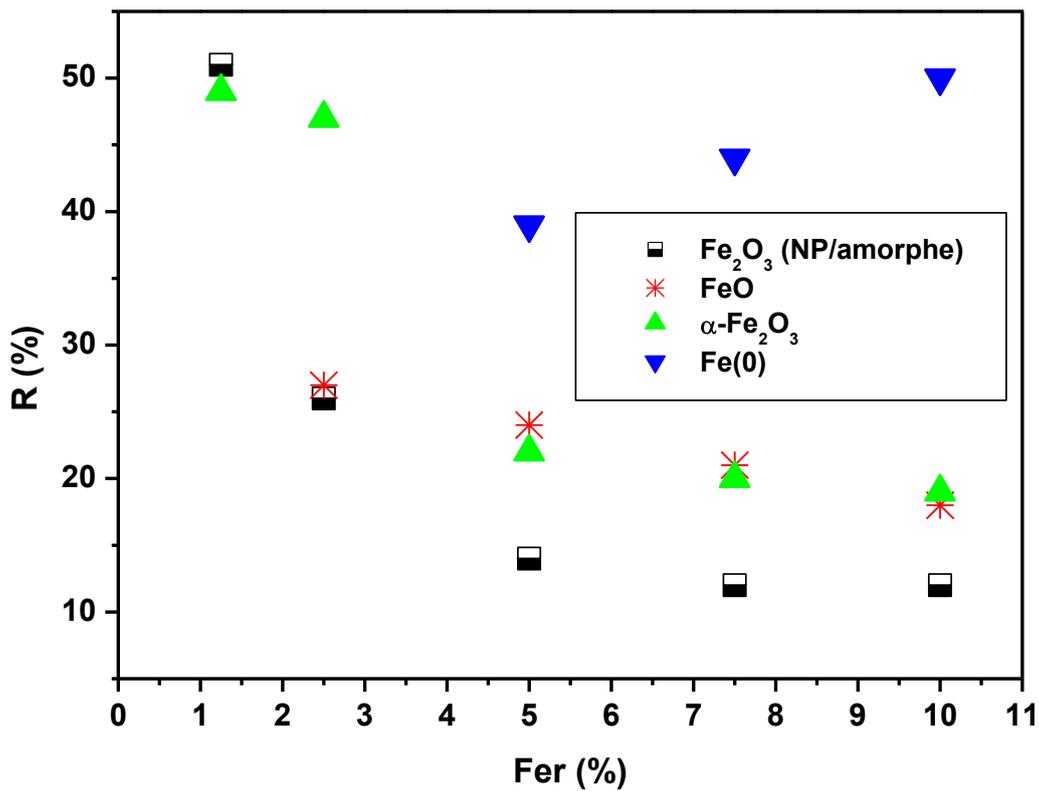
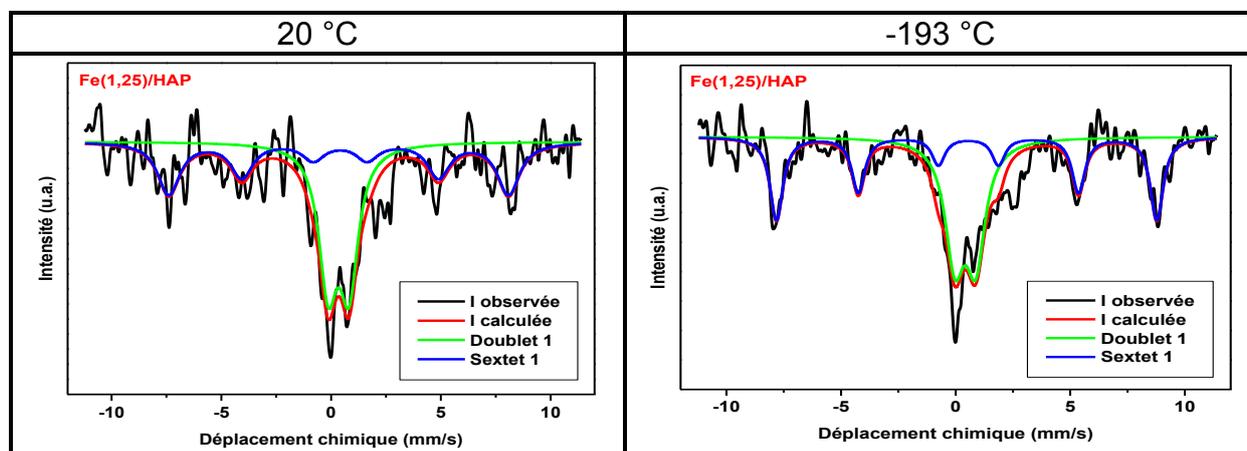


Figure II.8: Repartition des états chimiques de fer en fonction de la charge après analyse Mossbauer.



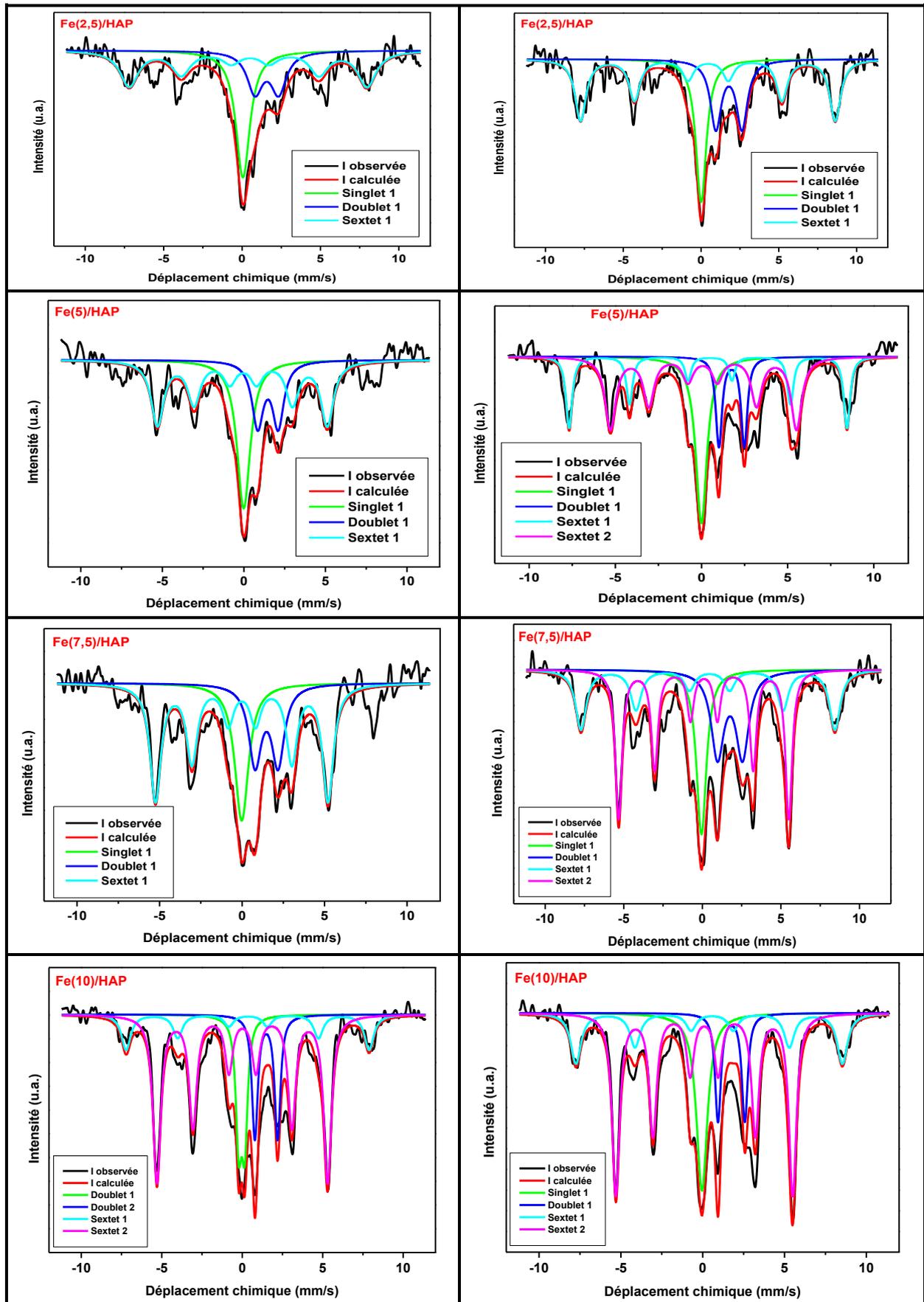


Figure II.9 : Spectre Mössbauer des systèmes catalytiques Fe(x)/HAP après réduction.

catalyseurs	Signaux	CS (mm/s)	Δ (mm/s)	H (kOe)	R (%)	Attribution
Fe(1,25)/HAP (20 °C)	Doublet 1	0,34	0,95	0	52,1	Fe(III)
	Sextet 1	0,38	-0,04	480	48	Fe(III)*
(-193 °C)	Doublet 1	0,42	0,91	0	51	Fe(III)
	Sextet 1	0,51	-0,04	514,5	49	Fe(III)*
Fe(2,5)/HAP (20 °C)	Singlet 1	0,057	0	0	31,7	γ -Fe(0)
	Doublet 1	1,58	1,51	0	22,4	Fe(III)
	Sextet 1	0,45	-0,06	470,4	46	Fe(III)*
(-193 °C)	Singlet 1	0,006	0	0	26,6	FeO
	Doublet 1	1,79	1,68	0	26,3	Fe(III)
	Sextet 1	0,45	-0,01	507,5	47	Fe(III)*
Fe(5)/HAP (20 °C)	Singlet 1	-0,014	0	0	29,5	γ -Fe(0)
	Doublet 1	1,47	1,26	0	21,9	Fe(III)
	Sextet 1	-0,069	-0,026	322,9	48,6	γ -Fe(0)
(-193 °C)	Singlet 1	-0,006	0	0	24,1	FeO
	Doublet 1	1,74	1,47	0	14	Fe(III)
	Sextet 1	0,43	-0,057	500	22,5	Fe(III)*
	Sextet 2	0,092	0,023	334,8	39,4	Fe(0)
Fe(7,5)/HAP (20 °C)	Singlet 1	-0,055	0	0	12,5	γ -Fe(0)
	Doublet 1	1,76	1,59	0	22,2	Fe(III)
	Sextet 1	0,40	-0,052	501,1	21,3	Fe(III)*
	Sextet 2	0,09	-0,005	335,67	44	Fe(0)

(-193 °C)	Singlet 1	-0,02	0	0	21,1	γ -Fe(0)
	Doublet 1	1,48	1,39	0	22,4	Fe(III)
	Sextet 1	-0,014	-0,005	324,2	56,5	Fe(III)*
Fe(10)/HAP (20 °C)	Doublet 1	-0,031	0,36	0	14,95	Fe(III)
	Doublet 2	1,49	1,41	0	15,25	Fe(II)
	Sextet 1	0,35	-0,015	468	14	Fe(III)*
	Sextet 2	0,009	-0,004	328,79	55,8	Fe(0)
(-193 °C)	Singlet 1	-0,046	0	0	18,35	γ -Fe(0)
	Doublet 1	1,75	1,63	0	11,71	Fe(III)
	Sextet 1	0,48	-0,092	504,8	19,5	Fe(III)*
	Sextet 2	0,095	0,0038	334,97	50,5	Fe(0)

(*) signal attribué au Fe_2O_3 superparamagnétique < 10 nm.

Tableau II.6 : Paramètres Mössbauer du fer présent dans les catalyseurs $Fe(x)/HAP$ après l'étape de réduction.

II-2-3-8- Conclusion

Les systèmes catalytiques $M(x)/HAP$ avec $M = Fe, Co, Ni$ ont été préparés par imprégnation voie humide en utilisant comme précurseur les nitrates de fer, de cobalt et de nickel. Après un traitement thermique à 550 °C sous air, ils ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques :

BET : l'isotherme d'absorption d'azote du support HAP est de type II. Pour un rapport $P/P_0 = 0,98$ le volume adsorbé est de 157 cc/g, la surface spécifique est de 36 m²/g. L'isotherme garde toujours la même allure après ajout du métal.

DRX : l'examen par DRX a montré que le support HAP cristallise dans le système hexagonal ($P6_3/m$). Après ajout du fer, les raies de diffraction de ce dernier ou de son

oxyde ne sont pas visibles du fait du caractère amorphe et de la dispersion. Après réduction, le fer métallique est détecté sur le diffractogramme. Pour les systèmes à base de cobalt et de nickel, les raies des oxydes correspondant sont bien visibles sur les diffractogrammes.

Microscopie : l'observation au MET nous a montré que le support est formé de particules en forme de bâtonnets. Les particules métalliques ont pu être observées. L'analyse au MEB couplé à l'EDX nous montre la présence des phases actives et leurs dispersion homogène et dans les systèmes catalytiques.

IR : la spectroscopie d'absorption IR nous montre que la phase active n'altère pas les vibrations moléculaires des groupements existants dans le réseau de l'hydroxyapatite.

Mössbauer : la spectroscopie Mössbauer sur les catalyseurs réduits montre la présence du fer sous différentes phases : Fe_2O_3 , FeO et fer(0).

II-3- Synthèse de nanotubes et de nanofibres de carbone

On distingue deux types de méthodes pour la synthèse des nanotubes de carbone. Tout d'abords, un procédé de synthèse à haute température (voie physique), puis le second à température moyenne (voie chimique). Les procédés à hautes températures sont caractérisés par une vaporisation du précurseur carboné à hautes températures, entre 1000 et 4000 °C. Les procédés à moyenne température, utilisent des températures inférieures à 1000 °C, et résultent de la décomposition catalytique du précurseur source de carbone (éthylène, méthane, acétylène, CO, etc.) La différence entre ces procédés provient essentiellement de l'existence d'un gradient de température dans le procédé à haute température du à un phénomène

d'écoulement alors que les conditions de synthèses sont relativement homogènes dans les méthodes à moyennes températures. Ces modèles diffèrent également sur l'étape de nucléation qui se produit respectivement soit à haute température soit à moyenne température. Le dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD) est, à ce jour, la méthode la plus prometteuse pour produire des nanotubes de carbone à une échelle industrielle. Il s'agit en effet d'une technique qui opère à des températures assez basses (400 à 1000 °C) et donc est moins coûteuse que les méthodes physiques opérant à des températures plus élevées. Cette méthode est également transposable du laboratoire à l'échelle industrielle.

Le principe de la CVD (Figure II.10) consiste à décomposer une source de carbone en phase gazeuse, en général un hydrocarbure (le plus souvent du méthane, de l'éthylène ou de l'acétylène) ou du monoxyde de carbone sur des particules de catalyseur métallique (généralement du fer, du cobalt ou du nickel). Ceci conduit à la formation de nanotubes de carbone mono, ou multi-parois où de nanofibres en fonction du système catalytique utilisé et des conditions opératoires. Dans notre cas la source du carbone est l'éthylène et les catalyseurs mis en jeu seront à base de Fe, Co et Ni, ou leurs alliages binaires (Fe-Co, Fe-Ni et Ni-Co).

Dans un premier temps, nous avons étudié la synthèse des CNTs à partir des catalyseurs monométalliques comportant du fer, du cobalt et du nickel en proportions variables de 1,25 à 10% afin de déterminer l'influence du métal. Dans un second temps, nous avons étudié l'influence de certains paramètres, et en particulier la température.

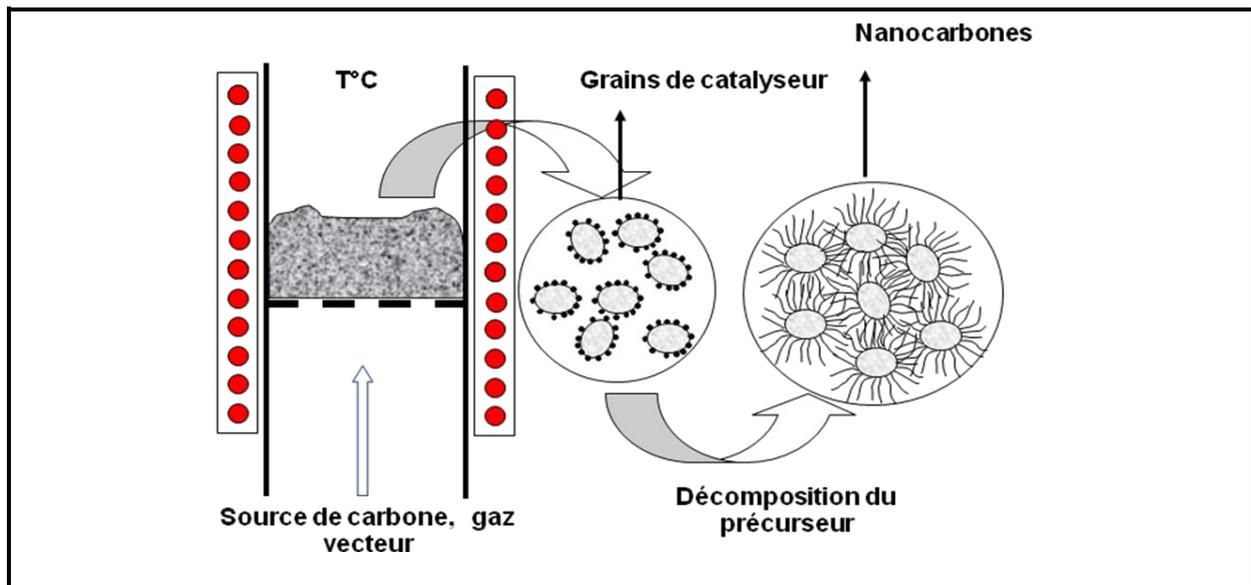


Figure II.10 : Schéma montrant la technique CVD.

II-3-1- Les systèmes monométalliques

II-3-1-1 Influence du métal et des conditions opératoires sur l'activité

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I (partie mécanisme de croissance catalytique), les métaux les plus utilisés pour la croissance catalytique de nanotubes et de nanofibres de carbone sont le fer [116], le nickel [117], le cobalt [118] ou leurs alliages bimétalliques [119]. Toutefois certains autres métaux ont pu être utilisés comme : a) le vanadium [120] afin d'améliorer la productivité et le contrôle de la distribution du diamètre externe, ou b) le cuivre [121] ou le palladium [122] qui ont également permis de produire des nanotubes intéressants pour certaines applications en électronique, compte tenu du contact particulier existant entre ces métaux et un nanotube.

Parmi les trois métaux le fer, le cobalt et le nickel, il est difficile de déterminer celui qui est le plus actif. Des résultats contrastés sont présentés par diverses équipes qui ont effectué des études comparatives de ces trois métaux [122-124] sans apporter

une réponse nette. Ces résultats s'expliquent par l'emploi de conditions opératoires non comparables pour la synthèse des nanotubes et par des méthodes de préparation des catalyseurs différentes.

Dans notre travail les trois systèmes catalytiques à base de fer, de nickel et de cobalt supportés sur l'hydroxyapatite (HAP) ont été testés dans la synthèse des nanostructures de carbone. La figure II.11 regroupe les résultats obtenus.

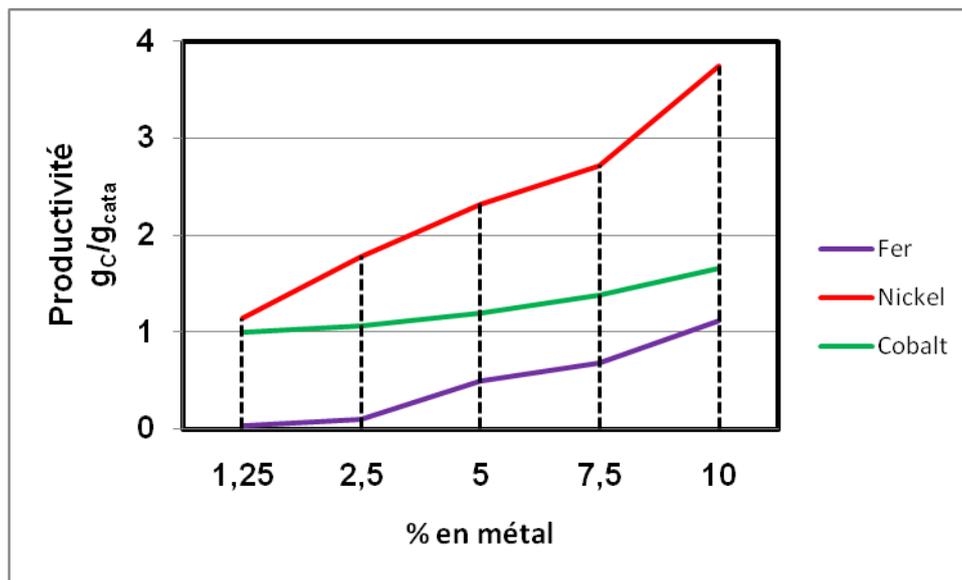


Figure II.11 : Productivité des tests catalytiques de Fe(x), Co(x) et Ni(x) supportés sur l'hydroxyapatite.

Conditions 1 : C_2H_4 (60sccm), H_2 (120sccm) et Ar (160sccm), température de la réaction $600^\circ C$, temps du dépôt 1h, $m_{cata} = 0,5$ g.

A partir de ce premier test on peut noter les fait suivante : a) la productivité des systèmes catalytiques exprimée en g_C/g_{cata} est proportionnelle à la teneur en métal ; b) en terme d'activité exprimée en $g_C/g_{Me}/h$ on peut classer les systèmes catalytiques dans l'ordre croissant suivant $Ni \gg Co \gg Fe$.

Dans le but d'améliorer la productivité des systèmes catalytiques étudiés, les catalyseurs chargés à 10% ont été mis en jeu dans les conditions riche en éthylène. La figure II.12 montre les résultats obtenus.

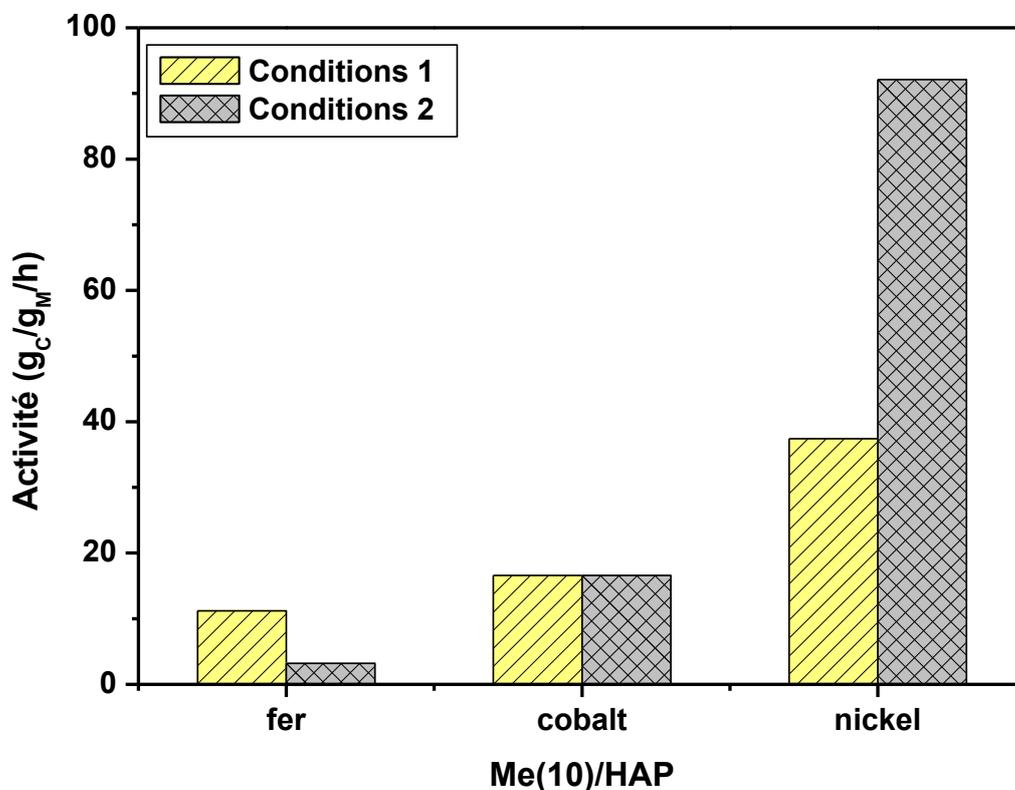


Figure II.12 : Activité des tests catalytiques de Fe(x), Co(x) et Ni(x) supportés sur l'hydroxyapatite avec x=10%w.

Conditions 1 : C₂H₄ (60sccm), H₂ (120sccm) et Ar (160sccm) ; Conditions 2 : C₂H₄ (200sccm), H₂ (100sccm) et Ar (200sccm) ; température de la réaction 600 °C, temps du dépôt 1h, m_{cata} = 0,5 g.

Les résultats des tests catalytiques dans les conditions 1 et 2 montrent que les performances catalytiques sont influencées par la teneur en métal mais aussi par les conditions opératoires. Pour une expérience « type » dans les conditions 1 (réacteur Ø 2,5cm – 0,5g catalyseur à 10% - 60min – 600 °C - 3,6g_C envoyé à partir d'éthylène), des activités de 11,2g_C/g_{Fe}/h, 16,6g_C/g_{Co}/h et de 37,4 g_C/g_{Ni}/h ont été obtenues respectivement pour le fer, le cobalt et le nickel. Par contre, en augmentant la teneur

en éthylène envoyé au moment de la réaction de 3,6g à 12g (conditions 2) on remarque une diminution notable de l'activité dans le cas du fer, une activité qui elle reste constante dans le cas du cobalt, et qui est significativement augmentée dans le cas du nickel : de 37,4 à 92,1 g_C/g_{Ni}/h à une température de réaction de 600 °C

II-3-1-2 Influence du métal et des conditions opératoires sur la sélectivité

Pour déterminer la nature des structures carbonées produites après ces tests catalytiques, nous avons procédé à une caractérisation par MET, ATG et spectroscopie Raman.

La figure II.13 présente les ATG/ATD des produits obtenus après les tests réalisés sur les systèmes catalytiques dans des conditions 2. Dans le cas du fer (Figure II.13.a) et du cobalt (Figure II.13.b), on remarque une perte unique de masse respectivement à 582°C et à 495°C pour le fer et cobalt. Par contre, dans le cas du nickel (Figure II.13.c), on distingue deux pertes de masse successives, la première à 534°C et la deuxième à 578 °C compatible avec la coexistence d'au moins deux espèces carbonées différentes dans le matériau produit. Les analyses thermogravimétriques sont employées pour étudier la stabilité et la pureté des matériaux produits, ces analyses nous montrent que la teneur en carbone n'est pas la même pour les différents systèmes testés, elle est de l'ordre de 65%, 41% et 91% pour le fer, le cobalt et le nickel, respectivement. La différence de la température d'oxydation de carbone (courbes ATG/DTG) peut être expliquée par le degré de pureté (présence de résidus de catalyseur), le nombre des feuillets et la disposition des feuillets de graphène par rapport à l'axe de croissance [30,48,125,126].

La spectroscopie Raman permet d'évaluer la cristallinité des structures carbonées produites (Figure II.13.d-f). Pour chaque échantillon, trois zones différentes ont été

choisies et ces analyses montrent la présence de deux bandes, une relative aux défauts (bande D) et l'autre relative à la vibration C-C dans les plans de graphène (bande G). Le rapport d'intensité des bandes D et G (I_D/I_G) du spectre Raman donne une idée de la perfection des produits, plus ce rapport est grand plus il y a de défauts dans les structures carbonées. Dans notre cas il est de 1,57, 1,60 et 1,61 pour les matériaux produits sur les systèmes catalytiques à base de fer, cobalt et nickel, respectivement.

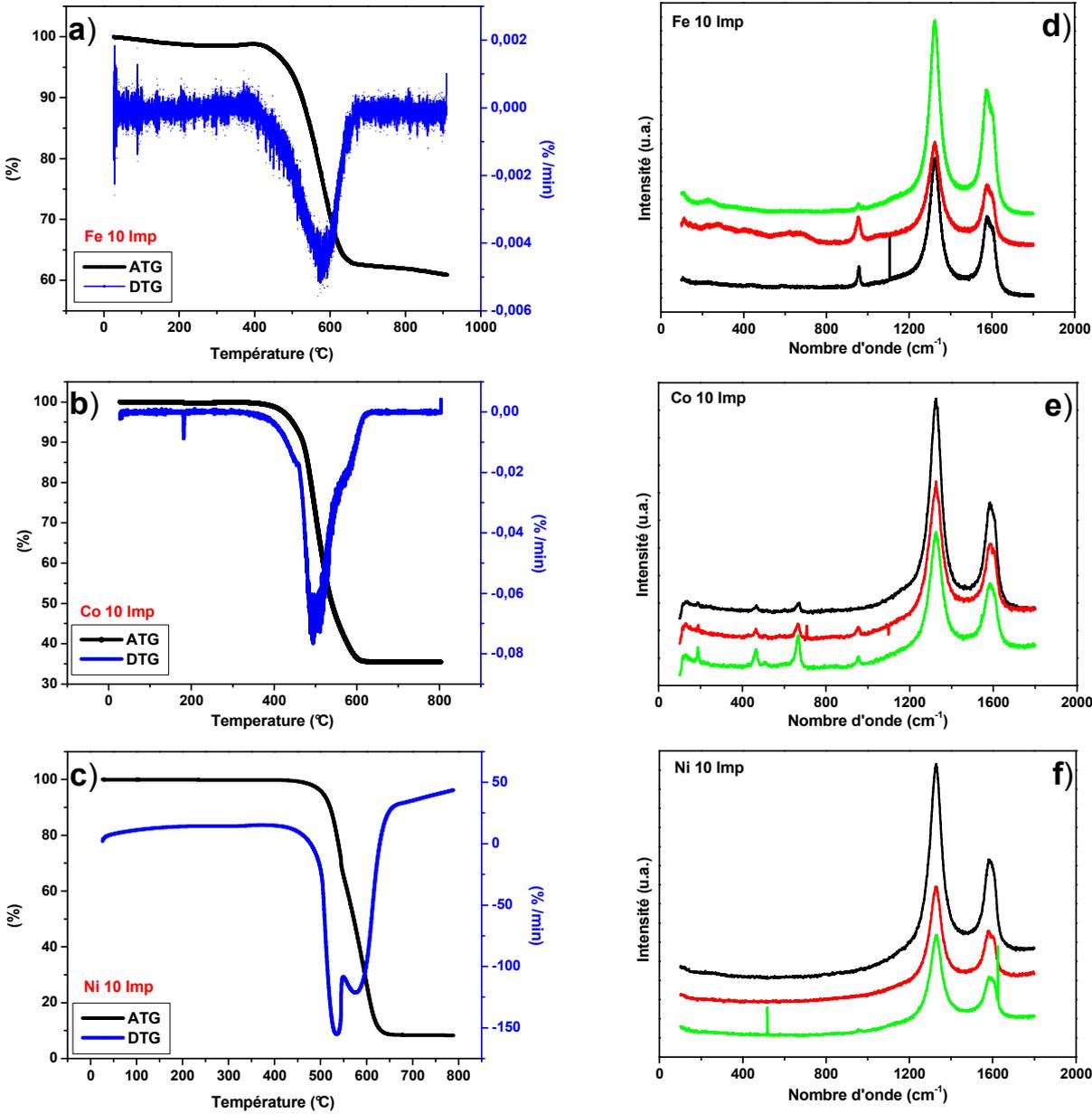


Figure II.13 : Analyses thermo-gravimétriques des produits obtenus avec a) Fe(10), b) Co(10) et c) Ni(10) supportés sur HAP.

Spectre Raman ($\lambda = 632,82 \text{ nm}$) des produits obtenus avec d) Fe(10), e) Co(10) et f) Ni(10) supportés sur HAP.

Après ces analyses (ATG/DTG et spectroscopie Raman) on a effectué une étude au microscope électronique afin de confirmer la nature et la structure des matériaux produits après les tests catalytiques (Figure II.14.a-c). Ces clichés de MET confirment qu'il s'agit vraiment de CNTs multi-feuillets dans le cas du fer et du cobalt avec une distribution de diamètre externe de 18 et 16 nm respectivement (Figure II.14.d-e), par contre dans le cas du nickel on remarque que les matériaux produits sont des nanofibres de carbone (CNF-H) avec un diamètre externe moyen de 23 nm (Figure II.14.f). On remarque que la distribution des diamètres externes est relativement étroite de (10 à 40 nm) dans le cas du fer et cobalt, tandis que la distribution est bimodale et plus large pour le nickel, elle est de 4 à 35 nm et de 40 à 200 nm. Tous ces résultats sont en accord avec les analyses thermogravimétriques sur le plan de la sélectivité. Dans le cas du nickel, on peut à partir de l'ATG et en supposant les CNFs de faible diamètre plus réactives à l'oxydation fausser une quantification des deux populations de CNFs : ~ 20 % en masse de CNFs sont de faible diamètre et 80 % de CNFs de fort diamètre. Les particules de métal qui présentent après la synthèse sont indiquées par des flèches sur les clichés de MET (Figure II.14). Quelques clichés de HRMET de CNF-H et MWCNTs sont représentés sur la figure II.15 qui permettent de confirmer la structure tube ou fibre des matériaux produits. Dans le cas des tubes la particule de métal mesure 20 nm de longueur et 6 nm en largeur et le nombre des parois varie de 10 à 30 (Figure II.15.b).

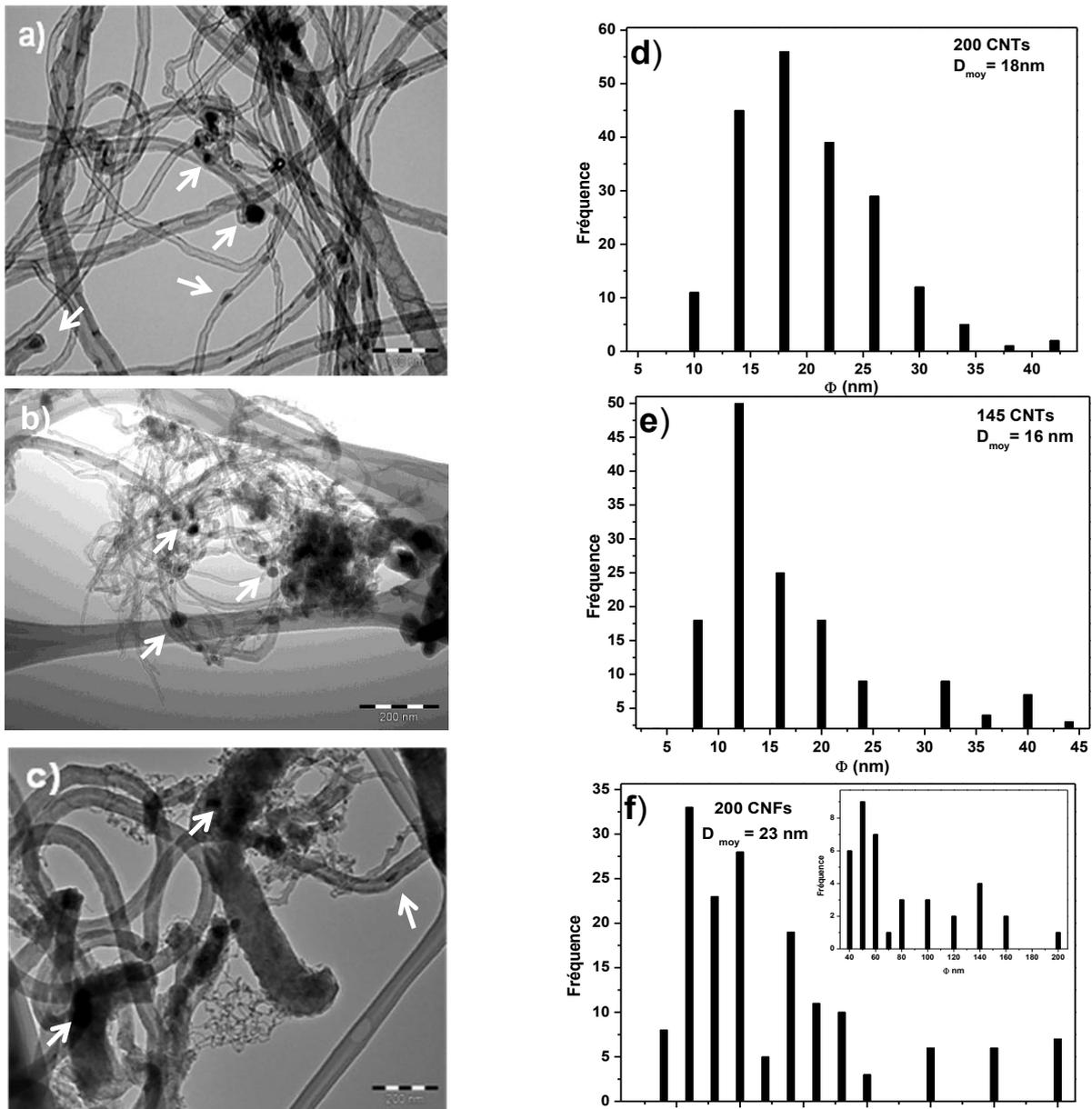


Figure II.14 : Clichés de MET des structures carbonées obtenues avec les trois systèmes catalytiques à base de : a) fer, b) cobalt et c) nickel- teneur théorique en métal $> 10\%_{\text{mass}}$.

Distribution du diamètre externe des structures carbonées obtenues avec les trois systèmes catalytiques à base de : d) fer, e) cobalt et f) nickel.

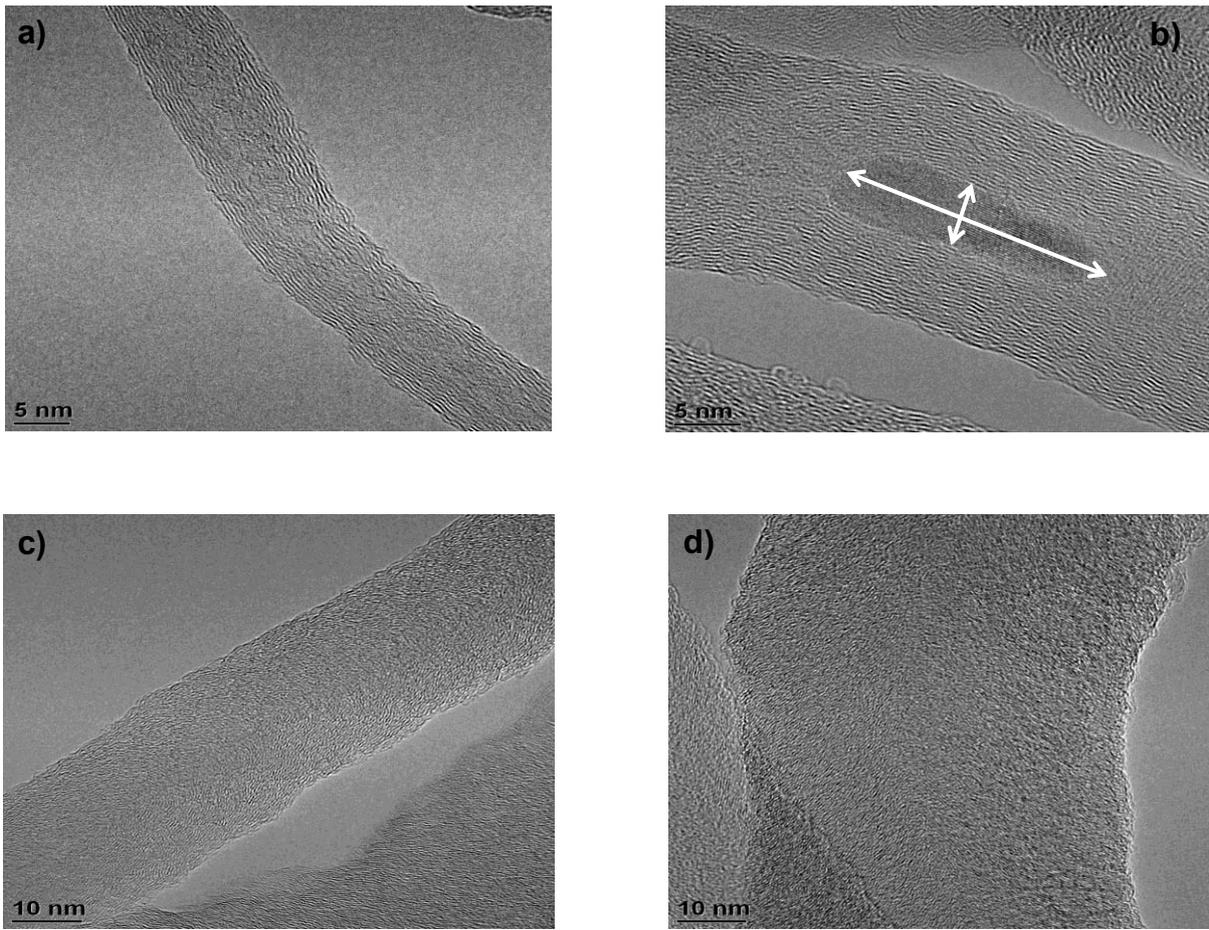


Figure II.15 : Clichés HRMET des MWCNTs (a-b) et de CNFs-H (c-d).

II-3-1-3 Etude paramétrique

Les tests catalytiques effectués dans les conditions 1 et 2 sur ces différents systèmes à base de fer, de cobalt et de nickel supportés sur HAP ainsi qu'à des charges en métal allant jusqu'à 10%w montrent que le système Ni(x)/HAP est le plus actif avec une activité de 92 g_C/g_{Ni}/h à une température de 600 °C. Les clichés de MET nous ont aussi montré que ce catalyseur n'est pas sélectif dans la synthèse de nanofibres de carbone puisqu'il y a deux distributions du diamètre externe. C'est pour ces raisons que nous avons décidé de continuer les tests catalytiques afin d'étudier l'influence de nouveaux paramètres tels que la température et la composition du mélange réactionnel.

* Effet de la température

Les trois systèmes catalytiques ont été testés dans la condition 1 et 2, c'est-à-dire en fonction de la teneur en carbone envoyé au moment de la réaction et à des températures différentes allant de 400 à 650 °C. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure II.16. Cette étude paramétrique, nous a permis de déterminer la température pour laquelle chaque système est le plus actif. Pour le fer elle correspond à 600 °C par contre le cobalt et le nickel eux sont actifs dès 400 °C. La productivité exprimée en g_C/g_{CATA} pour chaque système est de 2,68 ; 2,92 et 12,23 respectivement pour le fer, le cobalt et le nickel.

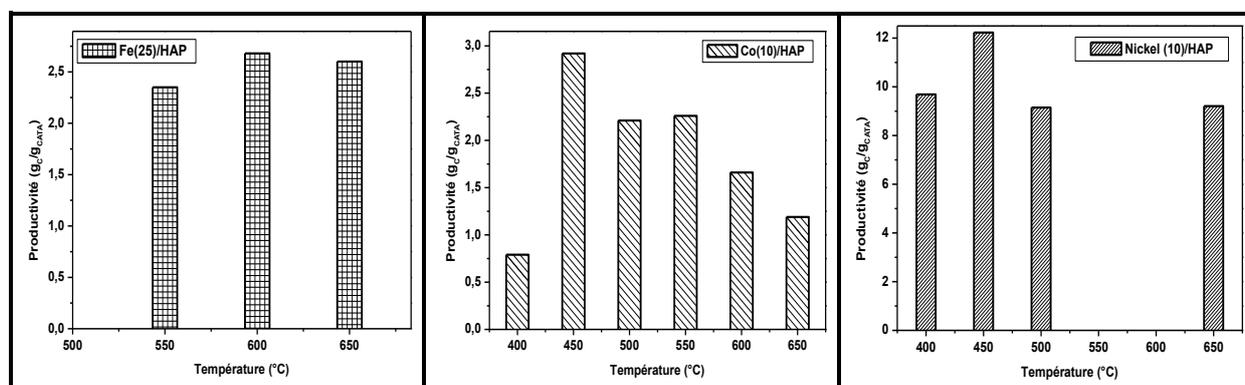


Figure II.16 : L'effet de la température dans la synthèse de nanotubes et de nanofibres de carbone. a) Fe(25)/HAP, b) Co(10)/HAP et c) Ni(10)/HAP.

Fer : $m_{cata} = 0,25$ g, testé dans les conditions 1, temps de dépôt 1h.

Cobalt : $m_{cata} = 0,5$ g, testé dans les conditions 1, temps de dépôt 1h.

Nickel : $m_{cata} = 0,5$ g, testé dans les conditions 2, temps de dépôt 1h.

L'utilisation de l'hydroxyapatite comme support dans la synthèse de nanotubes et nanofibres de carbone et les métaux de transition (Fe, Co et Ni) comme phases actives donnent des rendements importants à des températures plus basses avec une activité de 12 ; 30 et 120 $g_C/g_M/h$ pour le fer, le cobalt et le nickel respectivement à 450 °C. Ce qui correspond à deux fois les rendements reportés par Romero et al.

[127] aux catalyseurs au Nickel sur des supports zéolithes à une température de 550°C.

* **Influence du rapport Ar/H₂**

D'après les résultats décrit précédemment, on note que la teneur en carbone et le rapport du mélange réactionnel (Ar/H₂) (Figure II.17) peuvent avoir un effet non négligeable sur la productivité du système catalytique Ni(x)/HAP. D'après ces tests catalytiques, on peut conclure que le Ni(10)/HAP est plus actif dans les conditions suivantes : C₂H₄ (200sccm), H₂ (100sccm) et Ar (200sccm) et à une température de 450 °C avec une activité de 120 g_C/g_{Ni}/h.

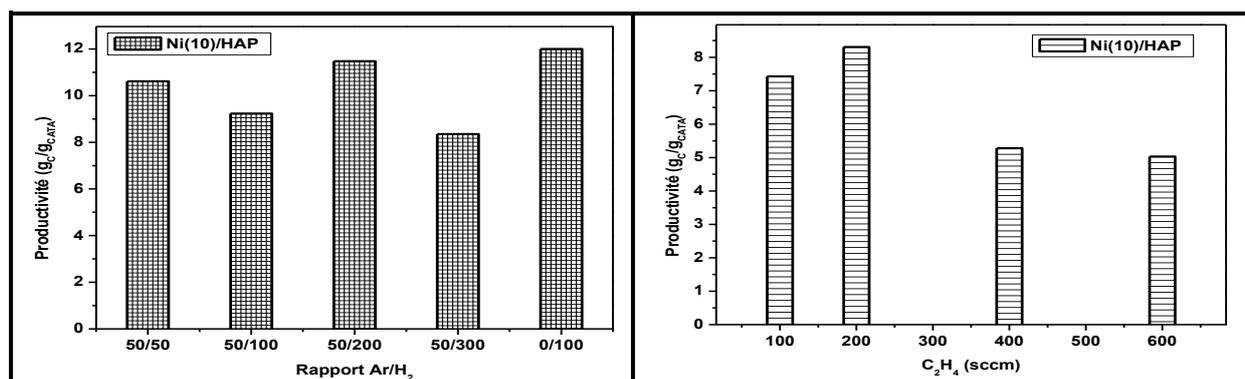


Figure II.17 : Etude paramétrique du système Ni(10)/HAP ($m_{CATA} = 250$ mg) en fonction de la teneur en C₂H₄ et du rapport Ar/H₂.

Les clichés MEB-FEG des structures carbonées produites en fonction du rapport Ar/H₂ sont présentés dans la figure II.18.

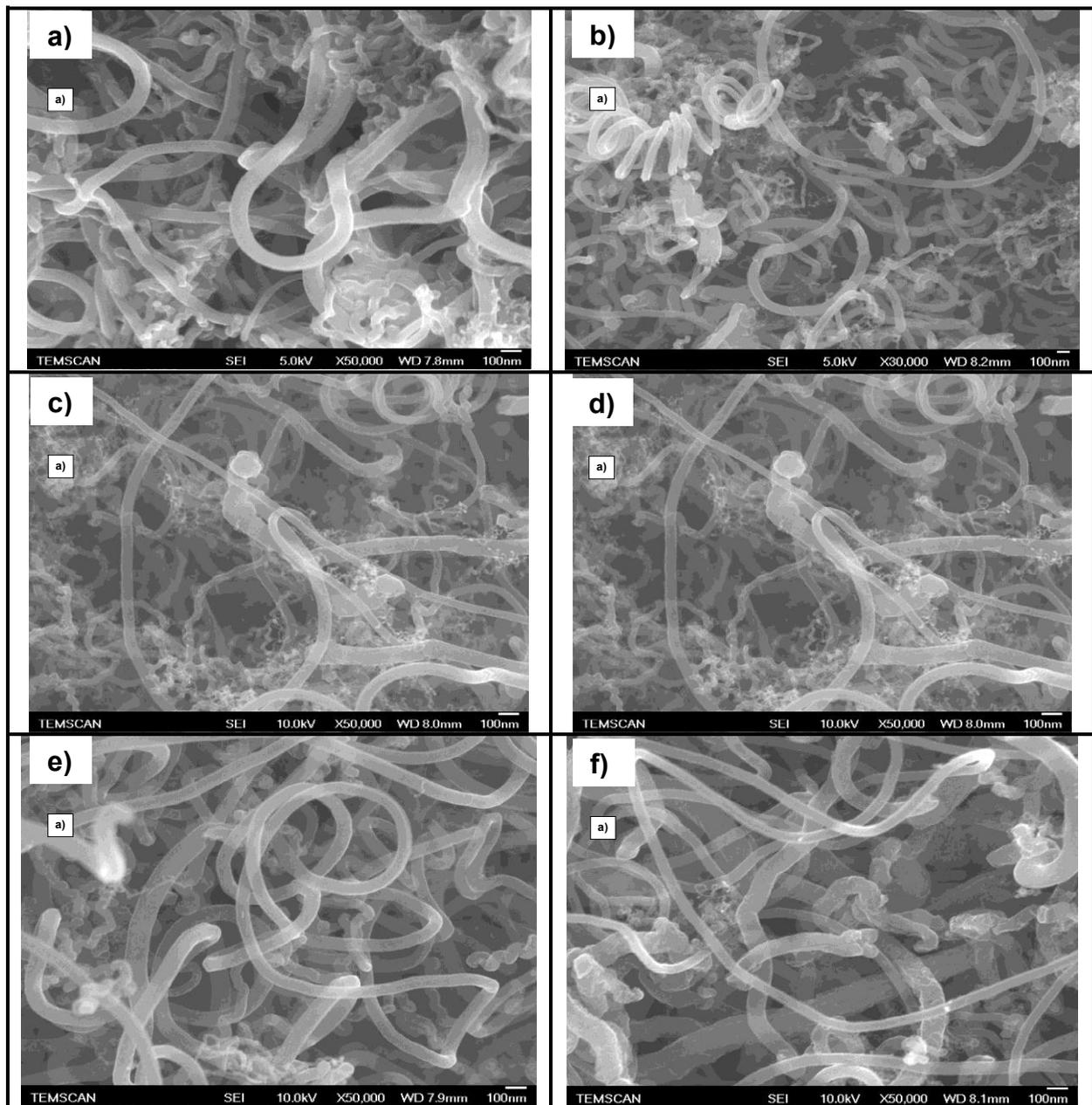


Figure II.18 : Clichés MEB-FEG des structures carbonées : système Ni(10)/HAP obtenues en fonction du rapport Ar/H₂ : a) 100/0, b) 50/50, c) 0/100, d) 50/200, e) 50/300 et f) 50/100.

L'observation au MEB-FEG des nanostructures produites nous montre que le rapport Ar/H₂ n'a pas d'effet remarquable sur la sélectivité. La distribution du diamètre externe est toujours hétérogène. Donc, aucun des paramètres que nous avons

étudié (température, quantité de carbone envoyée et rapport Ar/H₂) n'a d'influence sur la distribution de diamètre, par contre leur effet sur l'activité est remarquable.

II-3-1-4 Conclusion

D'après cette étude de la synthèse des CNTs et CNFs sur des catalyseurs à base de fer, cobalt et nickel, on peut conclure que les systèmes Fe(x) et Co(x) sont les plus intéressants sur le plan de la sélectivité. Sur le plan de l'activité, il apparaît que le système Ni(x) semble plus attractif dans la synthèse des CNFs (Tableau II.6).

Catalyseur 10 %w	Conditions du test	Productivité (g _C /g _{cata})	Activité catalytique (g _C /g _M /h)	Sélectivité : (MET)	Température D'oxydation (ATG) (°C)	I _D /I _G (Raman)	Distribution Φ _{ext} ^{*)} (nm)
Fe	Conditions 1	1,12	11,2	MWCNTs	581	1,57	18
Co	Conditions 1	2,92	29	MWCNTs	494	1,60	16
Ni	Conditions 2	12,23	122	CNFs-H	534 578	1,61	23

*) Φ_{ext} moyen, m_{cata} = 0,5 g.

Conditions 1 : C₂H₄ (60sccm), H₂ (120sccm) et Ar (160sccm).

Conditions 2 : C₂H₄ (200sccm), H₂ (100sccm) et Ar (200sccm).

Température de la réaction 450 °C pour le Ni et Co, 600 °C pour le Fe.

Tableau II.6 : Résultats récapitulatifs des tests catalytiques des systèmes monométalliques à base de fer, de cobalt et de nickel supportés sur l'hydroxyapatite.

L'utilisation de systèmes monométallique à base de fer, de cobalt et de nickel supportés sur de l'hydroxyapatite permet de produire des nanostructures de carbone par la technique C-CVD avec un rendement élevé et une bonne sélectivité en terme

de nanotubes (Co et Fe), et de nanofibres de carbone (Ni). Il faut signaler aussi que les systèmes à base de Ni et de Co sont plus actifs à des températures assez basses (450 °C). Pour les futures applications des nanostructures de carbone, il est nécessaire de les purifié pour éliminer le support, dans notre cas un simple lavage par HCl dilué permet d'éliminer le support HAP, contrairement au cas de l'alumine qui nécessite l'utilisation d'acides concentrés à des températures élevées.

II-3-2- Les systèmes bimétalliques

II-3-2-1 Etat de l'art

Dans cette partie nous montrerons ce que la catalyse bimétallique peut apporter à la synthèse des nanotubes en s'attardant particulièrement au rôle et l'influence des métaux choisis ainsi qu'à la qualité des matériaux produits. Le tableau II.7 présente les différents systèmes bimétalliques utilisés pour la synthèse des nanotubes de carbone ainsi que les références bibliographiques s'y reportant (étude non exhaustive).

Catalyseur	% _{mass} métal	Produits	Effets	Ref.
Fe-Ni/Al ₂ O ₃	50-65 Fe 5-10 Ni	MWCNTs	Augmentation du rendement	[128]
Fe-Ni/Al ₂ O ₃	47Fe/5Ni	MWCNTs	Augmentation du rendement	[129]
Fe-Ni/Al ₂ O ₃	20Fe/20Ni	MWCNTs	Augmentation du rendement Diminution du diamètre	[130]
Fe-Ni/Zéolite	5 (Fe+Ni)	MWCNTs	Augmentation du rendement	[131]
Fe-Ni/Al ₂ O ₃	20Fe/20Ni	MWCNTs	Diminution du diamètre	[132]

Fe-Co/Al ₂ O ₃	5 (Fe+Co)	MWCNTs	Augmentation du rendement	[133]
Fe-Co/SiO ₂	1 (Fe+Co)	SWCNTs	Diminution du diamètre	[134]
Fe-Pt/Verre	3-5Fe/1Pt (atomique)	MWCNTs	Baisse de la température de réaction	[135]
Ni-Pd/SiO ₂	?	MWCNTs	Augmentation du rendement	[136]
Fe-Pt/SiO ₂	5Fe/1Pt (at.)	SWCNTs	Augmentation du rendement	[137]
Co-Zn/Al ₂ O ₃	90 (Co+Zn)	MWCNTs	Changement de morphologie des NTC « octopus »	[138]
Fe-Zn/Zeolite	3Fe/1Zn (at.)	SWCNTs	Augmentation du rendement	[139]
Fe-Cu	7Fe/3Cu (at.)	CNFs	Changement de structure	[140]
Fe-Cu	7Fe/3Cu (at.)	CNFs	Changement de structure	[141]
Ni-Y	5Ni/1Y (at.)	SWCNTs	Diminution du diamètre	[142]
Co-V/Al ₂ O ₃	5 (Co+V)	MWCNTs	Diminution du diamètre	[143]
Ni-Mo/MgO	0,1Ni/1,2Mo (at.)	MWCNTs	Augmentation du rendement	[144]
Fe-Mo/MgO	1Fe/12Mo (at.)	MWCNTs	Augmentation du rendement	[145]
Fe-Mo/MgO	12Fe/5Mo	MWCNTs	Augmentation du rendement	[146]
Fe-Mo/Al ₂ O ₃	42-53 Fe 3-25 Mo	MWCNTs	Augmentation du rendement	[147]
Fe-W	7,5 (Fe+W)	MWCNTs	Joue sur la sélectivité	[148]
Fe-Cr/Al ₂ O ₃	12Fe-1,4Cr	MWCNTs	Augmentation du rendement	[149]
Fe-Mn /MgO-Al ₂ O ₃	18Fe/18Mn	MWCNTs	Augmentation du rendement	[150]

Ti-Co/Si	1Co/0,05Ti (at.)	MWCNTs	Augmentation du rendement	[151]
Fe-Sn	?	MWCNTs	Changement de structure, formation de NTC « entortillés »	[152]
Fe-In-Sn	1Fe/0,3In/ 0,03Sn (at.)	MWCNTs	Changement de structure, formation de NTC « entortillés »	[153]
Fe-S	1Fe/0,05S (at.)	SWCNTs	Diminution du diamètre	[154]
Fe-S	?	SWCNTs	Diminution du diamètre	[155]
Fe-S	?	SWCNTs	Diminution du diamètre	[156]
Fe-Ni-P	45Ni/28Fe/ 27P (at.)	MWCNTs	Changement de structure, NTC séquencés	[157]
Fe-Co- K/CaCO ₃	?	MWCNTs	Augmentation du rendement	[158]
Ni-K/SiO ₂	9,4Ni-4,8K	CNFs	Changement de structure	[159]
Fe- Co/CaCO ₃	5(Fe+Co)	MWCNTs	Sélectivité Excellente reproductibilité Contrôle du diamètre	[160]
Co-Mo/SiO ₂	(1Co2Mo) (at)	MWCNTs	Changement de la morphologie	[161]
Fe-Co/Al ₂ O ₃	1,95Fe2,06C °	MWCNTs (+ C A)	Diminution de la sélectivité Baisse de la productibilité	[162]
Fe-Mo/MgO	(0 à 1) FexMoy	MWCNTs CNFs	Amélioration de la sélectivité	[163]

Ni-V/ZSM-5	2,5Ni2,5V	MWCNTs	Amélioration de la structure	[164]
Fe _x Co _{5-x} /CaCO ₃	2,5Fe2,5Co	MWCNTs	Contrôle du diamètre	[165]
Co-X, /zeolithe ou Al ₂ O	(1 à 5) Co _x X _y X= Mo, Fe ou V	MWCNTs	Augmentation du rendement Contrôle du diamètre	[166]

Tableau II.7 : Récapitulatif de différents systèmes bimétalliques utilisés pour la synthèse de nanotubes de carbone.

Comme dans tout procédé catalytique, le catalyseur représente l'élément essentiel dans la synthèse des nanostructures de carbone. Dans cette étude bibliographique, nous avons vu que sa composition chimique était importante et que tous les métaux ne pouvaient pas donner lieu à la formation de nanotubes de carbone **[167,168]**. C'est seulement dans le cas du cobalt, du fer et du nickel où l'on forme des carbures métastables et où l'on a une bonne solubilité du carbone que l'on observera des nanostructures carbonées. Dans ce cas, le second métal peut être utilisé pour modifier les propriétés du catalyseur (augmentation de la solubilité du carbone, changement de la structure cristallographique de la nanoparticule par exemple) ou bien pour accélérer la cinétique d'une étape du mécanisme de croissance telle que par exemple la décomposition du précurseur carboné. En plus des propriétés que nous venons de citer, le second métal peut avoir un effet aussi sur la sélectivité, le contrôle du diamètre, ou la température de réaction. Dans la suite de notre travail, nous avons testé les systèmes bimétalliques MM'/HAP (Fe-Ni ; Ni-Co ; Fe-Co) supportés sur l'hydroxyapatite dans la synthèse de nanostructures de carbone.

II-3-2-2 Préparation des systèmes catalytiques MM'/HAP (Fe-Ni ; Ni-Co ; Fe-Co)

La préparation des systèmes catalytiques bimétalliques a été faite par co-imprégnation de l'hydroxyapatite avec un mélange des précurseurs métalliques à température ambiante en introduisant le support dans une solution de nitrate de fer $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, de nickel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ou de cobalt $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ selon le système catalytique désiré FexNiy , FexCoy ou CoxNiy . Le mélange est chauffé jusqu'à évaporation totale. Le solide obtenu est séché à l'étuve à 100 °C, puis calciné à 550 °C pendant 12h. Les échantillons avec différentes teneurs en MM' seront désignés par MxM'y/HAP où x et y indiquent les pourcentages en poids du métal. (1-9 ; 2-8 ; 3-7 ; 5-5 et 7-3).

II-3-2-3 Caractérisations des systèmes bimétalliques

*** Microscopie électronique à balayage (MEB-FEG)**

L'étude par microscopie électronique à balayage des trois combinaisons des systèmes catalytiques à base de fer, cobalt et nickel montre que l'ajout du métal, ne modifie pas la morphologie des catalyseurs vis-à-vis du support apatitique (Figure II.20 et II.4.a).

Nous avons pu effectuer une analyse EDX d'un certain nombre de particules de ces échantillons choisies dans des zones différentes. L'analyse a montré que les phases actives sont présentes sur l'ensemble des particules de catalyseurs avec une dispersion homogène des métaux sur l'ensemble des échantillons analysés dans un rapport approximatif 50:50. Ces observations montrent la présence des éléments cibles tels que le calcium, le phosphore et les phases métalliques (Figure II.20).

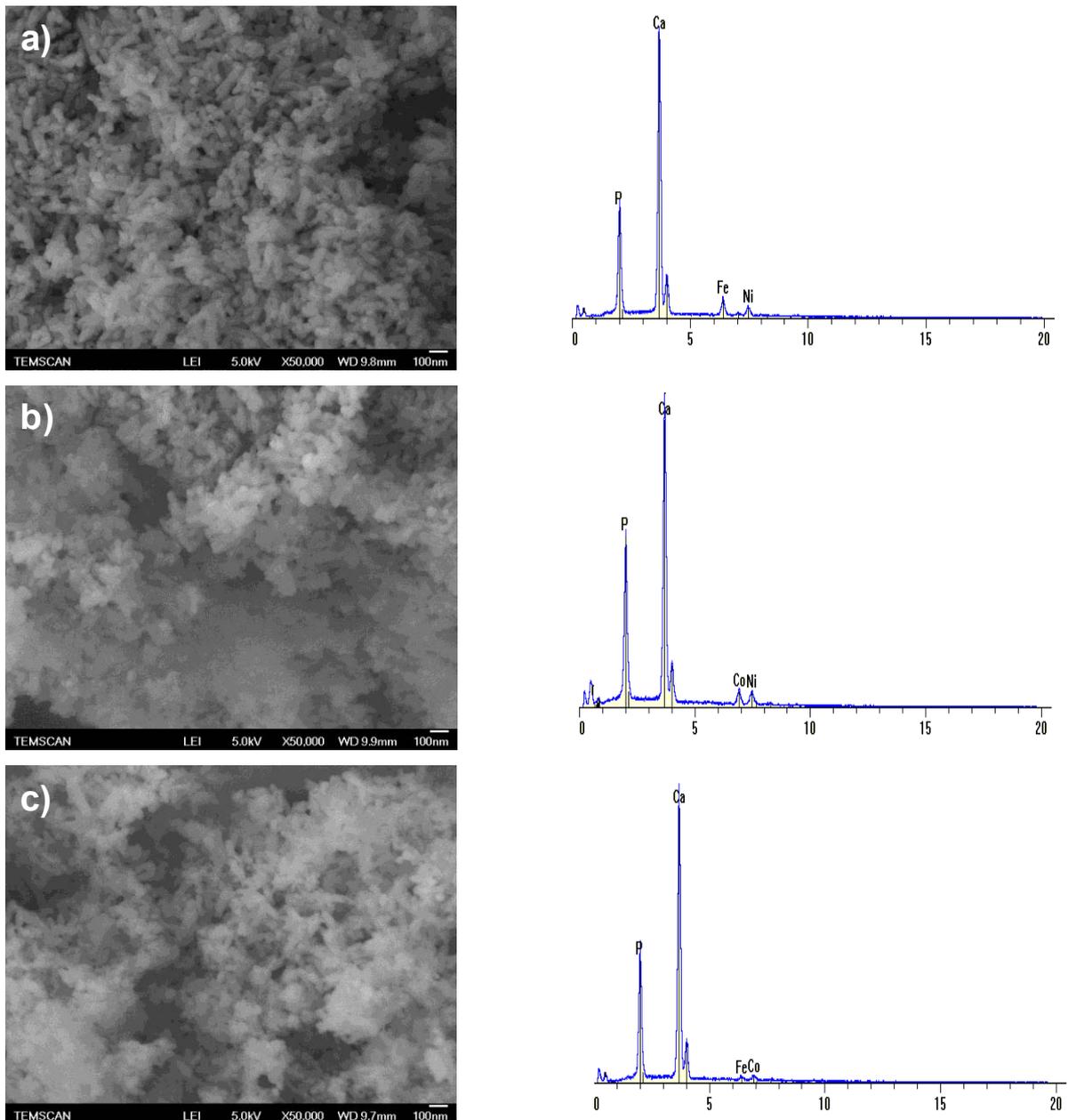


Figure II.20 : Clichés MEB et analyse EDX du support et des systèmes catalytiques $M_5M'_5/HAP$: a) Fe_5Ni_5 , b) Co_5Ni_5 et c) Fe_5Co_5 supportés sur HAP et calcinés à $550^\circ C$.

* Diffraction des rayons X

L'analyse par DRX des 3 systèmes catalytiques de charge 50:50 supportés sur l'hydroxyapatite nous permet d'identifier les phases métalliques sous leurs formes oxydées après un traitement thermique à $550^\circ C$ sous air (Figure II.21).

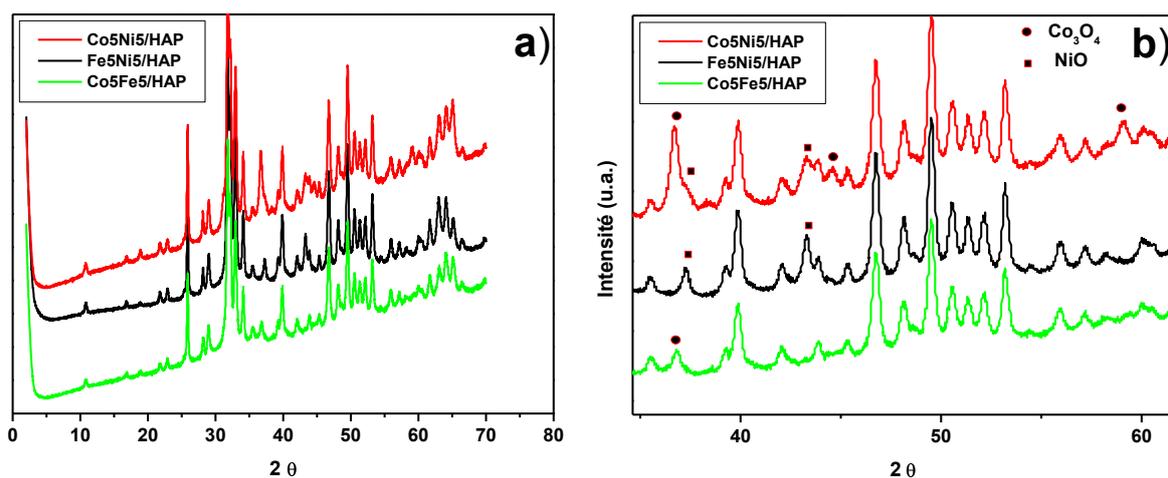


Figure II.21 : DRX des systèmes bimétalliques : a) Co5Ni5, Fe5Ni5 et Co5Fe5 ; et b) Zoom sur 2θ (35 à 62°).

Le tableau II.8 regroupe les phases identifiées et leur attribution. (Pour l'oxyde de nickel (NiO) [ICDD 01-089-5881] et pour l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) [ICDD 00-009-0418]).

Catalyseurs MM'/HAP	$2\theta^\circ$ (hkl)				
	Co5Ni5	36,70	37,26	43,30	44,61
Fe5Ni5	–	37,26	43,30	–	–
Co5Fe5	36,70	–	–	–	59,12
attribution	Co_3O_4 (311)	NiO (222)	NiO (400)	Co_3O_4 (400)	Co_3O_4 (511)

Tableau II.8 : Phases identifiées par DRX des systèmes bimétalliques $M_5M'_5/\text{HAP}$.

L'analyse par DRX nous montre que, comme nous l'avons signalé au paravent dans le cas des catalyseurs monométalliques (Figure II.2.b), que l'oxyde de fer n'est pas identifié dans ce cas des systèmes bimétalliques.

* Spectroscopie d'absorption IR

Les spectres IR des échantillons $M_5M'_5/HAP$ préparés par co-impregnation sont analogues à celui du support HAP ; ils sont rassemblés sur la figure II.22. L'ajout des phases métalliques sur le support n'altère pas le spectre IR du support.

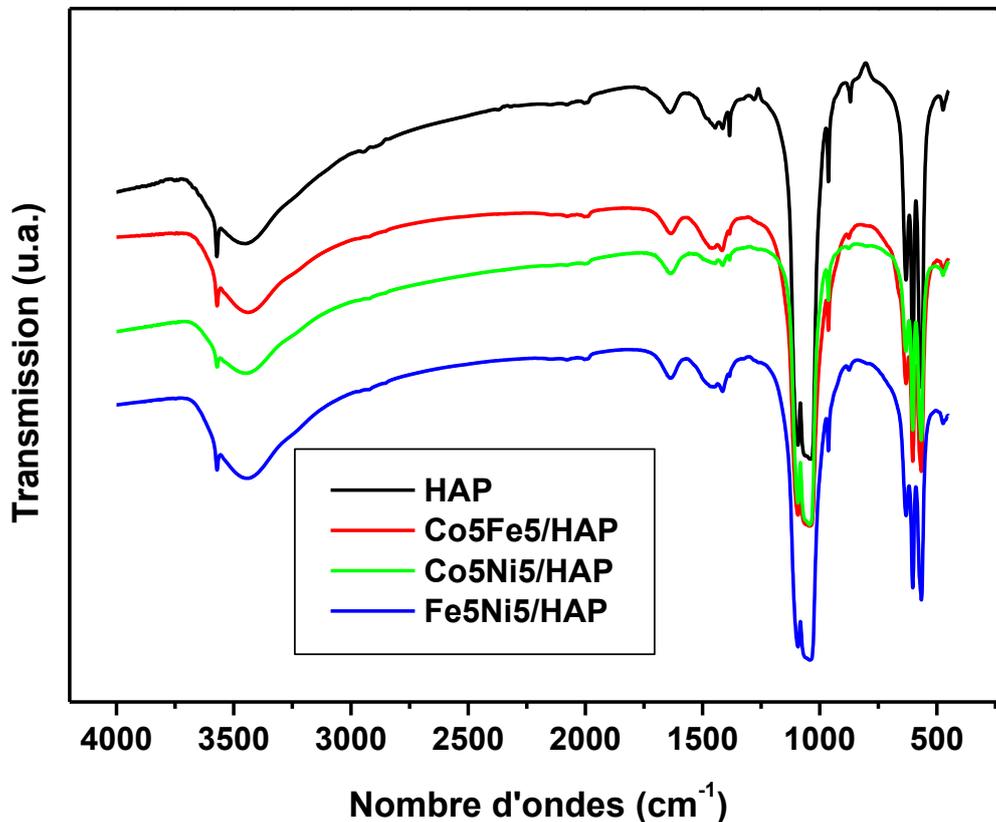


Figure II.22 : Spectre IR du support HAP et des systèmes bimétalliques Co5Fe5, Co5Ni5 et Fe5Ni5 supportés sur HAP.

Pour commencer les tests catalytiques, nous nous sommes intéressés aux combinaisons les plus évidentes, c'est à dire celles entre le fer, le cobalt et le nickel. En effet, il semble logique qu'en combinant deux de ces trois métaux essentiels à la synthèse de nanotubes (Tableau II.7), on puisse dépasser les performances d'un système monométallique.

II-3-2-4 Influence du métal sur l'activité

* Le système catalytique Fe-Ni

Le test catalytique sur le système Fe-Ni supporté sur HAP a été effectué sur une série d'échantillons présentant des pourcentages en métal dont la charge totale en masse est 10%. Nous avons préparé 5 séries de catalyseurs de formule Fe_xNi_y/HAP avec x et y variant entre 1 et 10 par exemple Fe_7Ni_3 , Fe_5Ni_5 , Fe_3Ni_7 , Fe_2Ni_8 et Fe_1Ni_9 . D'après les résultats des tests catalytiques, on peut distinguer deux familles de catalyseurs : l'une présentant une faible activité (Fe_7Ni_3 , Fe_5Ni_5), l'autre une activité modérée (Fe_3Ni_7 , Fe_2Ni_8 et Fe_1Ni_9). Donc l'ajout du fer au nickel diminue l'activité catalytique du système Ni. (Figure II.23).

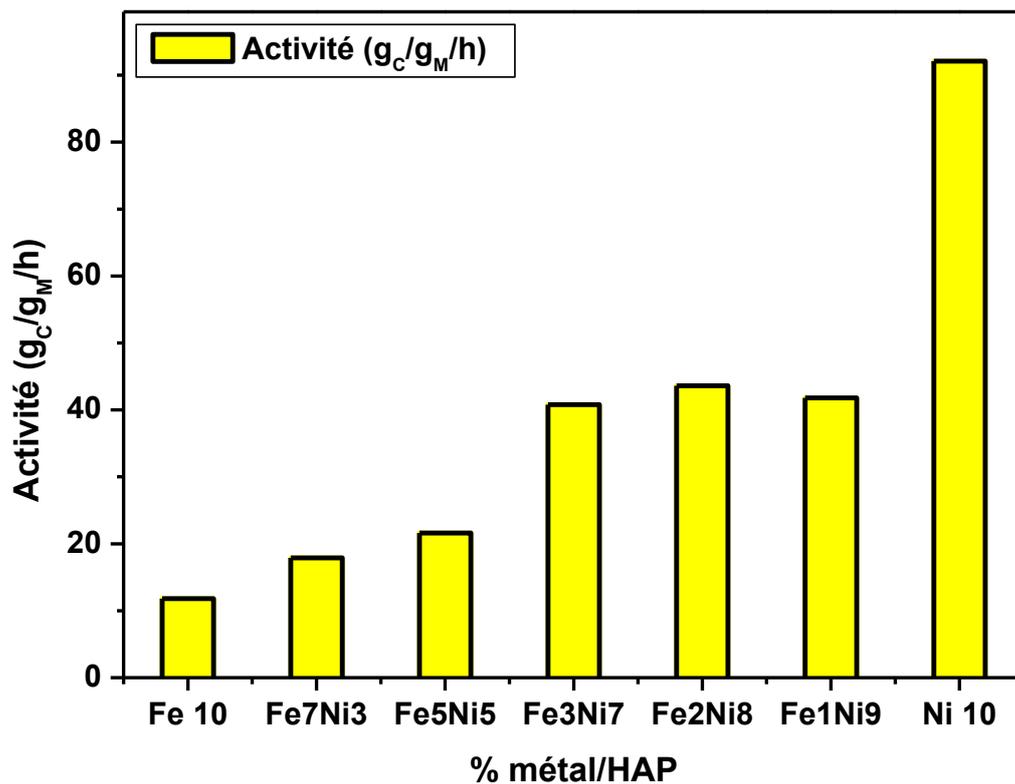


Figure II.23. : Activité et productivité des systèmes Fe_xNi_y/HAP testés à 600 °C et dans les conditions 2.

Les analyses thermogravimétriques montrent que les pertes de masse varient en fonction de la teneur en nickel dans les différents systèmes catalytiques Fe_xNi_y/HAP . Dans le cas de Fe_7Ni_3 , on notera la présence nette de deux types de structures carbonées qui se décomposent respectivement à 519 °C et 565 °C (Figure II.24).

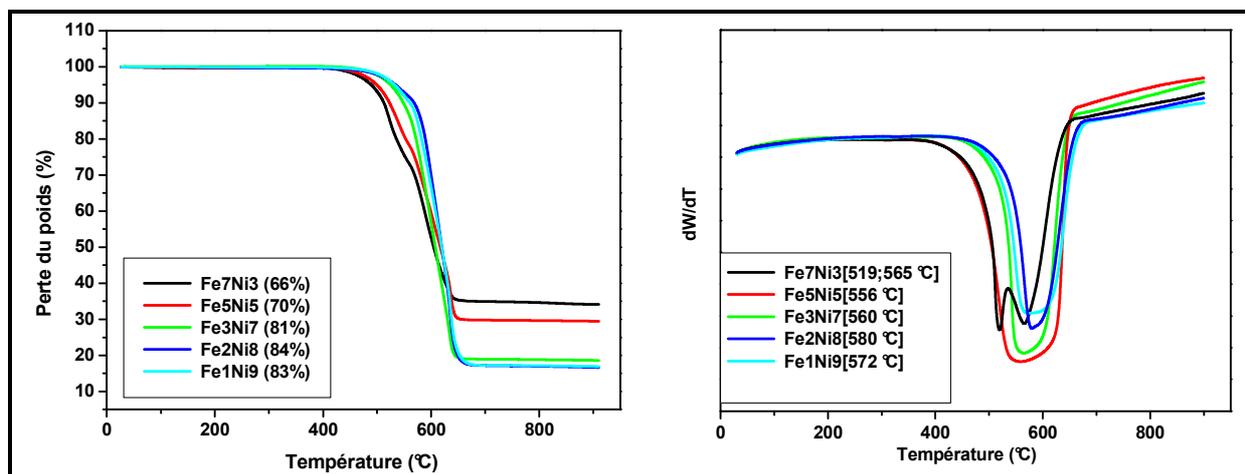


Figure II.24 : Analyses thermo-gravimétriques des produits obtenus avec des systèmes Fe_xNi_y/HAP testés à 600 °C et dans les conditions 2.

Le spectre Raman montre deux bandes de vibration principales la première vers 1328 cm^{-1} (bande de défauts D) et la deuxième vers 1583 cm^{-1} (bande graphite G) (Figure II.25). Le calcul du rapport d'intensité I_D/I_G pour le Fe (10) et Ni(10) est de 1,50 et 1,68 respectivement. En comparaison avec les systèmes bimétalliques Fe-Ni, on remarque que l'ajout du nickel aux systèmes catalytiques à base de fer se reflète sur la structure et la cristallinité des matériaux produits. Le rapport I_D/I_G grandit avec la teneur en nickel, ce qui se traduit par la présence de défauts dans la structure des matériaux produits (Figure II.26).

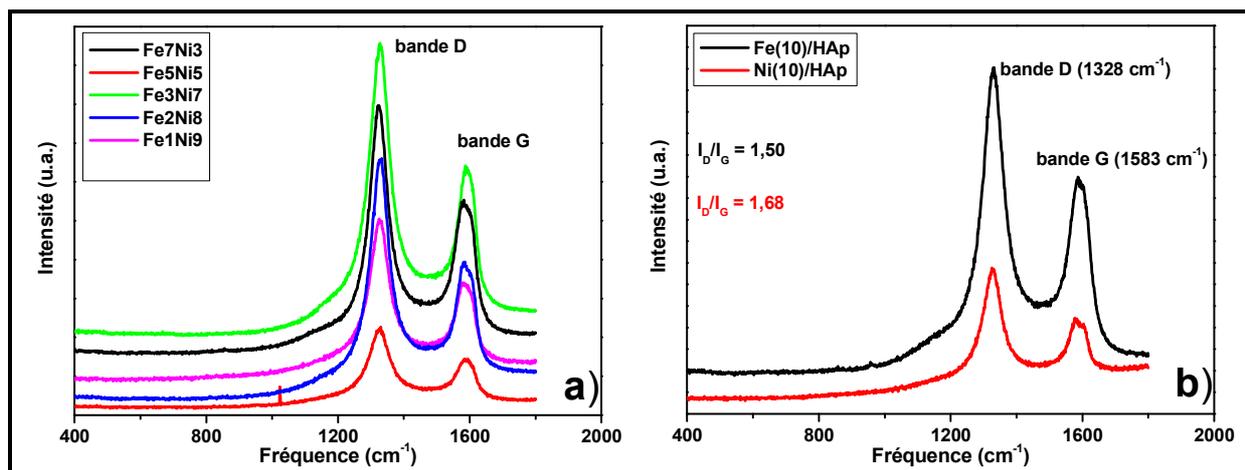


Figure II.25 : Spectres Raman ($\lambda = 632,82 \text{ nm}$) des échantillons produits pour a) des systèmes $\text{Fe}_x\text{Ni}_y/\text{HAP}$ et b) pour le système $\text{Fe}(10)/\text{HAP}$ et $\text{Ni}(10)/\text{HAP}$.

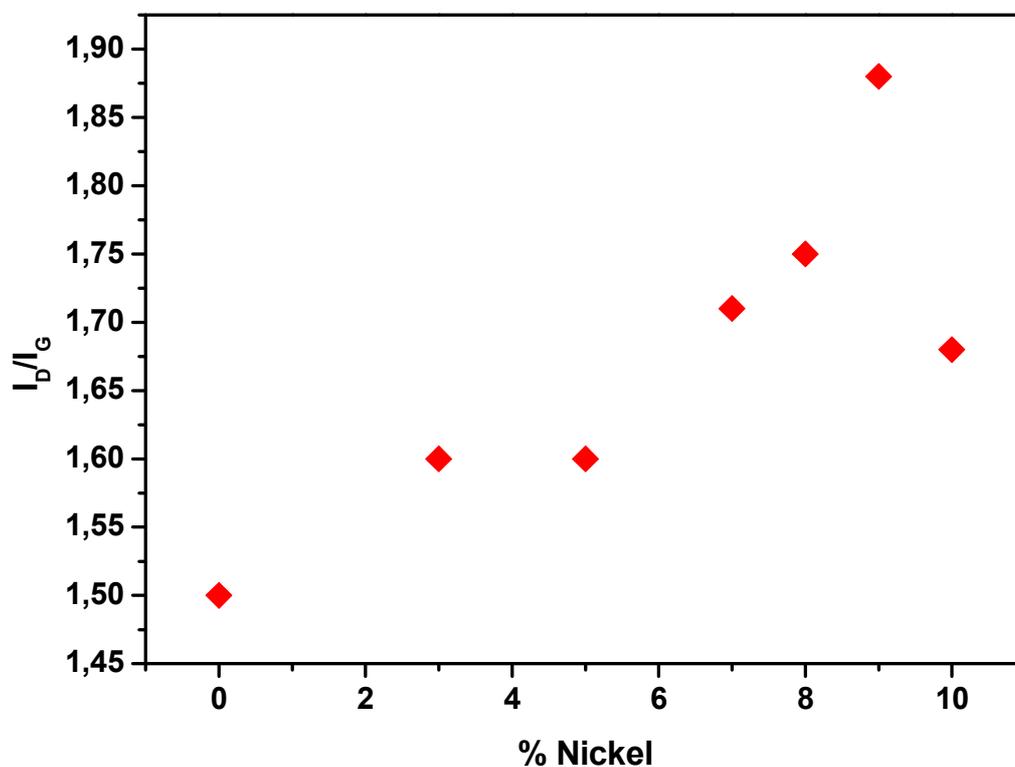
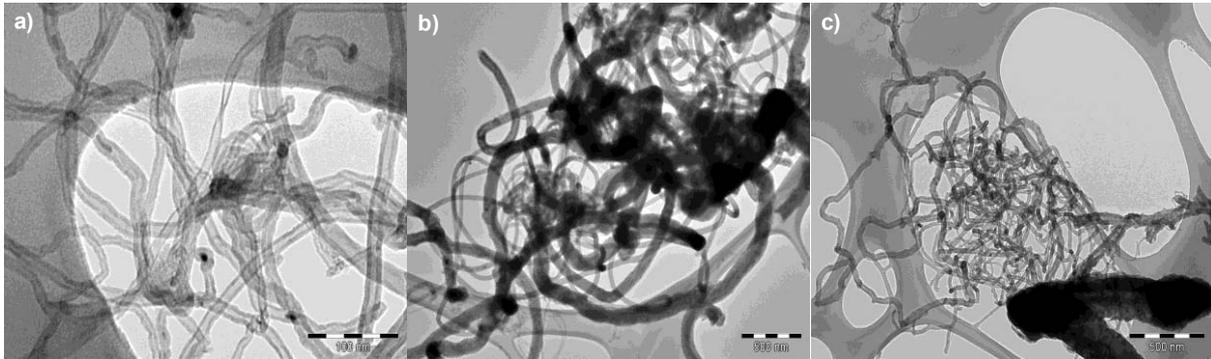


Figure II.26 : Rapport I_D/I_G des systèmes $\text{Fe}_x\text{Ni}_y/\text{HAP}$ (x et y variant entre 1 et 10).

Les clichés du MET (Figure II.27) des matériaux produits dans les trois systèmes catalytiques sélectionnés nous permettent de confirmer, dans le cas du catalyseur Fe_3Ni_7 , la présence de CNTs et de CNFs en raison de la teneur non négligeable en

fer. On peut conclure que l'ajout du métal Fe au Ni permet d'améliorer la sélectivité des CNTs avec une diminution remarquable de l'activité de 91 à 43 $g_C/g_M/h$ sur le catalyseur Fe1Ni9. L'activité des systèmes décroît dans le sens : Ni10 > Ni8Fe2 > Fe10.



*Figure II.27 : Clichés de MET des structures carbonées produits par 3 catalyseurs à base de fer et nickel supportés sur HAP.
a) Fe7Ni3, b) Fe5Ni5 et c) Fe3Ni7.*

Les clichés du MET nous montrent que le système Fe_xNi_y/HAP n'est pas sélectif dans la synthèse de nanostructures carbonées. L'ajout du Ni en faible quantité permet d'améliorer l'activité de catalyseur (Fe7Ni3) comme il a été reporté dans le cas de Fe :Ni=10 :1 sur alumine.[129]. La distribution du diamètre est de 4,6 à 18 nm, 4 à 132 nm et 3,9 à 250 nm avec un diamètre moyen de 10, 35 et 29 nm pour le Fe7Ni3, Fe5Ni5 et Fe3Ni7, respectivement.

* Le système catalytique Fe-Co

Le deuxième système catalytique bimétallique est à base de Fe-Co et est étudié avec la même série de pourcentages que précédemment. L'activité catalytique dans ce cas devient importante surtout pour les deux systèmes Co7Fe3 et Co2Fe8 : il y a un effet synergique entre les deux phases métalliques ce qui entraîne une

augmentation de la productivité par un facteur de 2 après ajout de cobalt en comparaison au fer seul (Figure II.28).

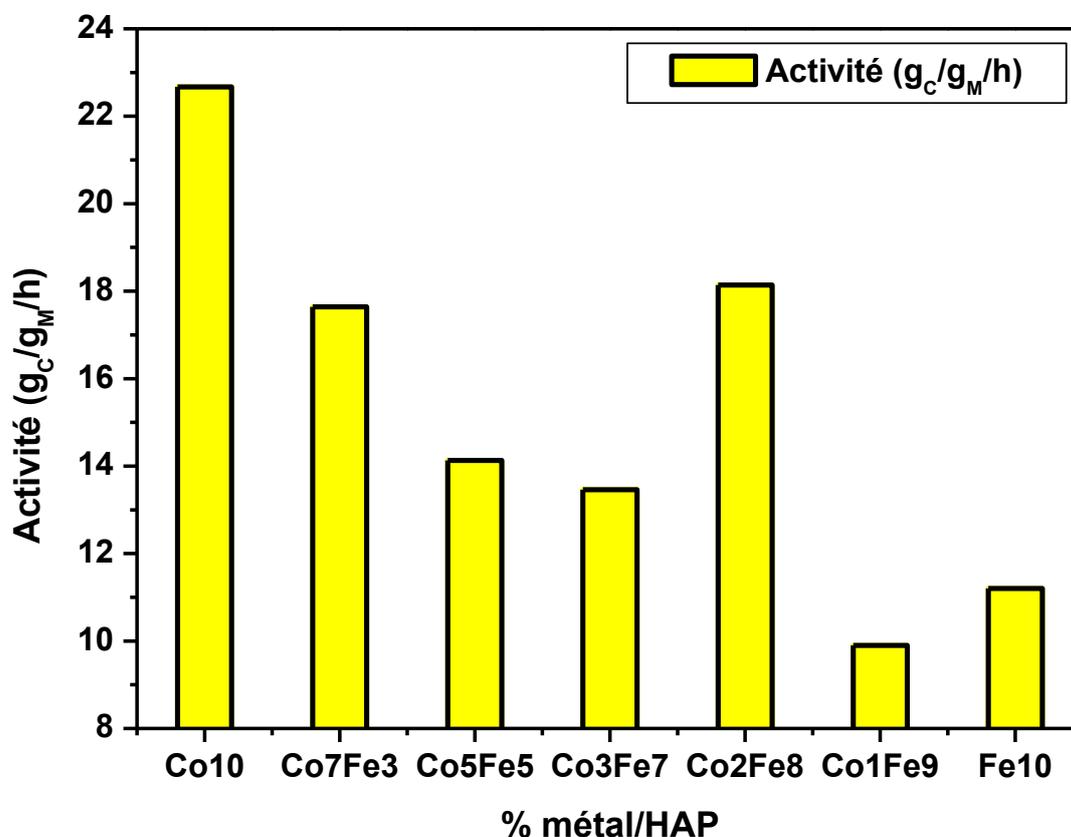


Figure II.28 : Activité et productivité des systèmes Fe_xCo_y /HAP testés à 550 °C et dans les conditions 1.

Les analyses thermogravimétriques montrent que les pertes de masse varient de 45 à 70% en fonction de la teneur en cobalt dans la composition des systèmes catalytiques Fe_xCo_y /HAP. Dans le cas de Fe_5Co_5 on note la présence de deux types de structures carbonées qui se décomposent à 495 °C et 537 °C respectivement (Figure II.29). Cela signifie que le matériau produit n'est pas homogène.

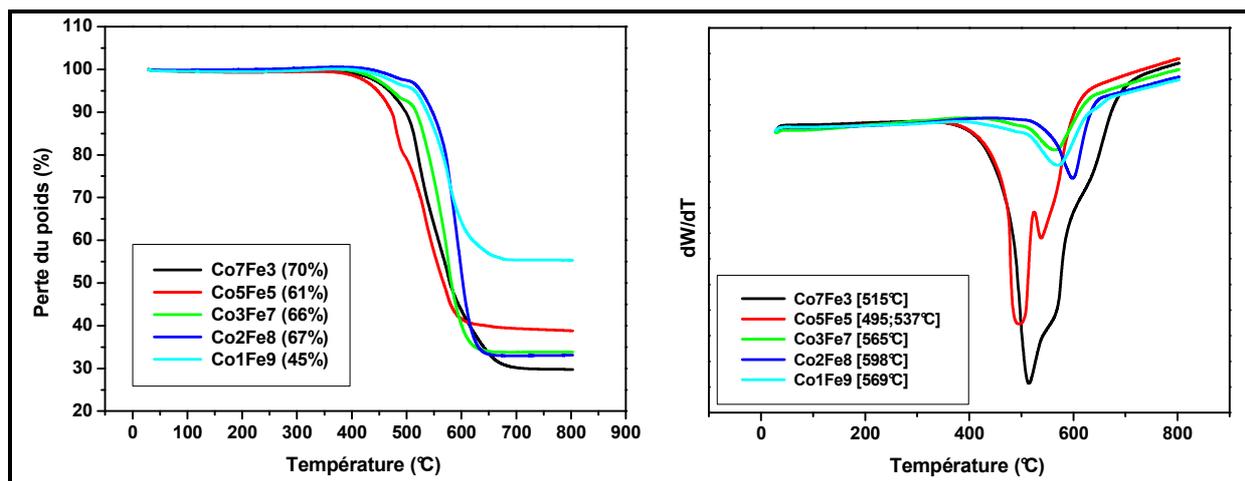


Figure II.29 : Analyses thermo-gravimétriques des produits obtenus avec des systèmes Fe_xCo_y/HAP testés à 550 °C et dans les conditions 1.

La spectroscopie Raman montre deux bandes de vibration principales la première vers 1306 cm^{-1} (bande de défauts D) et la deuxième vers 1591 cm^{-1} (bande graphite G) (Figure II.30). Le calcul du rapport d'intensité I_D/I_G pour le Fe (10) et Co(10) est respectivement de 1,50 et 1,58. En comparaison avec les systèmes monométalliques, on remarque que l'ajout du cobalt aux systèmes catalytiques à base de fer se reflète sur la structure et la cristallinité des matériaux produits : le rapport I_D/I_G grandit avec la teneur en cobalt. (Figure II.31).

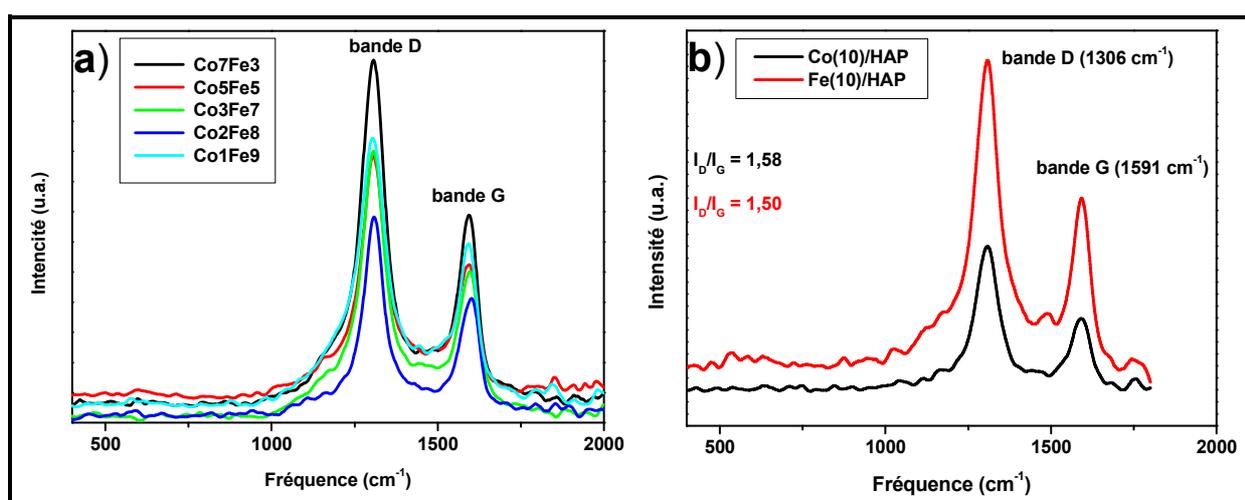


Figure II.30 : spectres Raman ($\lambda = 785\text{ nm}$) des échantillons produits par a) des systèmes Fe_xCo_y/HAP et b) par le système $Fe(10)/HAP$ et $Co(10)/HAP$.

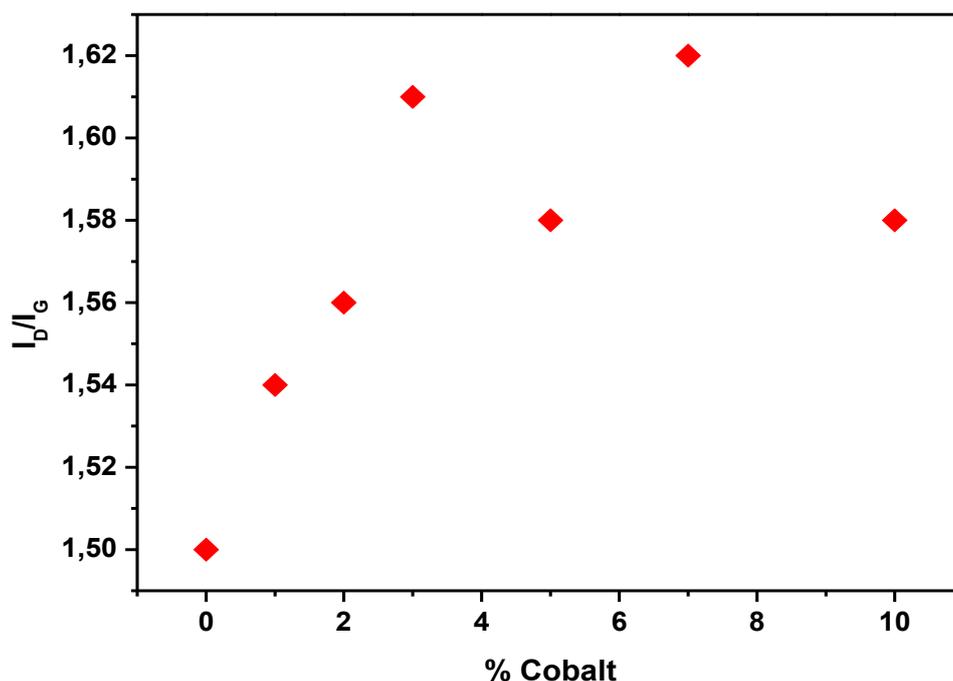


Figure II.31 : le rapport I_D/I_G des systèmes Fe_xCo_y/HAP (x et y variant entre 1 et 10).

L'analyse des clichés MET (Figure II.32) nous permet de confirmer la présence de nanotubes de carbone multi-feuillets. Donc les deux phases sont sélectives dans la réaction de synthèse des MWCNTs. L'activité catalytique décroît dans le sens suivant : $Co_{10} > Fe_8Co_2 > Fe_{10}$ contrairement au cas des systèmes bimétalliques à base du Fe-Ni qui eux ne sont pas sélectifs dans le cas des CNTs.

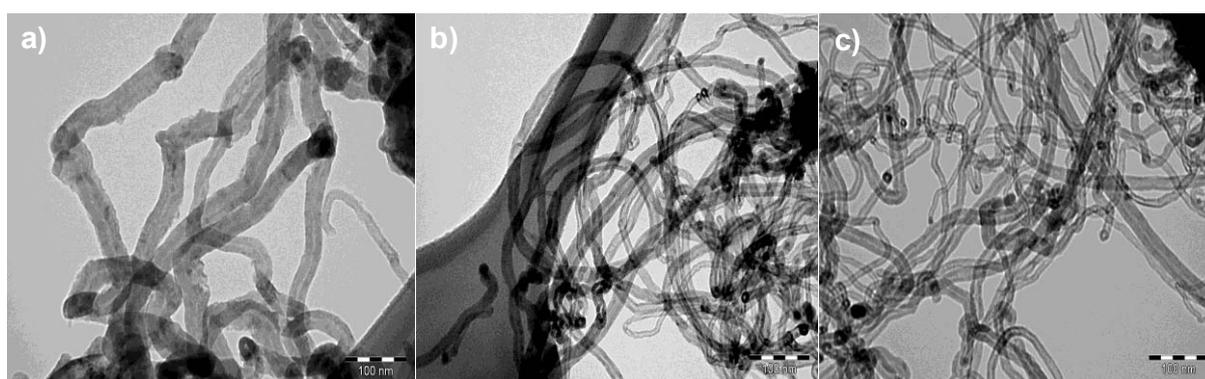


Figure II.32 : Clichés de MET des structures carbonées produits par 3 catalyseurs à base du fer et cobalt supportés sur HAP.

a) Co_7Fe_3 , b) Co_5Fe_5 et c) Co_3Fe_7 .

Les clichés de MET nous montre que le système FexCoy/HAP est sélectif dans la synthèse de nanotubes de carbone. L'ajout du Co en faible quantité permet d'améliorer l'activité du catalyseur. La distribution du diamètre externe moyen de trois échantillons analysés, varie de 14 à 28 nm en fonction de la composition du catalyseur (Figure II.33). L'ajout du cobalt entraîne une diminution du diamètre externe.

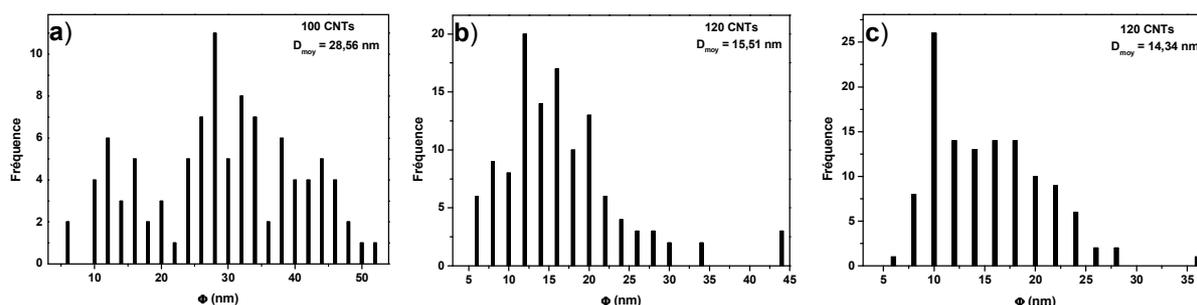


Figure II.33 : Distribution du diamètre externe des systèmes Co_xFe_y/HAP .

a) Co_7Fe_3 , b) Co_5Fe_5 et c) Co_3Fe_7 .

* Le système catalytique Ni-Co

Le troisième système catalytique à base de Ni-Co a été testé à la température de 450° C, afin de voir l'influence de l'ajout de cobalt sur l'activité catalytique du système au Ni. Le catalyseur Co_2Ni_8 est légèrement plus actif que les catalyseurs $Ni(x)/HAP$, cela pourrait s'expliquer par le fait que le cobalt favorise la diffusion du carbone sur les particules du nickel. L'activité catalytique décroît dans le sens $Ni_8Co_2 > Ni \gg Co$ (Figure II.34).

* Le système bimétallique Co5Ni5

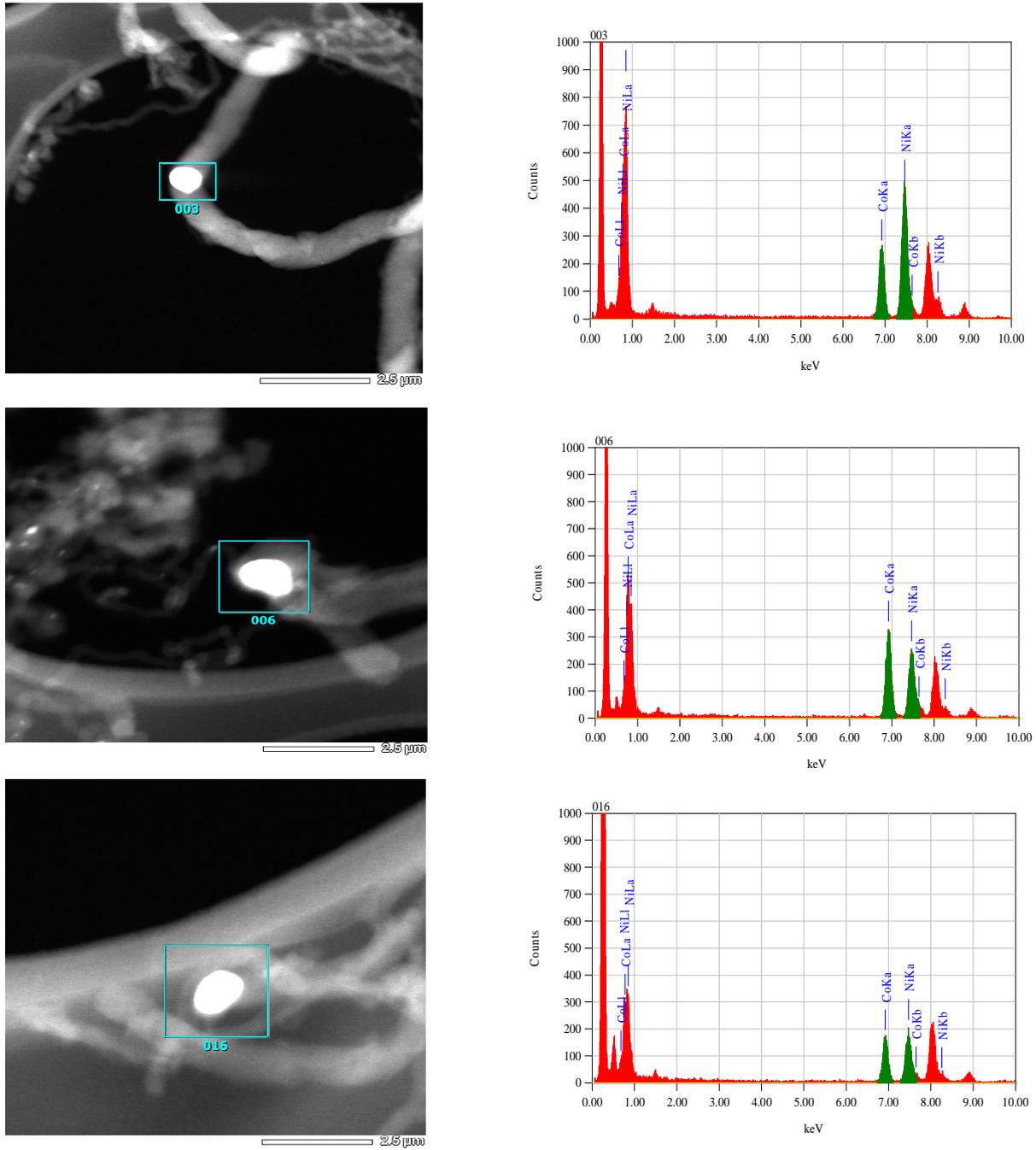


Figure II.40 : Clichés HRTEM couplé à l'EDX du système bimétallique Co₅Ni₅.

La spectroscopie Raman montre deux bandes de vibration principales la première vers 1306 cm^{-1} (bande de défauts D) et la deuxième vers 1591 cm^{-1} (bande graphite G) (Figure II.36). Le calcul du rapport d'intensité I_D/I_G pour le Ni (10) et Co(10) est respectivement de 1,68 et 1,58. En comparant avec les systèmes monométalliques, on remarque que l'ajout du cobalt aux systèmes catalytiques à base de nickel se reflète sur la structure et la cristallinité des matériaux produits. Le rapport I_D/I_G diminue avec les faibles teneurs de cobalt, puis présente une légère augmentation. Cela signifie qu'il y a de fortes interactions entre les phases quand il s'agit des mêmes charges en masse (Figure II.37).

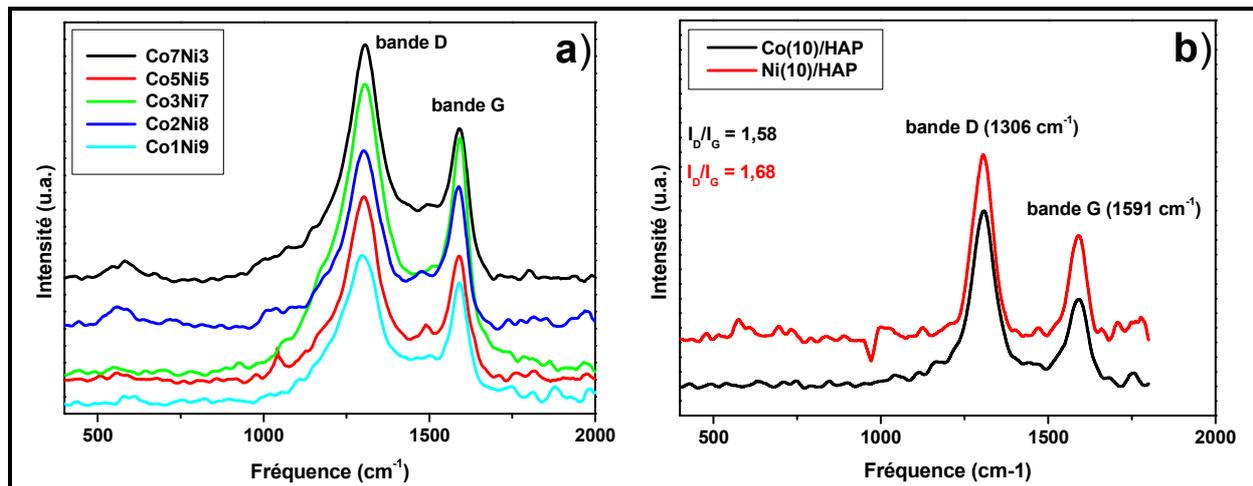


Figure II.36 : Spectres Raman ($\lambda = 785\text{ nm}$) des échantillons produits par a) des systèmes $\text{Ni}_x\text{Co}_y/\text{HAP}$ et b) par le système $\text{Ni}(10)/\text{HAP}$ et $\text{Co}(10)/\text{HAP}$.

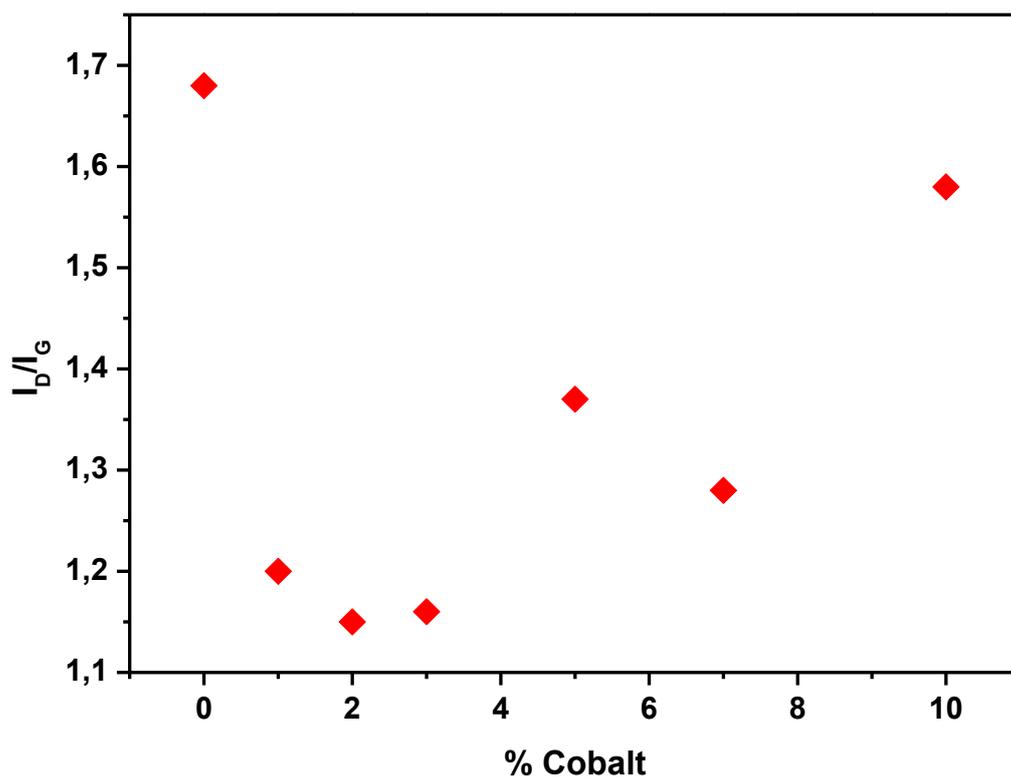


Figure II.37 : le rapport I_D/I_G des systèmes $NixCoy/HAP$ (x et y variant entre 1 et 10).

L'analyse de clichés MET (Figure II.38) nous permet de visualiser les nouvelles structures nanocarbonees produites. On remarque l'apparition de nanotubes de forme hélicoïdale. Donc le système bimétallique Ni-Co n'est pas sélectif dans la synthèse de nanostructures de carbone. Au contraire il favorise la croissance de nouvelles structures. L'activité catalytique décroît dans le sens suivant : $Ni_8Co_2 > Ni_{10} > Co_{10}$ sens opposé à celui du système bimétallique à base du Fe-Ni (non sélectif dans le cas des CNTs).

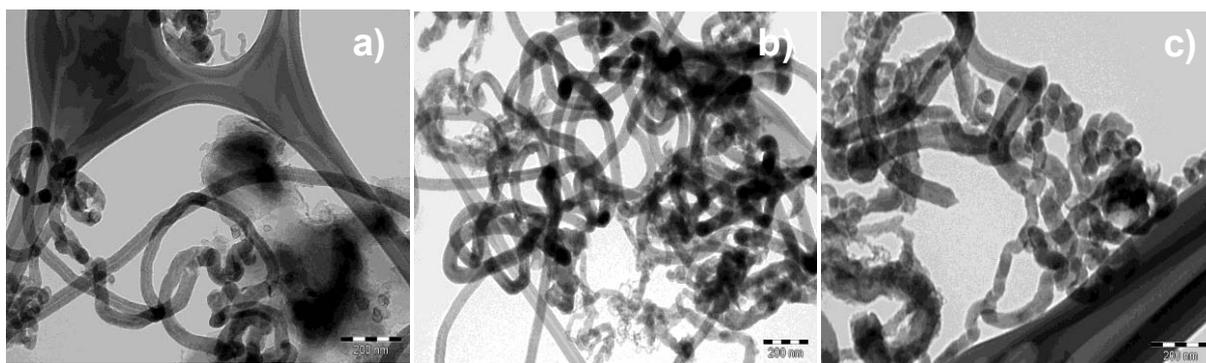


Figure II.38 : Clichés de MET des structures carbonées produits par 3 catalyseurs à base de nickel et cobalt supportés sur HAP : a) Co7Ni3, b) Co5Ni5 et c) Co3Ni7.

Les clichés de MET nous montre que le système CoxNiy/HAP est sélectif dans la synthèse de nanofibres de carbone. L'ajout du Co en faible quantité permet d'améliorer l'activité de catalyseur (Ni8Co2). La distribution du diamètre est de 3 à 91 nm, 3 à 75 nm et 3 à 123 nm avec un diamètre moyen de 34, 19 et 32 nm pour le Co7Ni3, Co5Ni5 et Co3Ni7, respectivement.

Après les tests d'activité sur les systèmes bimétalliques, nous avons décidé de faire une étude par microscopie électronique à haute résolution afin d'étudier la nature des particules métalliques formées lors de la synthèse des nanotubes de carbone. Deux échantillons ont été sélectionnés, il s'agit de Co5Ni5 et Co5Fe5. Cette étude nous a confirmé que les particules formées après l'ajout des deux précurseurs pour un catalyseur désiré sont bimétalliques et l'analyse EDX montre que la particule bimétallique sélectionnée est formée du même pourcentage pour chaque phase active introduite, nous avons sélectionné trois clichés couplés à l'EDX de trois zones différentes (extrémité des tubes, à l'intérieur des tubes, etc.) pour chacun des deux systèmes catalytiques (Figure II.39 et II.40).

* Le système bimétallique Co5Fe5

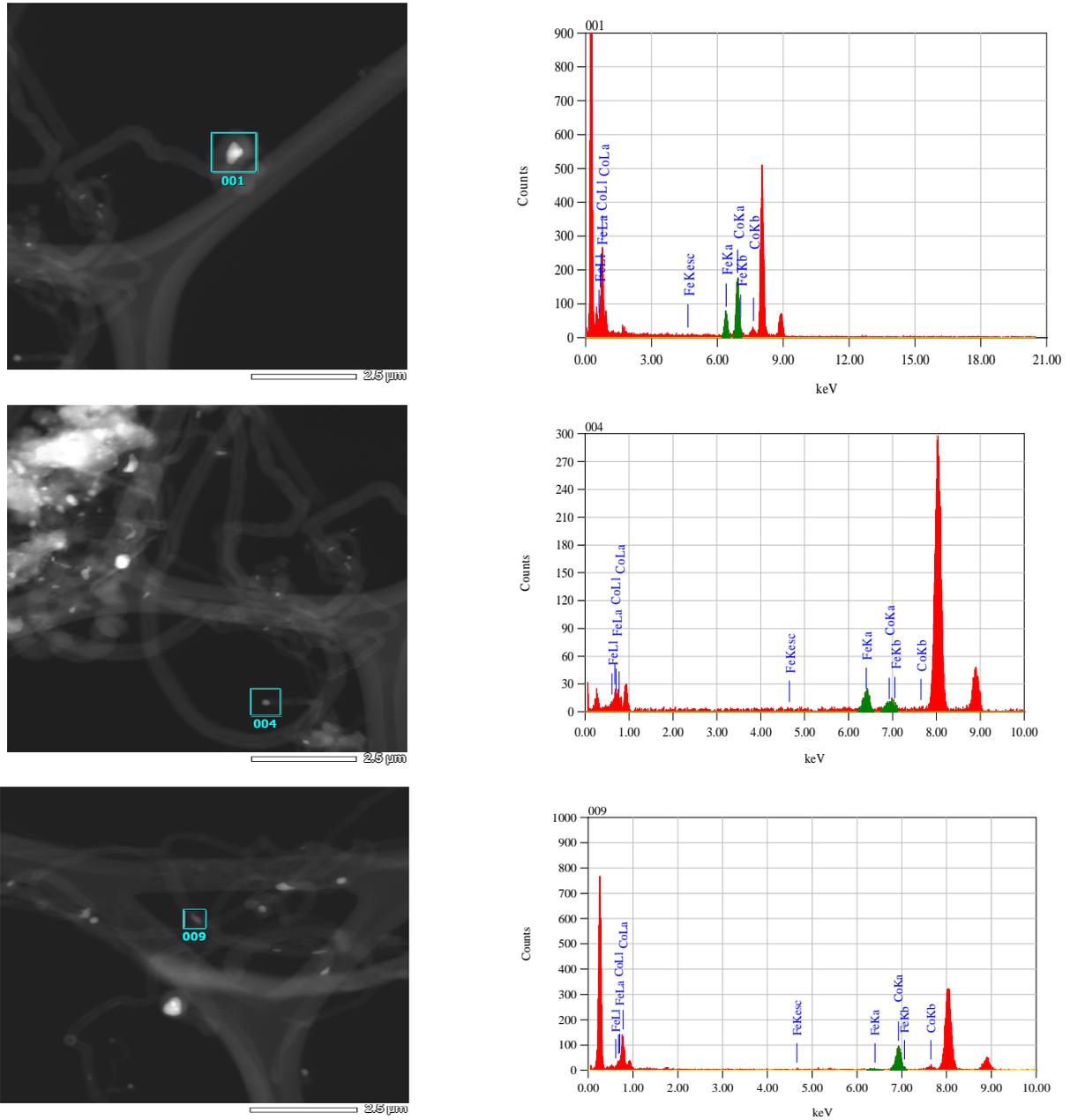


Figure II.39 : Clichés HRTEM couplé à l'EDX du système bimétallique Co₅Fe₅.

* Le système bimétallique Co5Ni5

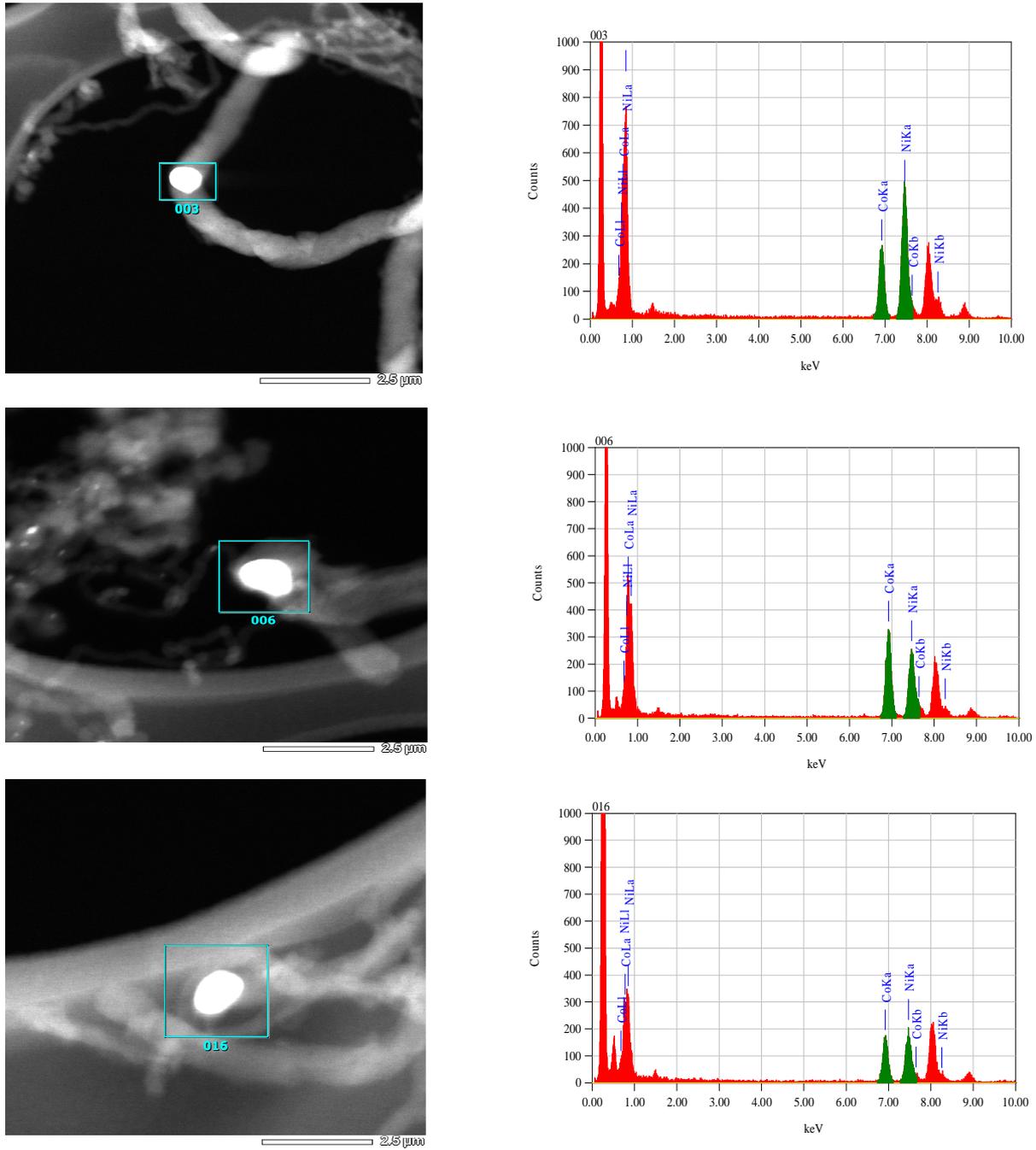


Figure II.40 : Clichés HRTEM couplé à l'EDX du système bimétallique Co₅Ni₅.

II-4- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons préparé des systèmes catalytiques à base de métaux de transition supportés sur de l'hydroxyapatite par imprégnation en voie humide, et nous avons étudié leur caractéristiques avec différentes techniques physico-chimiques (IR, DRX, Mossbauer, MET, MEB, etc.). La synthèse des nanostructures de carbone a été effectuée par décomposition de l'éthylène comme source de carbone en présence de dihydrogène par la méthode C-CVD (dépôt chimique en phase vapeur catalytique). Les tests catalytiques de ces systèmes dans la réaction de synthèse de nanotubes de carbone ont donné des résultats encourageants. Les meilleurs résultats en termes d'homogénéité de synthèse ont été obtenus par les catalyseurs Fe(x)/HAP et Co(x)/HAP, alors que le meilleur rendement est obtenu avec le catalyseur à base de Ni(x)/HAP avec une activité de 120 g_C/g_M/h pour une charge de 10 %wt et à une température relativement basse de 450°C.

Pour les systèmes bimétalliques testés dans la réaction de synthèse de nanotubes de carbone on peut tirer des conclusions suivantes :

Ni-Fe : ce système n'est pas sélectif dans la synthèse de nanostructures carbonées. L'ajout du Ni en faible quantité au Fe (Ni₂Fe₈) permet d'atteindre une activité de 44 g_C/g_M/h.

Co-Fe : ce système est sélectif dans la synthèse de nanotubes de carbone (MWCNTs). On remarque qu'il ya eu un effet synergique entre les deux phases actives. L'ajout du cobalt en faible quantité au fer (Co₂Fe₈) permet d'atteindre une activité de 19 g_C/g_M/h, ce qui est deux fois l'activité obtenue à 10% en fer seul.

Ni–Co : ce système est sélectif dans la synthèse de nanofibres de carbone. L'effet marquant c'est que l'ajout du cobalt en faible quantité au nickel (Ni₈Co₂) permet d'atteindre une activité de 130 g_C/g_M/h.

Enfin, l'étude détaillée au microscope électronique à haute résolution couplé à l'EDX nous a confirmé que les particules formées sont à la base des deux phases actives introduites au départ lors de la préparation des catalyseurs. Ceci est en accord avec les clichés qui montrent un mélange de tubes et de fibres dans le cas des catalyseurs bimétalliques.

II-5- Références bibliographiques

- [1]** H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162.
- [2]** S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [3]** S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature (London)* 363 (1993) 603.
- [4]** P. C. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris, *Science* 292 (2001) 706.
- [5]** Z. Chen, W. Thiel, A. Hirsch, *ChemPhysChem* 1 (2003) 93.
- [6]** A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Nature* 386 (1997) 377.
- [7]** L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353.
- [8]** K. Shen, H. Xu, Y. Jiang, T. Pietraß, *Carbon* 42 (2004) 2315.
- [9]** R. B. Rakhi, K. Sethupathi, S. Ramaprabhu, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 381.
- [10]** H. Zhang, T. Liu, T. Sreekumar, S. Kumar, V. Moore, R. Hauge, R. E. Smalley, *Nano Lett.* 3 (2003) 285.

- [11] J. N. Coleman, M. Cadek, R. Blake, K. P. Ryan, V. Nicolosi, A. Fonseca, J. B. Nagy, C. Belton, W. J. Blau, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 791.
- [12] E. T. Thostenson, Z. Ren, T. W. Chow, *Compos. Sci. Technol.* 61 (2001) 1899.
- [13] M. Cadek, J. N. Coleman, K. P. Ryan, V. Nicolosi, G. Bister, A. Fonseca, J. B. Nagy, K. Szostak, F. Beguin, W. J. Blau, *Nano Lett.* 4 (2004) 353.
- [14] M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Heidecke, W. J. Blau, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 2503.
- [15] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal., A* 253 (2003) 337.
- [16] H. Vu, F. Gonçalves, R. Philippe, E. Lamouroux, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, P. Kalck, P. Serp, *J. Catal.* 240 (2006) 18.
- [17] J. Garcia, H. T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Carbon* 44 (2006) 2384.
- [18] M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, J. J. M. Órfao, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, *Carbon* 42 (2004) 2807.
- [19] J. Teddy, A. Falqui, A. Corrias, D. Carta, P. Lecante, I. Gerber, P. Serp, *J. Catal.* 278 (2011) 59.
- [20] V. Bambagioni, C. Bianchini, A. Marchionni, J. Filippi, F. Vizza, J. Teddy, P. Serp, M. Zhiani, *J. Power Sources*. 190 (2009) 241.
- [21] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J. L. Faria, *Appl. Catal., B* 56 (2005) 305.
- [22] J. Garcia, H.T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Catal. Today* 102–103 (2005) 101.
- [23] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J. L. Faria, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 235 (2005) 194.
- [24] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, C. G. Silva, J. L. Faria, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 958.

- [25]** M. Dirk, Carbon nanotubes and Related Structures, M. Dirk & N. Martin (eds), J. Wiley & Co. KGaA, pp 199-232.
- [26]** A. M. Morales, C. M. Lieber, Science 279 (1998) 208.
- [27]** W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, Nature 347 (1990) 354.
- [28]** R. E. Smalley, J. H. Hafner, D. T. Colbert, K. Smith, US patent US 19980601010903.
- [29]** Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, Chem. Phys. Lett. 385 (2004) 298.
- [30]** C. T. Hsieh, Y. T. Lin, W.Y. Chen, J. L. Wei, Powder Technol. 192 (2009) 16.
- [31]** D. Kunii, O. Levenspiel, Fluidization Engineering 2nd edition, 1991, Reed Publishing.
- [32]** W. Qian, F. Wei, T. Liu, Z. W. Wang, H. Yu, G. Luo, L. Xiang, X. Deng, AIChE J. 49 (2003) 619.
- [33]** W. Qian, L. Tang, W. Zhanwen, W. Fei, L. Zhifei, L. Guohua, L. Yongdan, Appl. Catal., A 260 (2004) 223.
- [34]** M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, G. G. Kuvnishov, L. M. Plyasova, J. Catal. 187 (1999) 77.
- [35]** K. Y. Tran, B. Heinrichs, J. F. Colomer, J. P. Pirard, S. Lambert, Appl. Catal., A 318 (2007) 63.
- [36]** M. Pérez-Cabero, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruíz, J. Catal. 215 (2003) 305.
- [37]** P. Régis, B. Caussat, A. Falqui, Y. Kihn, P. Kalck, S. Bordère, D. Plee, P. Gaillard, D. Bernard, P. Serp, J. Catal. 263 (2009) 345.

- [38] H. Li, N. Zhao, C. Hea, C. Shi, X. Du, J. Li, Q. Cui, *Mater. Sci. Eng., A* 476 (2008) 230
- [39] Y. H. Mo, A. K. M. F. Kibria, K. S. Nahm, *Synth. Met.* 122 (2001) 443.
- [40] S. P. Chai, S. H. S. Zein, A. R. Mohamed, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3519.
- [41] M. Escobar, M. S. Moreno, R. J. Candal, M. C. Marchi, A. Caso, P. I. Polosecki, G. H. Rubiolo, S. Goyanes, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 251.
- [42] Y. Zhu, T. Lin, Q. Liu, Y. Chen, G. Zhang, H. Xiong, H. Zhang, *Mater. Sci. Eng., B* 127 (2006) 198.
- [43] P. Mauron, C. Emmenegger, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch, A. Züttel, *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) 780.
- [44] A. Romero, A. Garrido, A. N. Márquez, A. R. de la Osa, A. de Lucas, J. L. Valverde, *Appl. Catal., A* 319 (2007) 246.
- [45] S. Huang, A. W. H. Mau, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 8285.
- [46] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, *Science* 282 (1998) 1105.
- [47] W. D. Zhang, Y. Wen., S. M. Liu, W. C. Tjui, G. Q. Xu, L. M. Gan, *Carbon* 40 (2002) 1981.
- [48] C. T. Hsieh, Y. T. Lin, J. Y. Lin, J. L. Wei, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 702.
- [49] K. Dasgupta, R. Venugopalan, D. Sathiyamoorthy, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4496.
- [50] S. P. Sharma, C. Lakkads, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1329.
- [51] J. Cheng, X. Zhang, Y. Ye, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 91.
- [52] S. P. Chai, S. H. S. Zein, A. R. Mohamed, *Diamond Relat. Mater.* 16 (2007) 1656.
- [53] X. Qi, Y. Deng, W. Zhong, Y. Yang, C. Qin, C. Au, Y. Du, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 808.

- [54] H. Li, L. Wang, C. Liang, Z. Wang, W. Zhao, Mater. Sci. Eng., B 166 (2010) 19.
- [55] K. MacKenzie, O. Dunens, A. T. Harris, Sep. Purif. Technol. 66 (2009) 209.
- [56] L. Stobinski, B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, S. Biniak, G. Trykowski, J. Judek, J. Alloys Compd. 501 (2010) 77.
- [57] Y. Shao, G. Yin, J. Zhang, Y. Gao, Electrochim. Acta 51 (2006) 5853.
- [58] J.-F. Colomer, P. Piedigrosso, A. Fonseca, J.B. Nagy, Synth. Met. 103 (1999) 2482.
- [59] S. H. Su, W. T. Chiang, C. C. Lin, M. Yokoyama, Physica E 40 (2008) 2322.
- [60] S. Porroa, S. Musso, M. Vinante, L. Vanzetti, M. Anderle, F. Trotta, A. Tagliaferro, Physica E 37 (2007) 58.
- [61] E. R. Piñero, P. Azaïs, T. Cacciaguerra, D. C. Amorós, A. L. Solano, F. Béguin, Carbon 43 (2005) 786.
- [62] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, E.C. Dickey, Carbon 39 (2001) 1681.
- [63] M. Khachani, M. Kacimi, A. Ensuque, J. Y. Piquemal, C. Connan, F.B. Verduraz, M. Ziyad, Appl. Catal., A 388 (2010) 113.
- [64] C. Boucetta, M. Kacimi, A. Ensuque, J. Y. Piquemal, F. B. Verduraz, M. Ziyad, Appl. Catal., A 356 (2009) 201.
- [65] Z. Boukha, M. Kacimi, M. Ziyad, A. Ensuque, F.B. Verduraz, J. Mol. Catal. A: Chem. 270 (2007) 205.
- [66] Z. Boukha, M. Kacimi, M. F. R. Pereira, J. L. Faria, J. L. Figueiredo, M. Ziyad, Appl. Catal., A 317 (2007) 299.
- [67] K. Elkabouss, M. Kacimi, M. Ziyad, S. Ammar, F.B. Verduraz, J. Catal. 228 (2004) 264.
- [68] E. Weisang, P. A. Engeihad, "Colloque international sur les phosphates minéraux" Société chimique de France, ed., Paris, 165 16-20 Mai (1968).

- [69] A. S. Posner, A. Perloff, A.F. Diorio, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 308.
- [70] C. B. Beevers, D. B. Mc Intyre, *Miner. Mag.* 27 (1946) 254.
- [71] K. Sudarsnan, P. E. Mackie, R. A. Young, *Mater. Res. Bull.* 7 (1972) 1331.
- [72] H. Suda, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 6752.
- [73] J. C. Elliott, *Nature* 230 (1971) 72.
- [74] T. Ishikawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 99 (1996) 301.
- [75] M. A Fanovich, J. M. P. Lopez, *J. Mater. Sci. - Mater. Med.* 9 (1998). 53.
- [76] A. Jillavenkatesa, S. R. Condrate, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 4111.
- [77] D. M. Liu, T. Troczynski, W. J. Tseng, *Biomater.* 22 (2001) 1721.
- [78] Y. Han, S. Li, X. Wang, X. Chen, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 25.
- [79] S. K. Padmanabhan, A. Balakrishnan, M. C. Chu, Y. J. Lee, T. N. Kim, S. J. Cho, *Particuology* 7 (2009) 466.
- [80] J. C Trombe, Thèse, I.N.P Toulouse (1973).
- [81] C. Li, F. Meng, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5853.
- [82] P. Maestro, P. Dougier, *L'actualité chimique (june-july)* 15 (1982).
- [83] B. Sallek Thèse, INP Toulouse 1993.
- [84] E. Hayek., H. Newesely, *Inorg. Syntheses* 7 (1963) 63.
- [85] J. Arends, J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, H. Eckert, B. O. Fowler, J. C. Heughebaert, G. H. Nancollas, J. P. Yesinowski, S. J. Zawacki, *J. Cryst. Growth* 84 (1987) 515.
- [86] G. Bonel, J. C. Heughebaert, M. Heughebaert, J. L. Lacout, A. Lebugle, *Bioceramics* 523 (1988) 115.
- [87] J. G. Morales, J. T. Burgues, T. Boix, J. Fraile, R. R. Clemente, *Crys. Res. Technol.* 36 (2001) 15.

- [88] A. Osaka, Y. Miura, K. Takeuchi, M. Asada, K. Takahashi, J. Mater. Sci. - Mater. Med. 2(1991) 51.
- [89]. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem. 57 (1985). 603.
- [90] Y. Zhang, Z. Li, W. Sun, C. Xia, Catal. Commun. 10 (2008) 237.
- [91] G. Montel, Bull. Soc. Chim. Fr. 1993 (1968).
- [92] H. Tanaka, M. Chikazawa, K. Kandori, T. Ishikawa, Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 2647.
- [93] B. O. Fowler, Inorg. Chem., 13 (1974) 194.
- [94] S. J. Joris, C. H. Amberg, J. Phys. Chem. 75 (1971) 3172.
- [95] <http://lasurface.com/xps/index.php>.
- [96] X. Gao, J. Shen, Y. Hsia, Y. Chen, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89 (1993) 1079.
- [97] T. Ren-Yuan, Z. Su, W. Chengyu, L. Dongbai, L. Liwu, J. Catal. 106 (1987) 440.
- [98] M. Petrera, G. Gubitosa, A. Gennaro, N. Burriesci, Gazz. Chim. Ital. 110 (1980) 465.
- [99] K. Chen, L. Dong, Q. Yan, Y. Chen, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93 (1997) 2203.
- [100] Y. Xie, X. Xu, B. Zhao, Y. Tang, Catal. Lett. 13 (1992) 239.
- [101] M. C. Hobson, H. M. Gager, J. Catal. 16 (1970) 254.
- [102] T. C. Huang, H. H. Wei, Hyperfine Interactions 28 (1986) 887.
- [103] M. Carbuicchio, J. Chem. Phys. 70 (1979) 784.
- [104] A. S. Teja, P. Y. Koh, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 55 (2009) 22.
- [105] G. Salviulo, M. Bettinelli, U. Russo, A. Speghini, L. Nodari, J. Mater. Sci. 46 (2011) 46.

- [106] C. C Silva, I. F Vasconcelos, A. S. B Sombra, M. A Valente, Phys. Scr. 80 (2009) 055706.
- [107] C. C Silva, M. P. F. Graça, M. A. Valente, A. S. B. Sombra, Phys. Scr. 79 (2009) 055601.
- [108] M. Jiang, J. Terra, A. M. Rossi, M. A. Morales, E. M. B. Saitovitch, D. E. Ellis, Phys. Rev. B 66 (2002) 224107-1.
- [109] K. Mori, S. Kanai, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Chem. Mater. 19 (2007) 1249.
- [110] D. Holland, A. Mekki, I. A. Gee, C. F. McConville, J. A. Johnson, C. E. Johnson, P. Appleyard, M. Thomas, J. Non Cryst. Sol. 253 (1999) 192.
- [111] B. O. Mysen, Geochim. Cosmochim. Acta 70 (2006) 3121.
- [112] C. Albon, D. Muresan, R. E. Vanderberghe, S. Simon, J. Non Cryst. Sol. 354 (2008) 4603.
- [113] R. L. McCormick, G. O. Alptekin, Catal. Today 55 (2000) 269.
- [114] S. Herreyre, P. Gadelle, P. Moral, J. M. M. Millet, J. Phys. Chem. Solids 58 (1997) 1539.
- [115] I. V. Murin, V. M. Smirnov, G. P. Voronkov, V. G. Semenov, V. G. Povarov, B. M. Sinel'nikov, Solid State Ionics 133 (2000) 203.
- [116] Y. C. Choi, D. T. Bae, Y. H. Lee, B. S. Lee, I. T. Han, W. B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, Synth. Met. 108 (2000) 159.
- [117] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, A. A. Lucas, Synth. Met. 77 (1996) 31.
- [118] S. K. Shaikhutdinov, L. B. Avdeeva, B. N. Novgorodov, V. I. Zorkowsky, D. I. Kochubey, Catal. Lett. 47 (1997) 35.
- [119] Y. H. Mo, M. Shajahan, A. K. M. F. Kibria, K. S. Nahm, Carbon 42 (2004) 2245.

- [120] I. Willems, Z. Konya, J. F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, J. B. Nagy, Chem. Phys. Lett. 317 (2000) 71.
- [121] P. E. Anderson, N. M. Rodriguez, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 593 (2000) 45.
- [122] M. Andersson, P. A. Henning, K. Jansson, M. Nygren, J. Mater. Res. 15 (2000) 1822.
- [123] J. Kong, A. M. Cassel, H. Dai, Chem. Phys. Lett. 292 (1998) 567.
- [124] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Siska, I. Kiricsi, Appl. Catal. A, 199 (2000) 245.
- [125] J. Cheng, X. Zhang, Z. Luo, F. Liu, Y. Ye, W. Yin, W. Liu, Y. Han, Mater. Chem. Phys. 95 (2006) 5.
- [126] C. W. Huang, H. C. Wu, W. H. Lin, Y. Y. Li, Carbon 47 (2009) 795.
- [127] A. Romero, A. Garrido, A. N. Márquez, P. Sánchez, A. de Lucas, J. L. Valverde, Microp. Mesop. Mater. 110 (2008) 318.
- [128] T. V. Reshetenko, L. B. Avdeeva, V. A. Ushakov, E. M. Moroz, A. N. Shmakov, V. V. Kriventsov, D. I. Kochubey, Yu. T. Pavlyukhin, A. L. Chuvilin, Z. R. Ismagilov, Appl. Cat. A, 270 (2004) 87.
- [129] W. Qian, T. Liu, Z. Wang, H. Yu, Z. Li, F. Wei, G. Luo, Carbon 41 (2003) 2487.
- [130] A. K. M. Fazle Kibria, Y. H. Mo, K. S. Nahm, M. J. Kim, Carbon 40 (2002) 1241.
- [131] V. Z. Mordkovich, E. A. Dolgova, A. R. Karaeva, D. N. Kharitonov, I. A. Maslov, A. A. Kamenev, V. F. Tretjakov, Carbon 45 (2007) 62.
- [132] A. K. M. Fazle Kibria, Y. H. Mo, K. S. Nahm, Cat. Lett. 71 (2001) 229.
- [133] Z. Konya, I. Vesselenyi, K. Lazar, J. Kiss, I. Kiricsi, IEEE Trans. Nanotechnol. 3 (2004) 73.

- [134] T. Murakami, K. Mitikami, S. Ishigaki, K. Matsumoto, K. Nishio, T. Isshiki, H. Harima, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 94303.
- [135] S. Huang, A. W. H. Mau, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 8285.
- [136] X. Wang, W. Yue, M. He, M. Liu, J. Zhang, Z. Liu, *Chem. Mater.* 16 (2004) 799.
- [137] A. Reyhani, S. Z. Mortazavi, O. Akhavan, A. Z. Moshfegh, S. Lahooti, *Appl. Surf. Sc.* 253 (2007) 8458.
- [138] V. V. Chesnokov, R. A. Buyanov, I. V. Mishakov, V. I. Zaikovskii, *Kinet. Catal.* 47 (2006) 445.
- [139] R. Atchudan, A. Pandurangan, T. Somanathan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 309 (2009) 146.
- [140] N. M. Rodriguez, A. Chambers, R. T. K. Baker, *Langmuir* 11 (1995) 3862.
- [141] N. Krishnankutty, C. Park, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *Catal. Today* 37 (1997) 295.
- [142] M. Takizawa, S. bandow, M. Yudasaka, Y. Ando, H. Shimoyama, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* 326 (2000) 351.
- [143] I. Willems, Z. Konya, J.-F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 71.
- [144] Y. Li, X. B. Zhang, X. Y. Tao, J. M. Xu, W. Z. Huang, J. H. Luo, Z. Q. Luo, T. Li, F. Liu, Y. Bao, H. J. Geise, *Carbon* 43 (2005) 295.
- [145] J. M. Xu, X. B. Zhang, Y. Li, X. Y. Tao, F. Chen, T. Li, Y. Bao, H. J Geise, *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004) 1807.
- [146] H. J. Jeong, K. K. Kim, S. Y. Jeong, M. H. Park, C. W. Yang, Y. H. Lee, *J. Phys. Chem. B*, 46 (2004) 17695.
- [147] V. V. Chesnokov, V. I. Zaikovskii, A. S. Chichkan, R. A. Buyanov, *Appl. Cat. A*, 363 (2009) 86.

- [148] M. S. Mohlala, X.-Y. Liu, J. M. Robinson, N. J. Coville, *Organometallics* 24 (2005) 972.
- [149] W. H. Mandeville, L. K. Truesdale, H. Tennent, US Patent, US2001/0036549 A1.
- [150] S. Buchholz, V. Michele, Leslaw, C. Munnich, R. Rudolf, A. Wolf, US Patent, US2008/0003169 A1.
- [151] S. Sato, A. Kawabata, D. Kondo, M. Nihei, Y. Awano, *Chem. Phys. Lett.* 402 (2005) 149.
- [152] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Fudala, D. Bernaerts, I. Kiricsi, *Appl. Catal., A* 228 (2002) 103.
- [153] N. Okazaki, S. Hosokawa, T. Goto, Y. Nakayama, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 17366.
- [154] J. Wei, H. Zhu, Y. jia, Q. Shu, C. Li, K. Wang, B. Wei, Y. Zhu, Z. Wang, J. Luo, W. Liu, D. Wu, *Carbon* 45 (2007) 2152.
- [155] A. Barreiro, C. Kramberger, M. H. Rummeli, A. Grüneis, D. Grimm, S. Hampel, T. Gemming, B. Büchner, A. Bachtold, T. Pichler, *Carbon* 45 (2007) 55.
- [156] L. Ci, Z. Rao, Z. Zhou, D. Tang, X. Yan, Y. Liang, D. Liu, H. Yuan, W. Zhou, G. Wang, W. Liu, S. Xie, *Chem. Phys. Lett.* 359 (2002) 63.
- [157] V. Jourdain, O. Stéphan, M. Castignolles, A. Loiseau, P. Bernier, *Adv. Mater.* 16 (2004) 447.
- [158] Z. Balogh, G. Halasi, B. Korbely, K. Hernadi, *Appl. Cat. A*, 344 (2008) 191.
- [159] C. Park, M. A. Keane, *ChemPhysChem* 2 (2001) 733.
- [160] S. D. Mhlanga, N. J. Coville, *Diamond Relat. Mater.* 17 (2008) 1489.
- [161] A. Serquis, X. Z. Liao, J. Y. huang, Q. X. Jia, D. E. Peterson, Y. T. Zhu, *Carbon* 41 (2003) 2635.

- [162] K. Y. Tran, B. Heinrichs, J. F. Colomer, J. P. Pirard, S. Lambert, *Appl. Catal. A*, 318 (2007) 63.
- [163] B. K. Singh, S. W. Cho, K. S. Bartwal, N. D. Hoa, H. Ryu, *Solid State Commun.* 144 (2007) 498.
- [164] Z. Kónya, I. Vesselényi, J. Kiss, A. Farkas, A. Oszkó, I. Kiricsi, *Appl. Catal., A* 260 (2004) 55.
- [165] Z. Li, R. Little, E. Dervishi, V. Saini, Y. Xu, A. R. Biris, D. Lupu, S. Trigwell, D. Saini, A. S. Biris, *Chem. Phys.* 353 (2008) 25.
- [166] I. Willems, Z. Kónya, J. F. Colomer, G. V. Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 71.
- [167] F. Ding, A. Rosen, K. Bolton, *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 309.
- [168] S. Esconjauregui, C. M. Whelan, K. Maex, *Carbon* 47 (2009) 659.

III) Etude théorique et expérimentale de l'oxydation de la surface de nanotubes de carbone par un traitement à l'acide nitrique

III-1- Introduction

Les nanotubes de carbone mono et multi-feuillets constituent un des fers de lance des nanotechnologies [1,2]. En effet, leurs propriétés électroniques, mécaniques et chimiques [3,4] ont attiré l'attention des scientifiques et des ingénieurs pour la fabrication de nouveaux matériaux et de dispositifs à propriétés uniques pour une large gamme d'applications potentielles et dans de nombreuses branches de la science [5]. Dans la plus part des cas, les nanotubes de carbones doivent être intégrés dans une matrice pour obtenir de nouveaux matériaux aux propriétés adaptées. À cet effet, les modifications chimiques de surface des nanotubes de carbone peuvent soit donner de nouvelles propriétés, soit permettre les étapes de traitements ultérieurs. Par exemple, les groupes greffés aux CNTs peuvent favoriser l'activité catalytique ou assurer la compatibilité avec le milieu réactionnel. Parmi les voies possibles, permettant la fonctionnalisation covalente de la surface inerte et hydrophobe des CNTs [6], l'oxydation par HNO_3 est la méthode la plus populaire. Les premières études de l'oxydation des CNTs par HNO_3 remontent au milieu des années 90 [7] et sont largement inspirées des méthodes utilisées pour le graphite, le charbon actif et les fibres de carbone. Ces traitements d'oxydation introduisent des groupes oxygénés à la surface des nanotubes de carbone, [8] en particulier des quantités importantes de groupes carboxyliques [9]. La présence à la surface des fonctions oxygénées est très importante pour diverses raisons : i) elles aident à la dispersion des CNTs dans les solvants polaires [10] ; ii) elles améliorent la miscibilité et l'adhésion des nanotubes de carbone dans les matrices polymères [11] ; iii) elles augmentent la sensibilité des capteurs [12] et la capacité spécifique des condensateurs à base de nanotubes [13] et réduit la conductivité électrique [14]. Les

fonctions oxygénées telles que les groupes OH⁻ sont aussi d'un intérêt particulier car ceux-ci peuvent se comporter comme des sites de coordination pour les cations métalliques, ouvrant ainsi la voie pour la dispersion de particule de métal à la surface des CNTs, par exemple pour la préparation de catalyseurs [15]. En outre, les fonctions oxygénées qui ont un proton mobile peuvent facilement se transformer en d'autres fonctions via des réactions chimiques [4,6].

De nombreuses études expérimentales ont été consacrées à l'oxydation de la surface des CNTs avec l'acide nitrique, dans le but : i) d'identifier la nature et la quantité des fonctions oxygénées à la surface ; ii) d'évaluer les propriétés physico-chimiques des CNTs oxydés, et iii) de contrôler la cinétique de formation des groupes oxygénés à la surface. Plusieurs techniques ont été utilisées pour déterminer la nature chimique des groupes oxygénés à la surface des CNTs, souvent en combinaison entre elles telles que la titration chimique [9,16], l'analyse thermique couplée à une spectroscopie de masse [17,18], l'XPS [19-22], la FTIR [23], la NEXAFS [24] ou la XANES [25].

Le schéma III.1 montre les principaux groupes fonctionnels identifiés à la surface des CNTs après traitement nitrique [17,26-29] : parmi eux des groupes phénols, lactones, quinones et carboxyliques sont présents régulièrement en grande quantité, à la fois sur les SWCNTs et les MWCNTs.

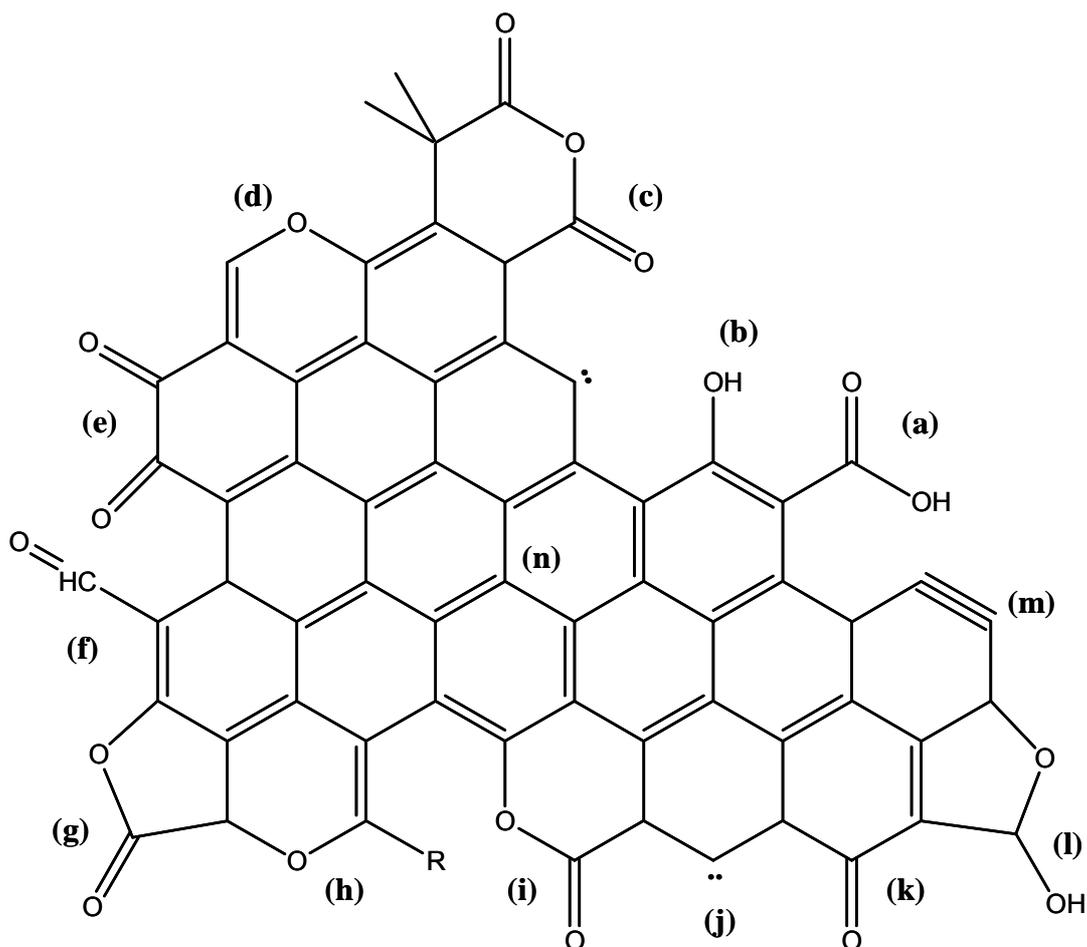


Schéma III.1 : Différents groupes identifiés à la surface de nanotubes de carbone: a) acide carboxylique, b) phénol, c) anhydride carboxylique, d) éther, e) quinone, f) aldéhyde, g) lactone, h) chromène, i) pyrone, j) carbène, k) carbonyle, l) lactol, m) carbyne, n) densité électronique π sur le plan basal du graphène.

La formation de ces groupes est généralement accompagnée par des dommages dus à l'oxydation, tels que des défauts de structure [30], une diminution de la longueur des tubes [31-33], l'accumulation de débris carbonés [34,35], la disparition des nanotubes de petits diamètre [36-38] et globalement, la perte de matériaux (burn-off) [34,39]. Ces dégradations structurelles sont très fréquentes sur les SWCNTs, et ont également été observées sur les MWCNTs [40,41] après un traitement prolongé. Une oxydation nitrique modérée entraîne des concentrations plus faibles en groupements oxygénés de surface [18,33]. La grande stabilité

structurelle des MWCNTs permet d'atteindre une forte densité de fonctionnalisation de surface tout en minimisant les dommages structurels [42]. La formation de groupes oxygénés est susceptible de se produire dans un premier temps sur les atomes de carbone les plus réactifs. Il a été montré que les fragments de carbone amorphe qui peuvent être présents à la surface des SWCNTs sont très réactifs à l'oxydation, et produisent des débris carboxylés [43]. Les défauts structurels communs existant sur les nanotubes de carbone sont les lacunes atomiques et les défauts topologiques : le premier correspond à la carence en atomes de carbone dans les CNTs, et le deuxième est associé à la topologie du réseau et à ses écarts par rapport à la structure idéale, une couronne de type hexagonal. Les mono-lacunes et les défauts de Stone-Wales sont les plus simples et les plus connus des défauts. La présence de pentagones et d'heptagones sur les extrémités des CNTs explique pourquoi les extrémités des nanotubes de carbone sont aussi réactives vis-à-vis du traitement par HNO_3 , et pourquoi les extrémités des CNTs sont souvent ouvertes après ce traitement. Il a été proposé en se basant sur des analyses par XPS, spectroscopie Raman, FTIR, ATG, TPD, et MET que l'oxydation se produit d'abord sur les défauts de surface et qu'un reflux prolongé provoque l'ouverture des extrémités des CNTs et ensuite des dommages aux feuillets des CNTs [41]. En outre, la minéralisation oxydante des extrémités et des couches de graphène génère des composés carboxyliques, classés comme acides fulviques qui restent immobilisés à la surface des MWCNTs [44]. Ainsi, la fonctionnalisation des nanotubes de carbone via l'oxydation par l'acide nitrique semble être un processus complexe. Ce traitement exige une compréhension approfondie des mécanismes associés. Étonnamment, aucune étude sur le mécanisme de cet important processus d'oxydation des matériaux carbonés n'a été rapportée jusqu'à ce jour. Alors que de

nombreux calculs par la théorie de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory, DFT) ont été effectués sur des nanotubes de carbone fonctionnalisés de façon covalente afin de déterminer l'influence des groupes organiques greffés sur la structure électronique des CNTs [45-48], à notre connaissance, aucune étude sur le mécanisme de formation de ces groupes fonctionnels à la surface des CNTs n'a été entreprise. Les études mécanistiques sont généralement limitées à l'interaction primaire entre la surface des CNTs et l'atome d'oxygène [49-51] ou les ions NO_2^+ [52]. Dans le cas des SWCNTs, les modifications chimiques covalentes des parois latérales et des extrémités donnent lieu à des fonctions greffées telles que $-\text{COOH}$ [53,54]. Pour en revenir à des études théoriques, il faut mentionner le travail effectué par Parrinello et al. [55,56] basé sur une simulation de dynamique moléculaire « *ab initio* » appliquée à la réaction de décomposition hétérogène de l'acide nitrique à la surface du graphite. Cette étude est différente de la nôtre, car elle traite de la décomposition de l'acide nitrique gazeux dans les nuages stratosphériques et s'appuie sur des mécanismes radicalaires. Nous nous sommes intéressés dans notre travail à la réactivité de l'acide nitrique sur les CNTs dans des solutions aqueuses ioniques. A cet effet, les conditions périodiques aux limites CPL« periodic boundary conditions » - PBC), des calculs DFT, ainsi que des calculs DFT moléculaires ont été réalisés respectivement sur une couche de graphène unique et sur un modèle d'hydrocarbures aromatiques polycycliques ($\text{C}_{42}\text{H}_{16}$) qui tend à être plan. Ces modèles semblent pertinents lorsqu'il s'agit de la réactivité des CNTs de grand diamètre utilisés dans nos expériences. Nous avons concentré nos efforts sur la réactivité de mono-lacunes caractérisées par des atomes de carbone avec des liaisons pendantes [57], puisque ces défauts sont toujours présents à la surface des CNTs. Sur la base de calculs DFT nous proposons une voie de réaction de

fonctionnalisation des CNTs qui prend en compte les transformations chimiques observées expérimentalement lors de l'attaque de HNO_3 sur les CNTs. Notre mécanisme met en évidence la formation concomitante de groupes de surfaces carboxyliques avec l'élargissement des lacunes. Ce mécanisme suggère que les grands trous observés dans des matériaux de carbone prétraités par HNO_3 proviennent de plusieurs oxydations d'atomes de carbone présents dans les petits défauts tels que des mono-lacunes.

Dans ce chapitre nous présentons donc une étude détaillée du mécanisme d'oxydation des nanotubes de carbone basée sur l'observation expérimentale et sur une étude en chimie quantique effectuée par l'équipe Modélisation Physique et Chimique du LPCNO (Laboratoire de Physique et Chimie de Nano-Objets, à l'INSA de Toulouse) permettant d'apporter un éclairage au travail expérimental.

III-2- Résultats

III-2-1- Etude expérimentale de l'oxydation nitrique des CNTs

Les nanotubes multi-feuillets utilisés dans cette étude ont été produits par dépôt chimique en phase vapeur catalytique à partir de mélanges d'éthylène et de dihydrogène sur des catalyseurs $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [58]. Les résidus du catalyseur sont éliminés par reflux de l'échantillon dans un mélange 1:1 d'acide sulfurique et d'eau [59]. Le produit purifié (CNTpur) comprend des nanotubes de carbone de haute pureté (> 97%w) avec des diamètres externes de 10-15 nm, des diamètres internes d'environ 5 nm, et des longueurs typiques de $\sim 1\mu\text{m}$ ou plus. L'oxydation chimique est réalisée à différentes températures et différents temps de réaction, en utilisant un ballon en pyrex à fond rond contenant 100 ml d'une solution à 65% d'acide nitrique en solution aqueuse et 2g de CNTs, relié à un réfrigérant à reflux. Pour les

expériences avec des temps de réaction différents, la phase liquide est chauffée jusqu'à 120 °C avec une enveloppe de chauffage pendant 1, 2, 4 ou 8 heures. Pour les expériences effectuées à différentes températures, la phase liquide est chauffée jusqu'à la température appropriée (20, 50, 70, 90, 110 ou 120 °C) pendant 8 heures, produisant ainsi des échantillons nommés CNT20-120. Ensuite, les CNTs sont lavés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH voisin de 6, puis séchés dans un four à 110 °C pendant 24 h, et stockés dans un dessiccateur en vue d'une utilisation ultérieure.

III-2-1-1- Effet de la durée de réaction

L'oxydation nitrique a été réalisée en utilisant une solution d'acide nitrique en solution aqueuse à 65% à 120 °C pendant 1, 2, 4 ou 8h. La figure III.1.a montre l'évolution de la concentration des groupes oxygénés de surface mesurée par la TPD à différents temps d'oxydation. Le graphique montre qu'il peut y avoir deux régimes différents pour la réaction de surface, caractérisés par une fonctionnalisation initiale rapide suivie d'un processus plus lent après une heure de réaction. Ce résultat est en accord avec une étude antérieure dans laquelle nous avons montré que l'oxydation ne se produit d'abord que sur les défauts de surface des CNTs et que le traitement prolongé provoque l'ouverture des extrémités des CNTs, et commence à endommager les parois, et à augmenter légèrement la surface spécifique (BET) [41]. La nature des groupes oxygénés de surface a également été déterminée à partir des mesures de TPD via la déconvolution des pics associés à l'évolution du CO et du CO₂ [60]. Les différentes modifications des groupes oxygénés de surface en fonction du temps sont représentées sur la figure III.1.b. La réaction d'oxydation commence avec la formation des groupes carbonyles qui atteignent un maximum de

concentration après 1h de réaction. Puis arrive la formation de phénol, dont la concentration reste à peu près inchangée, même après 2h de réaction. Enfin les lactones, les anhydrides, et les fonctions carboxyliques sont générées. Ainsi, le taux de formation de groupes carboxyliques semble être lent par rapport à celui du groupe C=O et à la production du groupe C-OH. Après quatre heures, la concentration des groupes de surface est quasiment inchangée, en suivant l'ordre: phénol > carboxylique \approx carbonyle > anhydride > lactone.

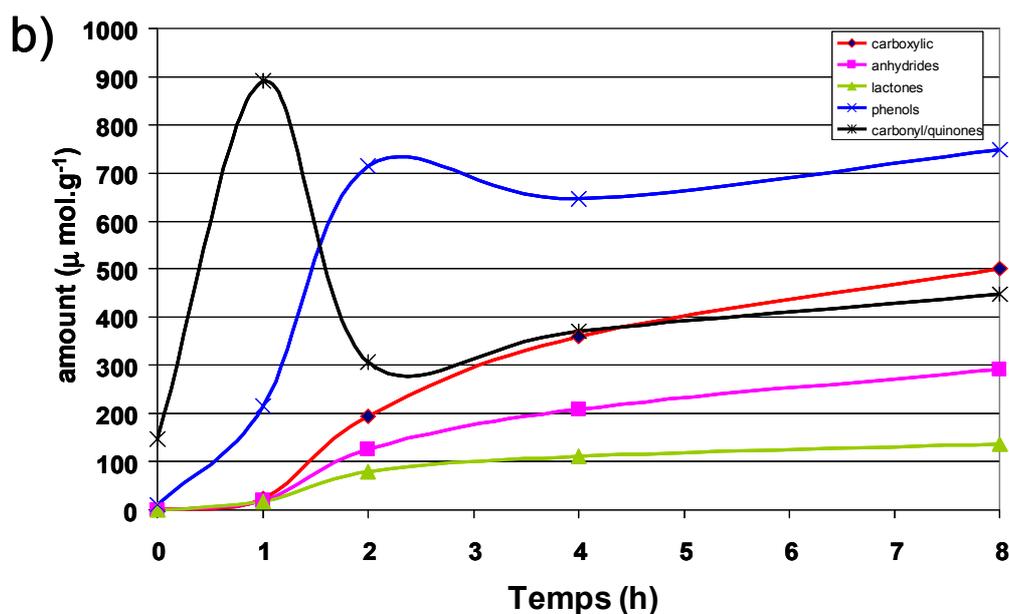
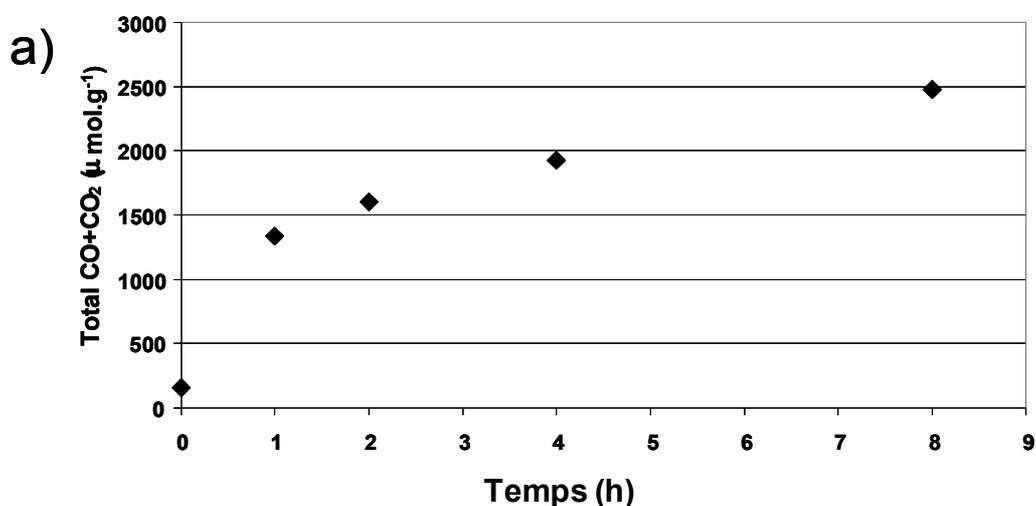


Figure III.1 : a) Évolution de la concentration du total des groupes oxygénés de surface en fonction du temps de réaction ($T = 120\text{ °C}$), et b) concentration des différents groupes oxygénés en fonction du temps de réaction mesurée par TPD.

III-2-1-2- Effet de la température de réaction

L'influence du temps de réaction sur l'oxydation des CNTs a déjà été étudiée dans la littérature [41,42,44,61-63], mais l'effet de la température n'a pas été étudié en détail pour le moment. L'influence de la température de réaction sur la concentration des groupes oxygénés de surface est présentée sur la figure III.2 (voir les courbes de la TPD et les résultats de la déconvolution Figure III.3, III.4 et Tableau III.1 et III.2). L'oxydation nitrique a été réalisée avec une solution d'acide nitrique aqueuse à 65% pendant 8 heures à différentes températures. On constate que le traitement à température ambiante est suffisant pour créer des groupes oxygénés sur la surface des CNTs (Figure. III.2.a). La concentration de tous les groupes augmente avec la température, en particulier les groupes phénols qui sont toujours présents à la concentration la plus élevée. Les spectres IR des échantillons CNT20 et CNT120 (Figure III.5) montrent les bandes caractéristiques du groupe phénol (OH) à $\sim 3440\text{ cm}^{-1}$ et du groupe (CO) à $\sim 1205\text{ cm}^{-1}$, et la bande due aux vibrations C=C dans le plan des CNTs entre 1565 et 1580 cm^{-1} . Les vibrations des groupes carboxyliques C=O sont présentes sur l'échantillon CNT120 à 1705 cm^{-1} . Ces données sont en accord avec les résultats antérieurs reportés dans la littérature [41]. La figure III.2.b montre que la réaction se produit en au moins deux étapes: i) entre la température ambiante et 90 °C le degré de fonctionnalisation augmente relativement lentement pour tous les groupes, la concentration totale des groupes oxygénés de la surface atteint une valeur de $1500\text{ }\mu\text{mol.g}^{-1}$ à 90 °C ; ii) au dessus 90 °C le processus d'oxydation est plus rapide, en particulier pour la formation des groupes phénols,

carbonyles et carboxyliques. L'existence d'au moins deux régimes au cours de la réaction d'oxydation est également mis en évidence par spectroscopie Raman, qui montre que la diminution du rapport I_G/I_D , généralement attribuée à la présence de carbone mal organisé dans des échantillons des CNTs traités, est plus rapide après 90 °C (Figure III.6).

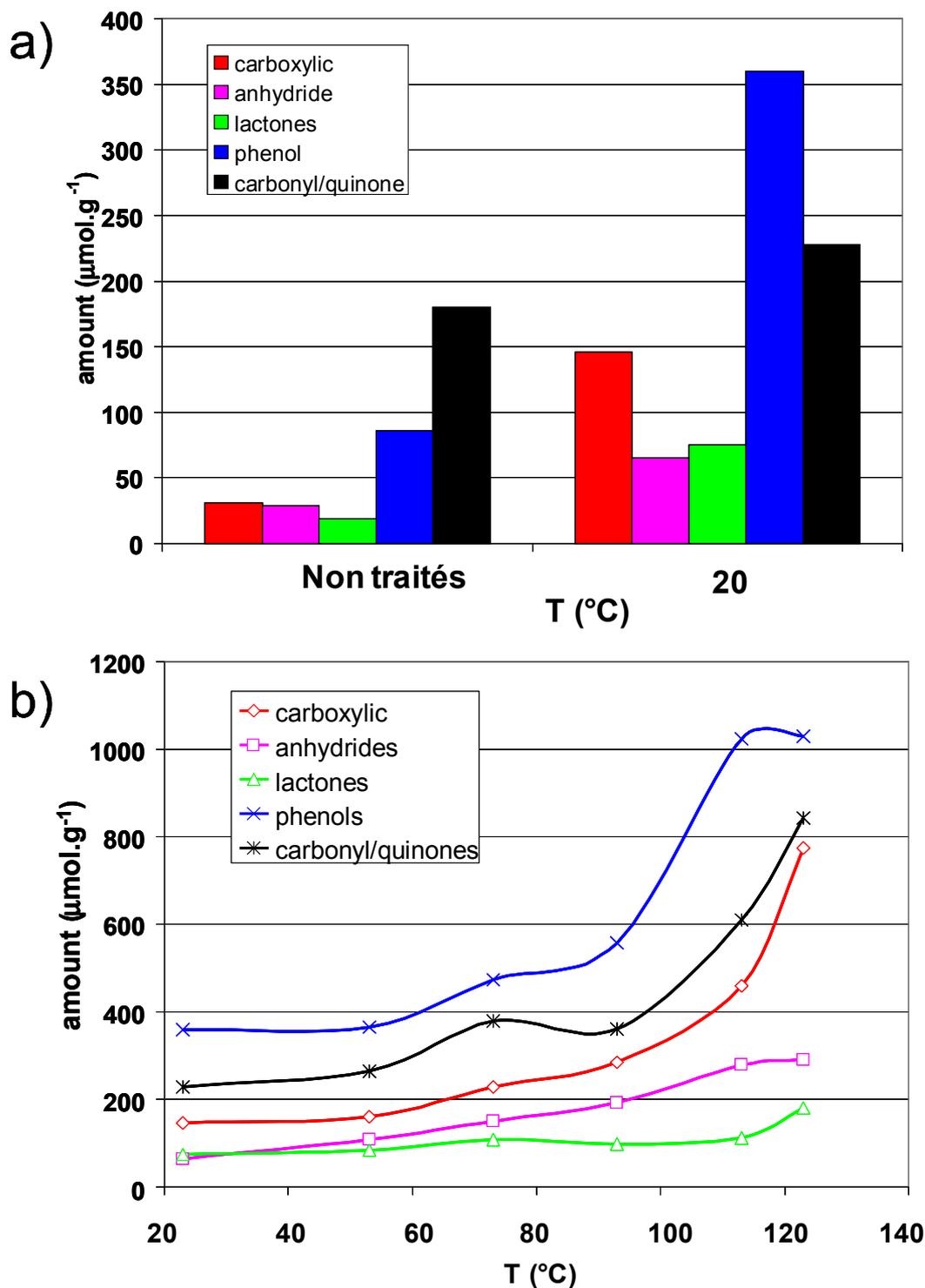


Figure III.2 : a) Concentration des groupes oxygénés de surface des CNTs traités par HNO_3 et non traités et b) Evolution de la concentration des groupes oxygénés de surface en fonction de la température.

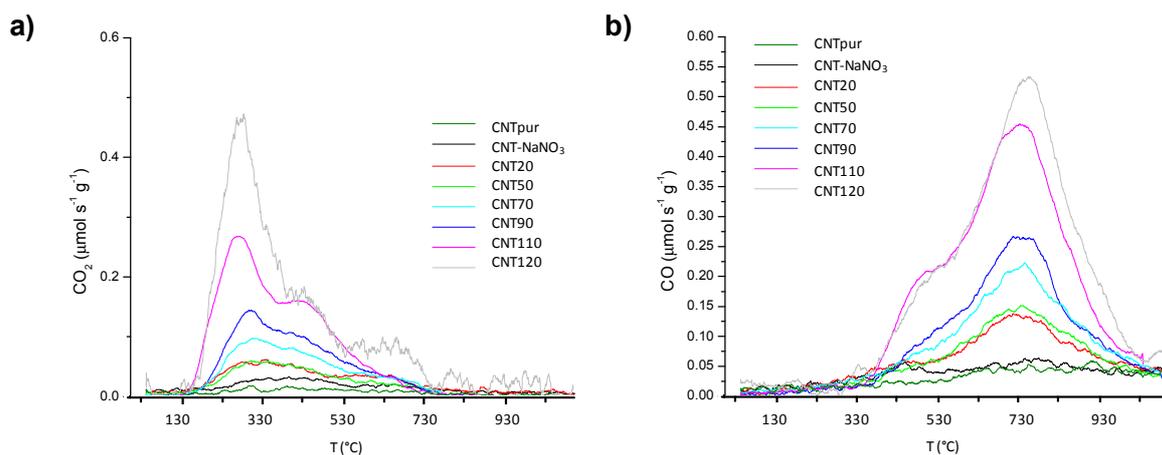


Figure III.3 : Spectres TPD du a) CO_2 et b) CO pour les différents échantillons de CNTs.

Echantillon	Pic #1			Pic #2			Pic #3		
	T_M	W	A	T_M	W	A	T_M	W	A
	(°C)	(°C)	($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	(°C)	(°C)	($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	(°C)	(°C)	($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
CNTpur	290	180	31	481	180	29	695	180	19
CNT-NaNO₃	314	180	78	470	180	40	648	180	46
CNT20	303	180	146	475	180	65	647	180	75
CNT50	288	180	160	450	180	108	666	180	85
CNT70	295	182	229	445	182	151	653	182	108
CNT90	292	141	285	451	141	192	632	141	99
CNT110	278	128	459	434	128	278	574	128	113
CNT120	275	124	774	442	124	290	636	124	180

Tableau III.1 : Résumé des résultats de déconvolution (T_M est la température du maximum du pic, W est la largeur du pic à mi-hauteur et A est la surface du pic intégrée) pour le CO_2 .

Echantillon	Pic #1			Pic #2			Pic #3		
	T _M	W	A	T _M	W	A	T _M	W	A
	(°C)	(°C)	(μmol.g ⁻¹)	(°C)	(°C)	(μmol.g ⁻¹)	(°C)	(°C)	(μmol.g ⁻¹)
CNTpur	481	180	29	692	260	86	847	260	180
CNT-NaNO₃	470	180	40	692	260	148	847	260	160
CNT20	475	180	65	692	260	360	847	260	228
CNT50	450	180	108	691	260	366	847	260	264
CNT70	445	182	151	691	256	474	817	256	379
CNT90	483	141	192	690	209	558	815	209	362
CNT110	484	128	278	696	222	1024	812	222	611
CNT120	480	124	290	702	223	1029	797	223	842

Tableau III.2 : Résumé des résultats de déconvolution (T_M est la température du maximum du pic, W est la largeur du pic à mi-hauteur et A est la surface du pic intégrée) pour le CO.

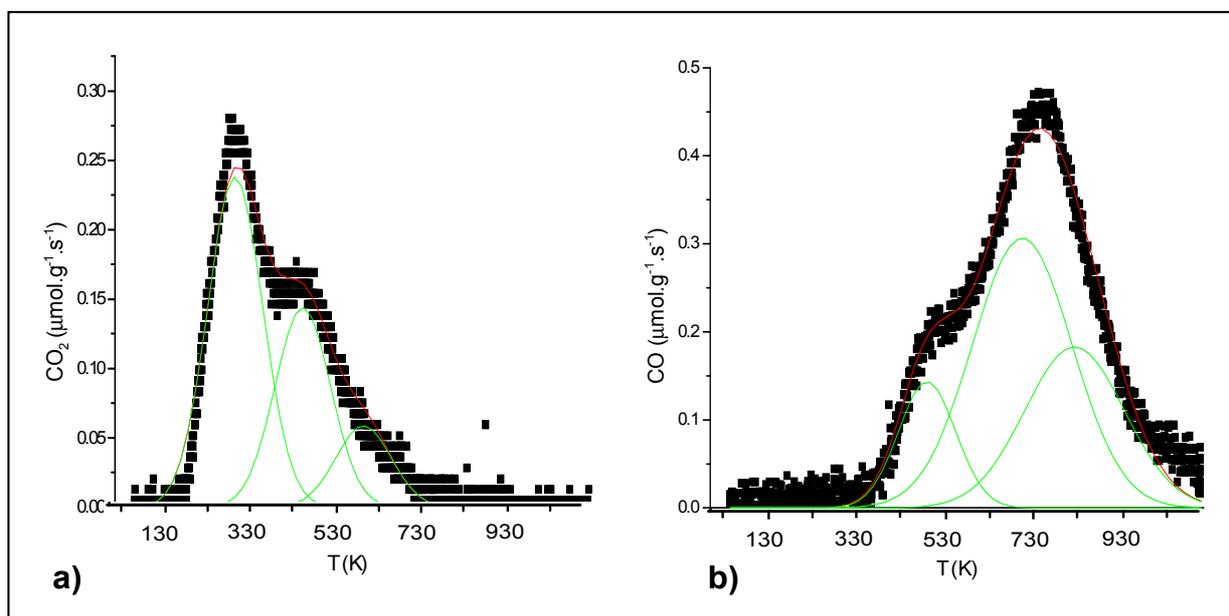


Figure III.4 : Exemple de déconvolution de l'échantillon CNT110 : a) CO₂ et b) CO (■, données expérimentales de TPD, —, pics individuels; —, sommes des pics individuels).

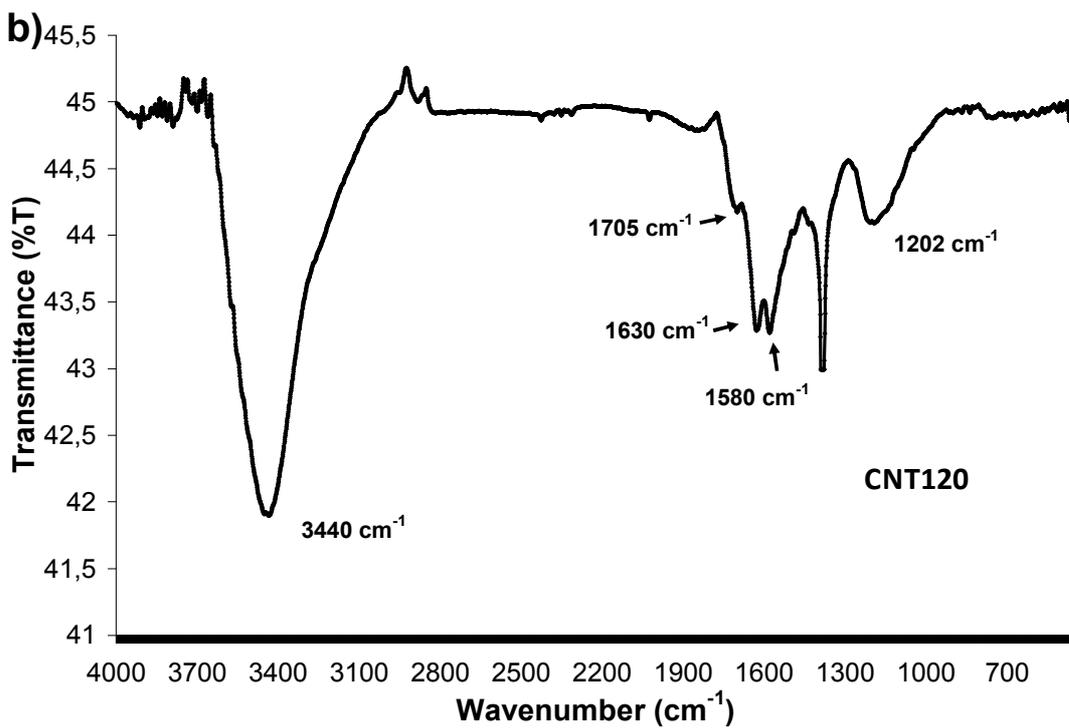
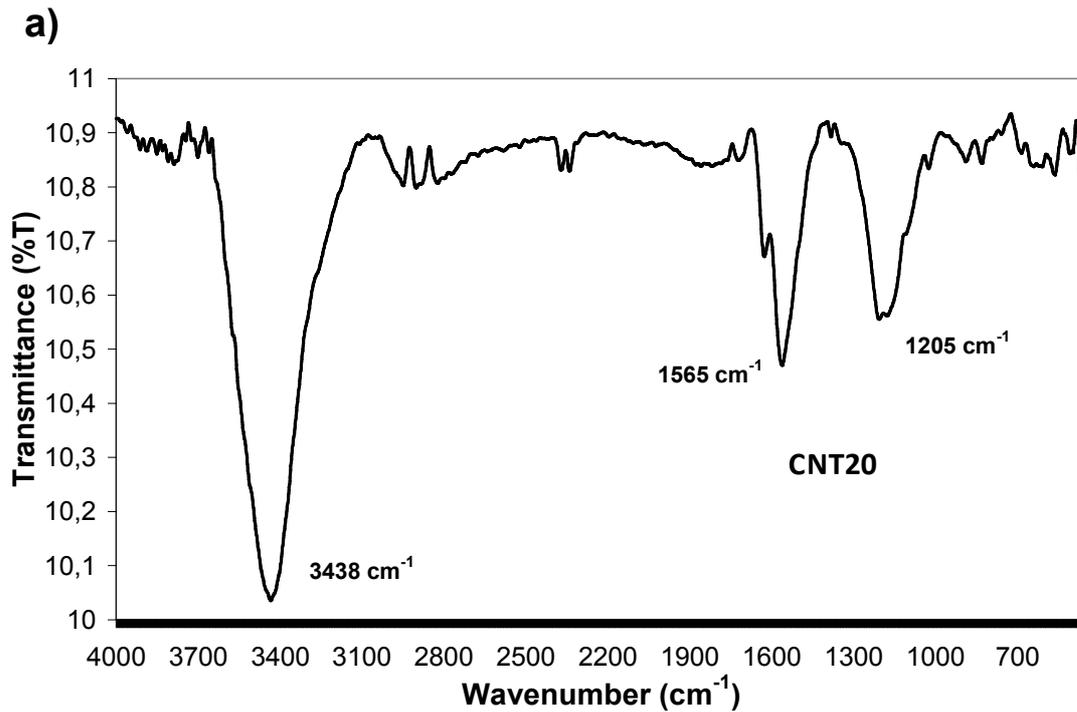


Figure III.5 : Spectres IR des échantillons collectés sur CNT20 (a) et CNT120 (b) (pastilles de KBr).

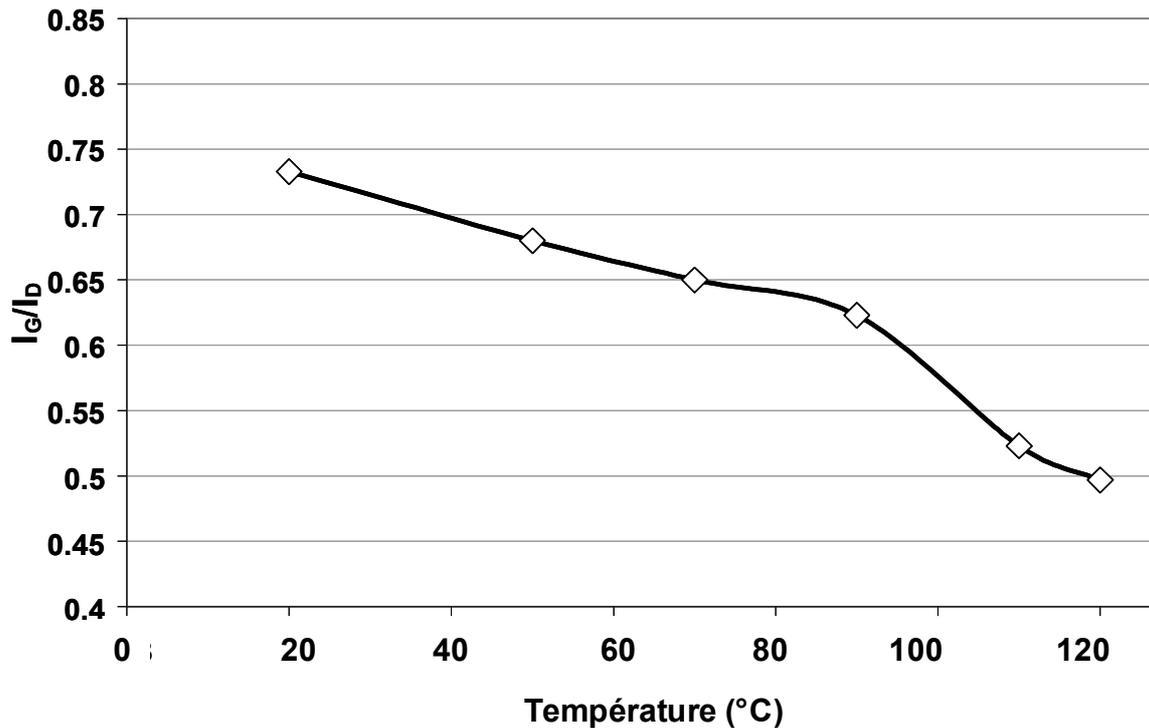


Figure III.6. Variations du rapport I_G/I_D calculé à partir des spectres Raman en fonction de la température d'oxydation (Longueur d'onde du laser d'excitation = 782 nm).

Les observations au microscope à haute résolution (HRMET) ont été faites sur les échantillons CNT20, CNT70, CNT110 et CNT120 (Figure III.7) afin de confirmer les résultats donnés sur les figures III.2 et III.6. À 20 °C (Figure III.7.a), on observe que le carbone amorphe est présent à la surface des CNTs vierges ce qui signifie que la morphologie des tubes n'est pas changée par rapport aux CNTs purifiés. A 70 °C (Figure III.7.b) les parois des CNTs sont plus propres et seules de petites quantités de carbone amorphe sont détectées, (du fait de sa gazéification par oxydation). A cette température, les extrémités des CNTs sont intactes. A 110 °C (Figure III.7.c) quelques extrémités des CNTs sont ouvertes, des rares résidus de carbone peuvent être détectés sur les CNTs, et la surface des CNTs commence à être abimée. Enfin, à 120 °C (Figure III.7.d) ce comportement est encore plus marqué, la plupart des

CNTs montrant des extrémités ouvertes, une forte concentration de résidus de carbone à la surface, de plus les couches de graphène sont particulièrement abimées.

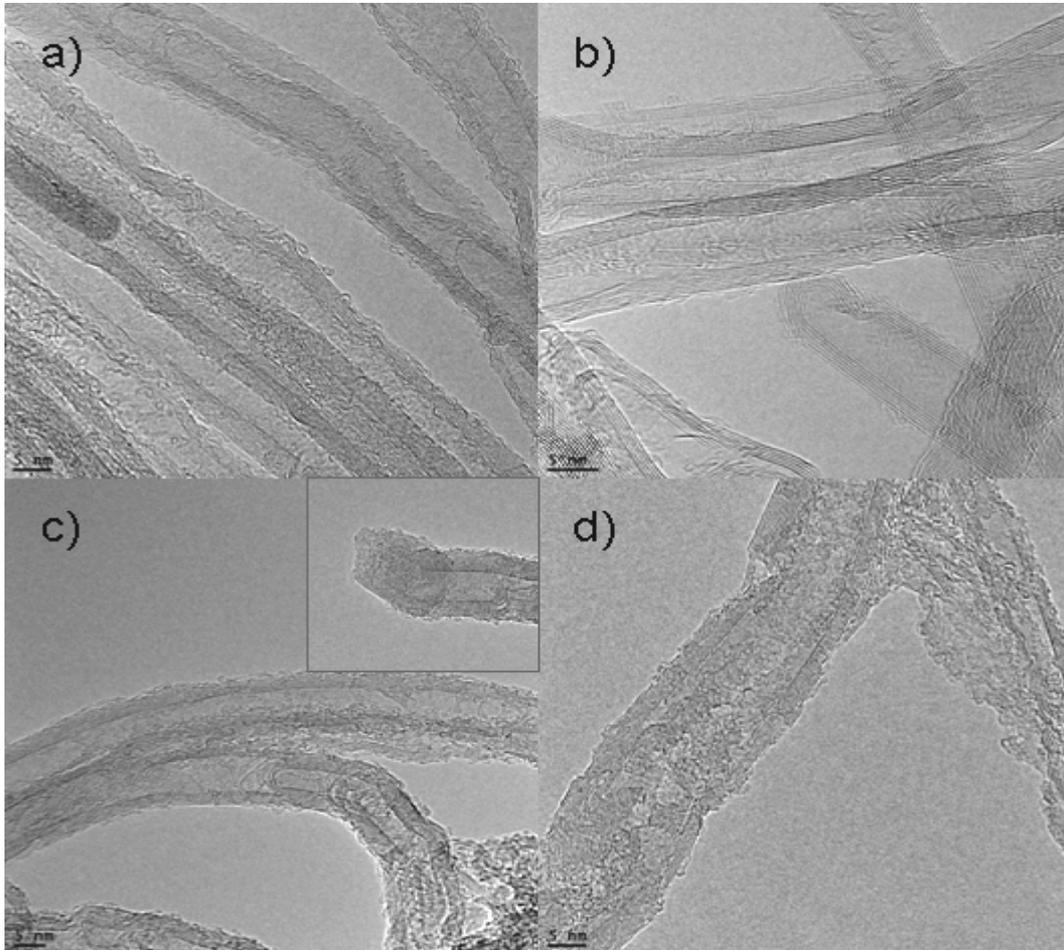


Figure III.7 : Images HRMET des échantillons a) CNT-20, b) CNT-70, c) CNT-110 (une extrémité ouverte de CNT), et d) CNT-120. (Échelle: 5 nm).

Les isothermes d'adsorption N_2 (Figure III.8) ont été tracées pour tous les échantillons afin de déterminer l'effet de ces changements morphologiques sur les propriétés texturales des nanotubes de carbone. La surface BET (Tableau III.3) ne change pas de manière significative avec la température d'oxydation, et des valeurs comprises entre 230 et $280 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ont été mesurées sans variation particulière avec

la température. Le volume total des pores commence à diminuer à des températures supérieures à 90 °C de 1,3 à 0,9 cm³.g⁻¹. En ce qui concerne la distribution de la taille des pores (Figure III.9), une distribution trimodale est observée quel que soit l'échantillon analysé, constituée en un pic étroit centré à environ 2 nm, un pic important centré à environ 5,5 nm, et un pic large entre 7 et 12 nm. La plupart des volumes poreux observés dans la distribution des pores sont dus aux espaces libres formés par les tubes au sein des faisceaux des CNTs.

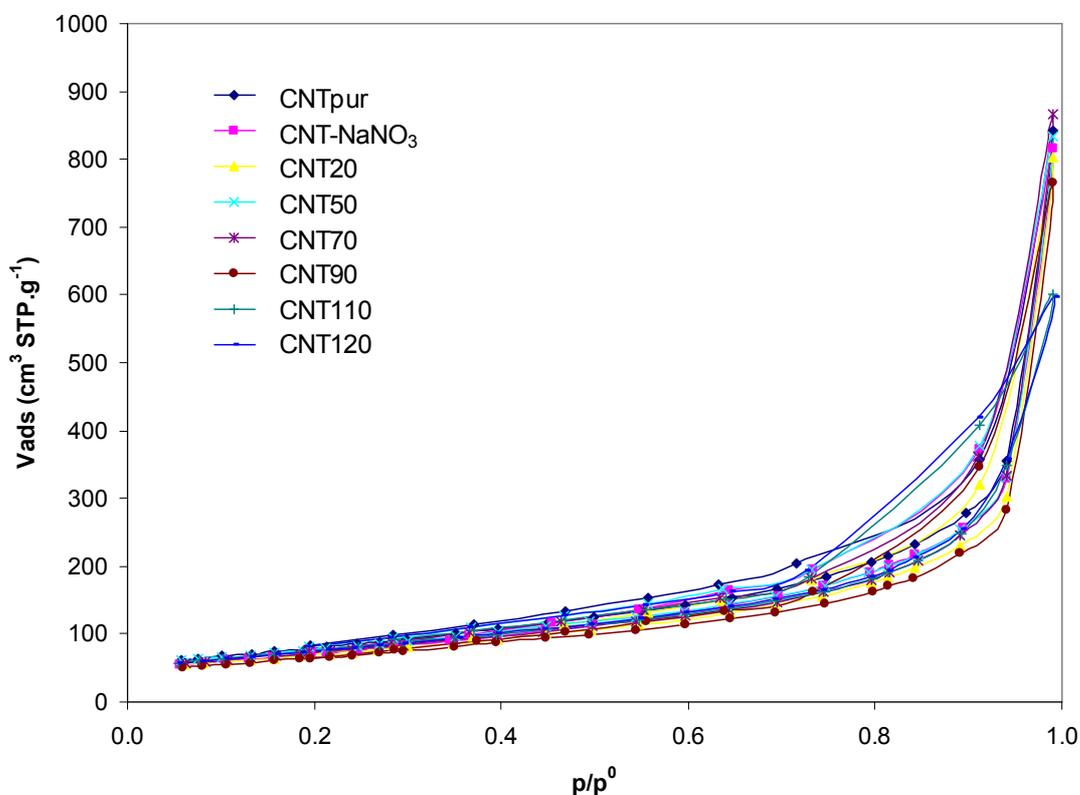


Figure III.8 : Les isothermes d'adsorption N₂ des différents échantillons traités.

échantillons	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($p/p_0 = 0.99$) ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
CNT _{pur}	282	1.30
CNT-NaNO ₃	257	1.26
CNT20	249	1.24
CNT50	272	1.29
CNT70	256	1.34
CNT90	229	1.19
CNT110	270	0.93
CNT120	267	0.92

Tableau III.3 : La surface BET et le volume poreux des différents échantillons traités à $P/P_0 = 0,99$.

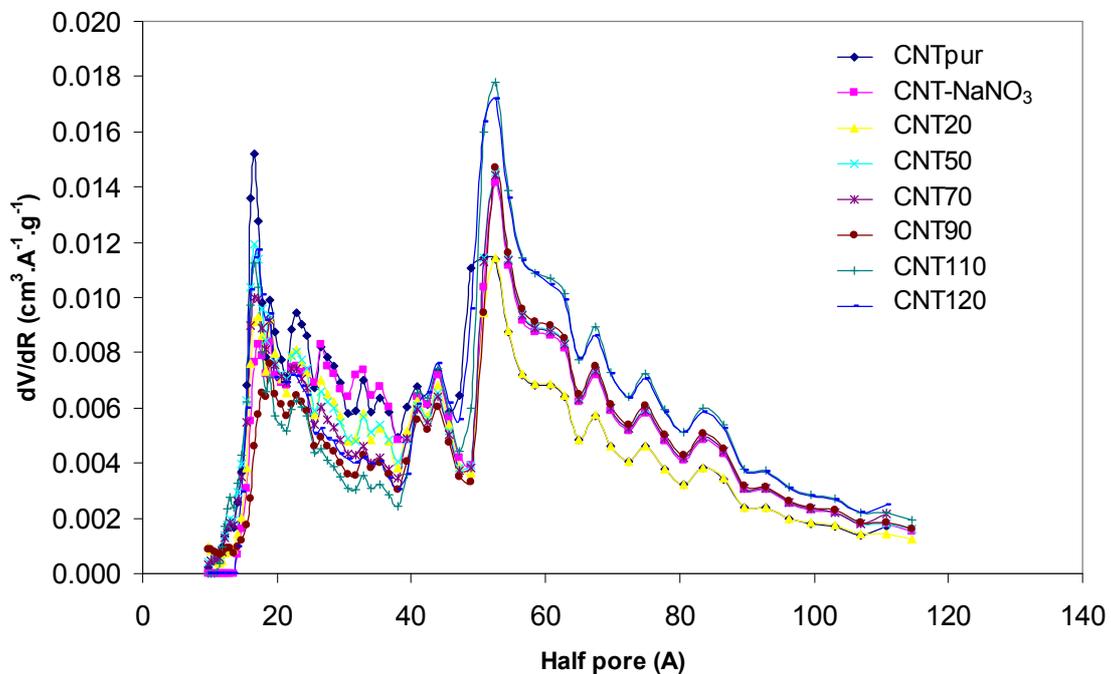
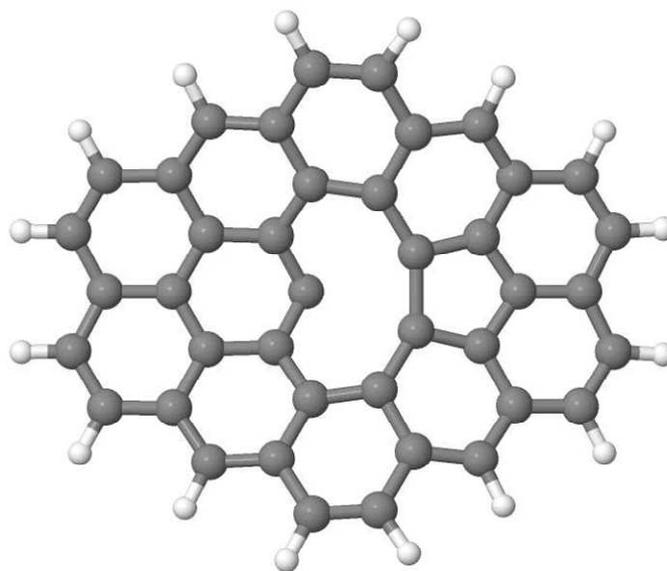


Figure III.9 : La distribution des pores par DFT.

III-2-2- Calculs théoriques d'une voie réactionnelle multi-étapes

III-2-2-1- la méthode

Afin de vérifier si la méthode de calcul moléculaire proposée dans ce travail est appropriée, nous avons d'abord étudié les énergies d'adsorption d'atomes ou de groupements chimiques sur la paroi latérale de nos modèles de CNTs. A cet effet, un modèle moléculaire proposé précédemment par Ghigo et al. [64], constitué de 42 atomes de carbone (nommé M42, Figure III.10), a été utilisé pour les calculs moléculaires, alors que le plan graphène a été simulé en utilisant la méthode de calcul PBC. Pour étendre la comparaison entre un calcul périodique et une approche de calcul moléculaire, la fréquence de la caractéristique du mode normal de vibration du spectre infra-rouge de chaque intermédiaire de la réaction a également été calculée. Les énergies, les propriétés structurales et spectroscopiques sont donnés dans les tableaux III.4 et III.5.



M42*

Figure III.10 : Modèle moléculaire constitué de 42 atomes de carbone (M42*).

	H	-C	μ -O	-OH	-COOH
graphène	-19.7	-34.2	-53.9	-18.9	-10.2
M42	-19.7	-35.5	-55.6	-18.6	-2.6
autres travaux	-18.7 ^{a)}	-33.0		-15.2 ^{a)}	
graphène*	-100.0			-96.0	-76.0
M42*	-105.0			-104.0	-82.0
autres travaux	-95.9 ^{a)}			-91.8 ^{a)}	

Tableau III.4 : Comparaison des énergies d'adsorption (en kcal.mol⁻¹) pour différentes espèces atomiques et moléculaires sur le graphène vierge et M42; sur les lacunes de graphène et M42 (ci-après nommés graphène* et M42*). ^{a)} adsorption sur une feuille de graphène [d'après 64].

	C-H	C-C	C-(μ -O)	C-OH	C-COOH
	La longueur de liaison				
graphène	1.13	1.52	1.47	1.51	1.60
M42	1.13	1.52	1.46	1.49	1.58
	La fréquence de vibration				
graphène	2693	1200	1284	1247	1276
M42	2720	1242	1319	^{a)}	1299

Tableau III.5 : Comparaison des distances de liaison interatomique (en Å) et des fréquences de vibration (en cm⁻¹) pour différentes espèces atomiques et moléculaires greffées sur le graphène vierge et M42. ^{a)} Couplage fort avec les autres modes dans l'intervalle [1200-1300] cm⁻¹.

La comparaison des résultats du graphène vierge avec le modèle moléculaire M42 indique le plus souvent un excellent accord du point de vue énergétique aussi bien

que spectroscopique. Comme le montre le tableau III.4, le plus souvent les différences d'énergie entre les calculs moléculaires et les PBC sont inférieures à 3 kcal.mol⁻¹. Cependant, seulement pour le groupe -COOH adsorbé sur une surface vierge, les calculs PBC donnent une énergie d'adsorption plus faible que celle des calculs moléculaires d'environ 8 kcal.mol⁻¹. Ces résultats sont également en accord avec les différentes données rapportées dans la littérature [64]. Cette situation est également vérifiée sur le graphène (graphène*) et le M42 (M42*) mono-lacunaire avec des différences d'énergie allant jusqu'à 8 kcal.mol⁻¹ pour les systèmes étudiés. Les paramètres géométriques ainsi que les fréquences de vibration qui caractérisent certains groupes fonctionnels greffés sur une surface de carbone vierge sont donnés dans le tableau III.4. On remarque un très bon accord, quel que soit le groupe greffé. La différence du nombre d'onde maximale entre les calculs moléculaires et périodiques est de 40 cm⁻¹. Cela confirme la fiabilité de l'approche moléculaire par rapport aux calculs PBC, non seulement pour l'estimation des différences d'énergie, mais aussi pour le calcul des propriétés structurales et spectroscopiques. Ces études préliminaires valident notre approche moléculaire et démontrent qu'un tel modèle chimique simplifié est approprié à l'exploration des voies de réaction et dans ce cas, à l'étude de la réactivité chimique des parois latérales des CNTs vis-à-vis de l'oxydation à l'acide nitrique.

III-2-2-2- Calculs moléculaires

Comme nous l'avons signalé au début de ce chapitre, nous avons étudié les mono-lacunes (Figure III.11) présentes à la surface des nanotubes ou du graphène, car celles-ci devraient être très réactives. Sur de tels défauts la symétrie initiale « C₃, threefold » est détruite et une lacune est formée jouxtant un anneau à 5 carbone

[57]. De la même manière que Tonachini et Causà [64] l'ont montré, nous avons vérifié que l'état triplet est légèrement plus stable que l'état singulet à la fois dans le graphène et dans le modèle M42* que nous avons utilisé. L'unique OM occupée de M42*, cf figure III.11.b), indique clairement la disposition d'un atome de carbone du défaut à être extrêmement réactif (il est représenté par un signe poignardé sur la figure III.11.a). Il convient de noter que ces OM et le singulet-triplet quasi-dégénéré fait effectivement référence à la chimie des carbènes.

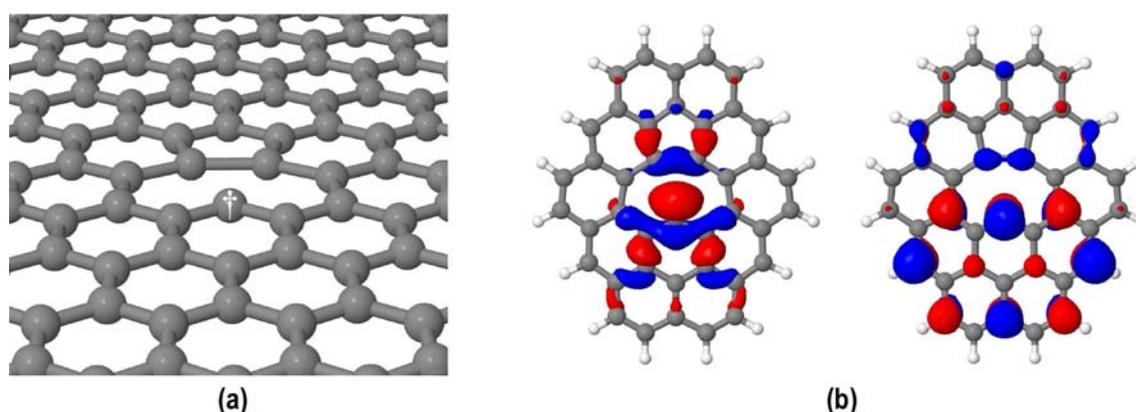


Figure III.11 : (a) Lacune sur une feuille de graphène (le signe † indique l'atome de carbone réactif i); (b) unique OM occupée dans l'état triplet le plus bas de M42* (qui sera ci-après désigné comme 1).

L'oxydation nitrique avec une solution aqueuse d' HNO_3 implique la présence des deux espèces ioniques NO_3^- et H_3O^+ , ainsi que NO_2^+ , cette dernière résultant de l'auto-déshydratation [65]. Nos études sur les chemins réactionnels possibles ont été dictées par : (i) la formation initiale rapide des groupes carbonyles à la surface; (ii) la production finale des groupes $-\text{COOH}$, (iii) le fait que les travaux précédents sur le greffage des groupes $-\text{COOH}$ ne concernent pas l'origine de l'atome de carbone. Afin de déterminer l'étape initiale la plus probable menant à la formation des groupes carboxyliques, nous avons pris en compte les modifications chimiques qui pourraient

se produire sur les défauts. Parmi elles, l'époxydation de la surface, la protonation de la surface et/ou de la lacune, et la migration des atomes d'oxygène et d'hydrogène sur la surface ce sont terminées en cul-de-sac.

En résumé, on pourrait dire que les premières espèces intermédiaires sont des groupes mono-carbonyles qui proviennent de deux réactions compétitives. Au début l'attaque sans barrière énergétique (1) d'un ion nitrate sur l'atome de carbone réactif (C^\dagger) de la lacune produit le groupe carbonyle **2**, et un ion nitrite (Figure III.12). Cette réaction est favorable de 43 kcal.mol^{-1} vis-à-vis des réactifs. L'analyse des deux orbitales liées naturelles (NBO) [66] ainsi que l'indice de Wiberg trouvé en utilisant NBO, confirme que le CO résultant est une cétone et que la longueur de la liaison $C=O$ et la fréquence de vibration ($1,23 \text{ \AA}$ et 1727 cm^{-1}), sont en accord avec la valeur expérimentale de 1705 cm^{-1} pour CNT120. Une autre réaction (1') pourrait également conduire à la formation de **2**, c'est à dire la réaction d'un ion nitronium avec **1**. Cette réaction est légèrement plus exothermique que (1), de 11 kcal.mol^{-1} . Le sous-produit nitrosonium NO^+ peut alors réagir avec de l'eau pour produire de l'acide nitreux HNO_2 et un proton hydraté. Cette étape concurrente doit être prise en compte pour l'initiation de la réaction d'oxydation. La protonation (2) de **2** par un ion hydronium conduit à un composé de type $[R_2COH]^+$ **3** avec une molécule d'eau liée. Cette réaction est sans barrière d'énergie et très favorable. Notons que les deux réactions consécutives (1') et (2) sont favorisées par rapport à la protonation directe de l'atome lacunaire ($-137 \text{ kcal.mol}^{-1}$ vs $-107 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Dans le composé hydraté fonctionnalisé **3**, la liaison $C-O$ est affaiblie comme le montre la longueur de la liaison de $1,33 \text{ \AA}$ ($1,37 \text{ \AA}$ dans le phénol au même niveau de calcul). Les fréquences de vibration OH et $C-O$ sont respectivement 3591 et 1286 cm^{-1} , et sont comparables aux

bandes observées à 3440 cm^{-1} et 1205 cm^{-1} pour les échantillons CNT20 et CNT120. L'exploration des différentes voies réactionnelles possibles montre que la troisième réaction (3) se produit avec un deuxième ion nitrate, sur l'atome C†. Bien que NO_3^- oxydé en surface est dissocié dans (1), il reste lié à C† dans le nitro-hémicétal résultant **4**. Les analyses de NPA et Wiberg montrent la preuve de la formation d'un groupe $-\text{NO}_2$ lié à $-\text{O}-\text{C}^\dagger(\text{R}_2)-\text{OH}$.

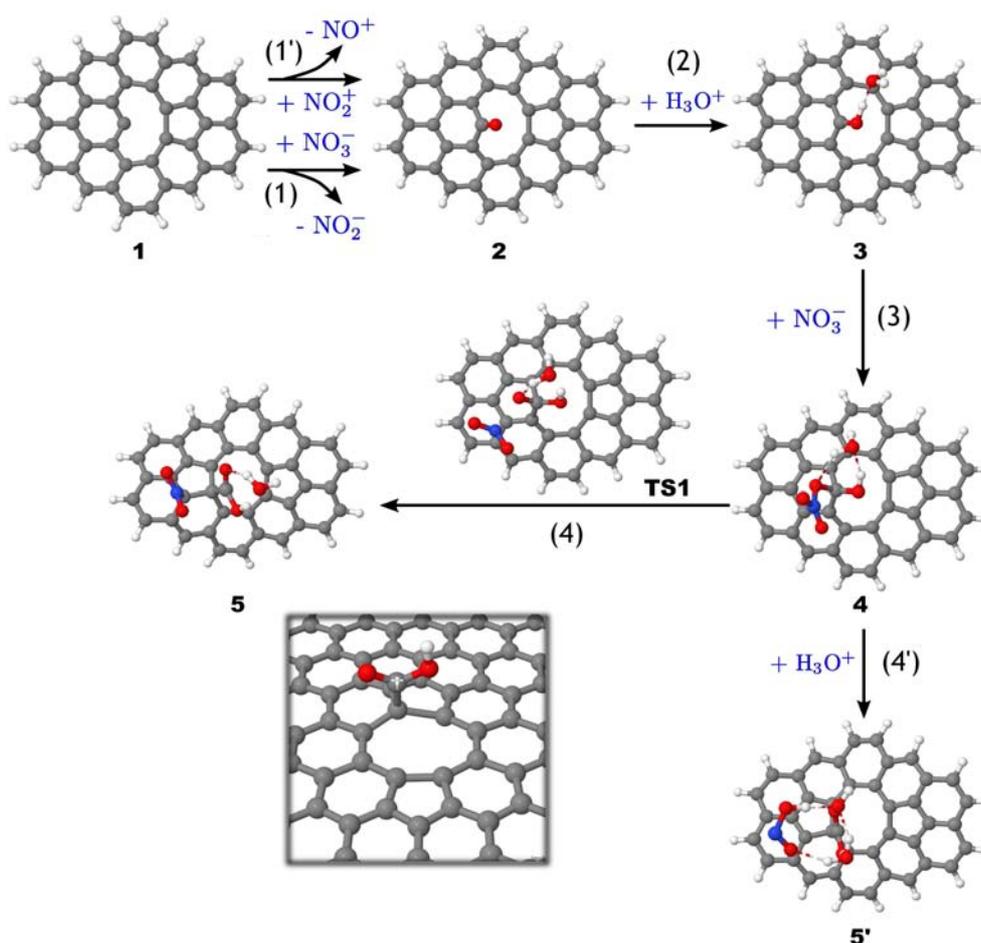


Figure III.12 : Réactif (**1**, aka M42*), produits (**5** et **5'**), état de transition (**TS1**) et intermédiaires (**2**, **3** et **4**) trouvés pour la voie de fonctionnalisation proposée du modèle M42*. L'insert montre le groupe fonctionnel $-\text{COOH}$ greffé sur la di-lacune formée sur la feuille de graphène à la fin de la réaction. Noter que les espèces **1**, **2** et **4** sont neutres, alors que l'espèce **3** est chargée positivement, ainsi que le produit final en **5'** ($[\text{M42}^{**}-\text{COOH}]^+$).

L'atome précité C†, alors hybridé sp^3 , situé au-dessus de la surface, provoque ainsi une légère distorsion des atomes de carbone adjacents. La molécule d'eau restante forme alors une liaison hydrogène supplémentaire avec un atome d'oxygène de l'espèce greffé NO_3^- . La dissociation directe du groupe nitroso en **4**, qui pourrait conduire à une espèce intermédiaire portant la fonction carboxylique, est un processus endothermique. Bien que les réactions (1)-(3) n'aient pas de barrière d'énergie d'activation, il a été impossible de trouver une voie de dissociation spontanée qui pourrait amener à la formation d'un groupe carboxylique fonctionnel à la surface. La seule voie pertinente (4) passe par un état de transition **TS1** situé à 28 kcal.mol^{-1} au dessus de **4**, ce qui indique que (4) n'est pas favorisée. NO_3^- se dissocie en **TS1** (voir Figure III.12), tandis que la distance entre les deux atomes de carbone liés à C† diminue ($2,17 \text{ \AA}$ vs $2,38 \text{ \AA}$ pour **4**). L'algorithme IRC confirme que l'état de transition conduit à l'espèce **5** avec un groupe $-\text{COOH}$ fonctionnel lié à la surface. La caractéristique importante de **5** est l'approche et le couplage des deux atomes de carbone susmentionnés qui conduit à une fermeture du cycle à cinq chaînons et à la formation du groupe $-\text{COOH}$ au dessus de la surface. La conséquence de cette fermeture du cycle est l'apparition d'une « double lacune » décorée avec un groupe carboxylique. Cette étape élémentaire montre la formation d'un groupe carboxylique de surface concomitante avec l'élargissement des lacunes des CNTs, au moins de mono à di-lacunes. Cependant, il semble que NO_2^- n'est pas facilement dissocié car il est désormais lié à un atome de carbone voisin. La dissociation finale de **5** serait endothermique de plusieurs kcal.mol^{-1} . Les résultats de ce processus seront discutés plus loin.

Le chemin réactionnel global est résumé sur la figure III.13 (lignes noires). On voit que les réactions (1)-(4) sont toutes exothermiques, pour une valeur comprise entre environ 25 et 90 kcal.mol⁻¹, et que la réaction (4) constitue l'étape limitante car les réactions (1)-(3) sont sans barrières cinétiques. En d'autres termes, il semble très facile d'obtenir des groupes carbonyles ou hydroxyles à la surface, tandis que la formation d'un groupe carboxylique doit dépasser une barrière cinétique de 28 kcal.mol⁻¹. Cependant, même si une grande partie des énergies de stabilisation acquises dans les réactions (1)-(3) est dissipée par les collisions dans le milieu réactionnel, cela peut permettre de dépasser cet obstacle. Cela semble en accord avec les valeurs des énergies d'activation expérimentales données en III.4, ce qui suggère une voie sans barrières menant à des groupes carboxyliques à la surface sur les défauts des CNTs. Nous nous sommes demandés si une autre réaction pouvait avoir lieu et rendre l'étape finale plus favorable, en gardant à l'esprit que ces processus se produisent dans des milieux complexes, et que d'autres espèces chimiques pourraient se comporter en tant que réactifs. Considérant que les anions NO₂⁻ migrent de C† à un autre atome de carbone dans l'étape limitante (4), son interaction avec un autre cation disponible peut modifier sensiblement cette étape de réaction. En fait, à partir de **4** un autre ion hydronium H₃O⁺ s'ajoute aux interactions avec les anions NO₂⁻ greffés et interagit facilement avec un atome d'oxygène. Ceci est suivi par un processus concerté qui conduit à la formation d'un acide carboxylique de surface **5'** (4'). Plusieurs tentatives n'ont pas permis de trouver un état de transition correct, soulignant le fait que l'étape finale est également sans barrière, comme pour les étapes (1)-(3). Cette réaction (4': **4** + H₃O⁺ → **5'**) se termine avec un groupe -COOH greffé sur une di-lacune de M42**, comme dans la réaction (4), mais il en diffère par un transfert de proton de H₃O⁺ à NO₂⁻. La formation de

l'espèce finale **5'** (Figure III.13) est exothermique de $120 \text{ kcal.mol}^{-1}$, une valeur un peu surestimée dans les calculs en phase gazeuse. Une partie de cette énergie de stabilisation peut provenir de degrés de liberté supplémentaires du modèle M42* à l'égard du graphène ou des CNTs. En effet, la pyramidalisation de l'atome de carbone alpha par rapport au groupe carboxylique implique une torsion importante du plan, qui ne peut être permise dans un système infini. En dépit de la surestimation possible, une telle stabilisation de la disposition des H_3O^+ peut aider à la libération de NO_2^- et servir de force motrice vers **5'**.

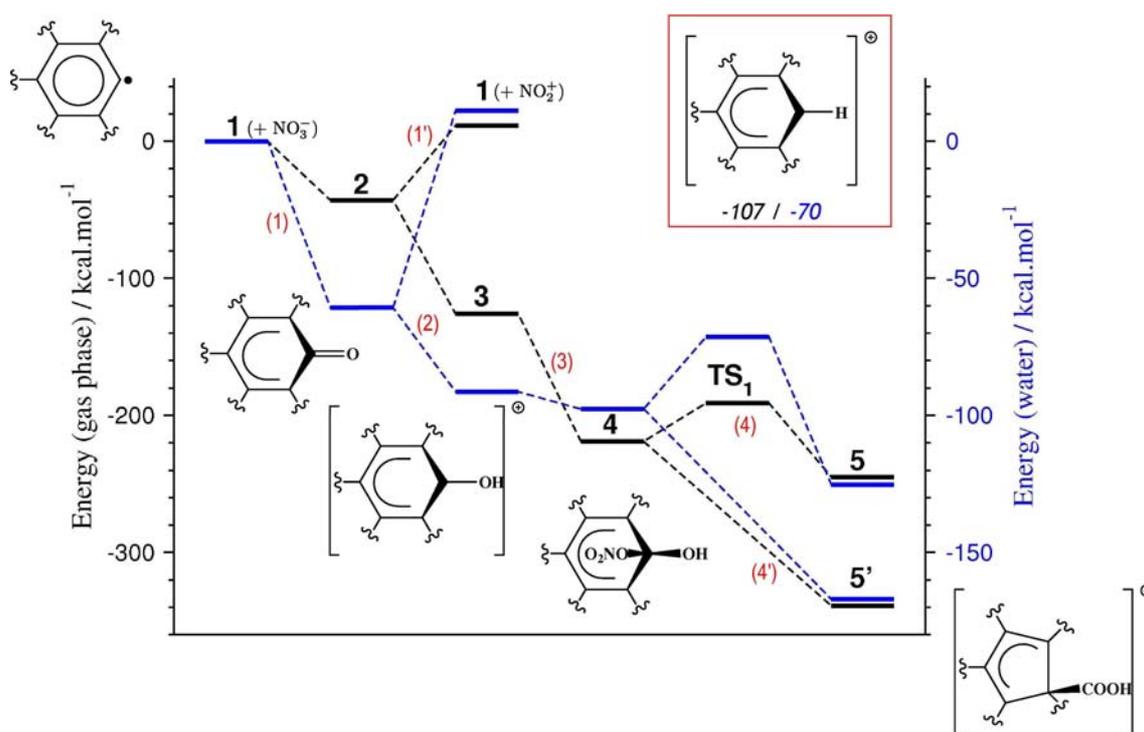


Figure III.13. Voies de fonctionnalisation calculées pour le modèle M42* après oxydation nitrique en phase gazeuse (noir, axe d'énergie à gauche) et dans l'eau (bleu, l'axe de l'énergie à droite). Les chiffres en gras se réfèrent aux structures indiquées sur la figure III.11. Le composé montré à chaque étape correspond au modèle M42* des différents états de surface. Chaque réaction chimique est indexée par un numéro entre parenthèse. Voir le texte et la figure III.11 pour une description complète des étapes élémentaires. Les énergies sont rééchelonnées selon les

réactifs impliqués dans la réaction (1). La protonation possible de la mono-lacune est schématisée dans l'encart : les numéros sont les énergies de protonation en phase gazeuse (noir) et dans l'eau (bleu) calculée à partir de la réaction: $1 + H_3O^+ \rightarrow [M42^ - H]^+ + H_2O$.*

III-2-2-3- Calculs PBC

Bien que M42* semble être un modèle fiable en fonction des propriétés d'adsorption obtenues qui sont semblables aux résultats PBC trouvés pour le graphène (voir Tableau III.4 et III.5), le mécanisme proposé en plusieurs étapes doit également être confirmé par des calculs PBC. Cependant, deux difficultés principales se posent: l'une concerne la limitation des méthodes de recherche d'état de transition telle que NEB [67,68] pour un mécanisme complexe de réaction ; plus importante encore, la deuxième difficulté qui se pose est que dans les calculs PBC, le calcul d'énergie totale de charge contient une charge de fond supplémentaire neutralisée, et ne peut être utilisé pour déterminer les énergies d'adsorption car la charge de compensation dépend fortement de la géométrie [69]. En conséquence, il n'est pas possible d'obtenir un système thermodynamique fiable des réactions (1)-(3) et (4'). Néanmoins, les paramètres structuraux ainsi que les informations énergétiques permettent de conclure avec certitude que le mécanisme de carboxylation (1-4) est pertinent. En ce qui concerne la géométrie, nous avons concentré notre attention sur les espèces **4** et **5'**, les homologues de graphène **4_g** et **5'_g** sont représentés dans la figure III.13. Comme déjà trouvé pour **4**, C† présente une hybridation sp³ dans **4_g** par réaction avec NO₃⁻, qui reste lié à l'atome de carbone. Cette liaison implique que C† est déplacé au-dessus de la surface. L'angle dièdre qui caractérise la position de C†, en ce qui concerne les trois plus proches voisins dans le motif hexagonal est presque le même pour **4** et **4_g** (25° et 23°). Comme on le voit sur la figure III.14, tous les

paramètres géométriques de **4** et **4_g** sont très proches les uns des autres, à l'exception notable de la liaison dans le cycle pentagonal qui est opposée à l'atome de carbone fonctionnalisé : elle est nettement plus courte en **4**, de 0,31 Å (1,62 Å vs 1,93 Å), en raison de la plus grande flexibilité du modèle M42* qui permet une interaction optimale entre tous les atomes de carbone. En revanche, le réseau de carbone dans **4_g**, en conjonction avec la plus grande délocalisation des électrons π, oblige les deux atomes de carbone à rester éloignés l'un de l'autre. Bien que les sites réactifs en **4** et **4_g** soient très similaires, **5_g** diffère sensiblement de **5**, car il contient un groupe -COOH dont la formation est accompagnée d'une fermeture du cycle à cinq chaînons. Pourtant, l'ion nitrite n'est pas lié à la surface, contrairement à **5**, ce qui peut être considéré comme un artefact du modèle M42*. En conséquence, **5_g** se trouve à 9 kcal.mol⁻¹ au-dessus de **4_g**, ce qui signifie que la réaction (4) est endothermique. En raison de la nécessité de désorber NO₂⁻ de **5** (en effet les expériences ne révèlent pas la présence d'ions nitrites adsorbés), nous avons déjà conclu que cette dernière étape ne peut pas expliquer la formation de groupes -COOH à la surface. Nous avons précédemment proposé qu'un ion hydronium supplémentaire puisse aider à la formation spontanée d'un groupe -COOH et à l'élargissement simultané de la lacune, ce qui donne HNO₂ comme produit final. Maintenant, nous devons répondre à la question suivante: ce processus pourrait-il être envisagé sur la base des calculs PBC? Comme on peut le voir sur la figure III.13, le composé résultant **5_g'** trouve un minimum d'énergie potentielle de surface et est structurellement très proche de **5'**, avec seulement de légères différences liées à la rigidité du réseau de carbone. Il se trouve être plus stable que (graphène*)(NO₃)(OH)(H₃O⁺)(H₂O) (à savoir l'espèce apparentée à **4_g** avec un cation H₃O⁺ supplémentaire) d'environ 14 kcal.mol⁻¹. Bien que cette valeur soit

suffisamment élevée pour confirmer que la réaction (4') peut être déplacée de manière significative vers $5_g'$, elle est nettement inférieure aux valeurs calculées avec le modèle M42*. Il convient de noter qu'en raison du problème ci-dessus dans l'évaluation des propriétés des espèces chargés dans PBC, un transfert d'hydrogène est supposé pour le graphène*, alors qu'un transfert de proton, (c'est à dire le procédé réel), a été considéré avec M42*. En effet, cela pourrait expliquer la différence assez grande entre les calculs PBC et les calculs moléculaires, car un transfert de proton de H_3O^+ à NO_2^- est fortement exothermique.

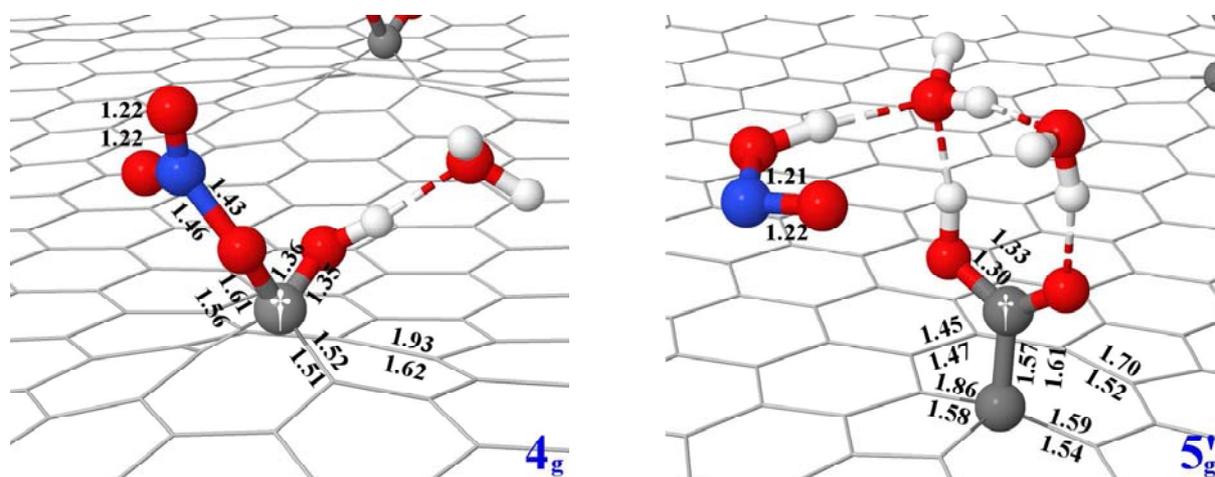


Figure III.14 : Comparaison des paramètres géométrique entre 4 et $5'$ (deuxième ligne) et leur contrepartie graphène* 4_g et $5_g'$ (première ligne). Toutes les longueurs des liaisons sont données en Å.

III-2-2-4- Les effets de solvant

Bien que nous ayons pris en compte le rôle joué par le solvant dans plusieurs étapes de la réaction, en tenant compte de sa capacité à oxyder la surface (NO_3^- , NO_2^+) ou de provoquer un transfert de proton (H_3O^+), jusqu'à présent, nous n'avons pas discuté le rôle global du solvant sur les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques. Comme nous l'avons dit précédemment, les solutions aqueuses d'acide

nitrique sont des milieux complexes, de sorte que leur description explicite n'est pas une tâche simple. Néanmoins, nous avons évalué l'influence de l'environnement sur le mécanisme de la réaction en considérant la réaction en phase aqueuse dans le cadre des calculs PCM. Le profil d'énergie correspondant est donné dans la figure III.13 (ligne bleue). Comme on peut le voir, il n'a pas changé par rapport aux résultats en phase gazeuse, la seule différence étant que la gamme d'énergie est réduite par un facteur de deux ($\sim 180 \text{ kcal.mol}^{-1}$ vs $\sim 360 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ce qui est probablement plus réaliste en l'égard du processus actuel. La plupart des caractéristiques de la phase gazeuse sont toujours valables : (i) NO_2^+ est un réactif légèrement plus oxydant que NO_3^- , (ii) **3**, obtenu après deux réactions consécutives (1') et (2), est toujours thermodynamiquement plus favorable que la réaction de protonation sur la lacune ($-103 \text{ kcal.mol}^{-1}$ vs $-70 \text{ kcal.mol}^{-1}$), la réaction (1') étant légèrement plus exothermique que la réaction de protonation ($-71 \text{ kcal.mol}^{-1}$ vs $-70 \text{ kcal.mol}^{-1}$), (iii) il y a une barrière significativement élevée de **4** à **5**; et (iv) H_3O^+ se comporte comme un puissant moteur vers **5'**. En résumé, les indices énergétiques fournis par des calculs en phase gaz restent valables même en présence des effets calculés pour un solvant polaire.

III-3- Discussion

Les études expérimentales et théoriques ont été effectuées afin de faire la lumière sur l'oxydation des CNTs par l'acide nitrique, une étape importante dans la préparation de catalyseurs supportés sur CNTs. Bien qu'ils aient été présentés en deux parties distinctes dans ce chapitre, nous allons établir des relations appropriées entre les résultats expérimentaux et théoriques et montrer que les voies chimiques proposées reposent sur un certain nombre d'observations. D'après les expériences

effectuées à reflux ou à des températures différentes, il semble que l'oxydation des nanotubes de carbone commence par des défauts sur les CNTs, puis ce sont les extrémités des nanotubes qui réagissent ce qui provoque l'ouverture des tubes, et enfin se produit l'endommagement des parois des tubes avec formation concomitante des résidus de carbone à la surface des tubes. La caractérisation de la texture des nanotubes de carbone montre que le traitement par l'acide nitrique ne permet pas une ouverture complète des CNTs, puisque l'accès à la cavité interne serait confirmé par une augmentation significative de la surface BET et par une modification de la distribution de la taille des pores [70]. Cela est dû à la présence de feuillets de graphène perpendiculaire à l'axe du tube (Figure III.7.c), qui agissent comme une barrière et empêchent l'accès à l'intérieur des tubes. La présence de différents types d'atomes de carbone sur la surface des CNTs (lacunes, défauts de Stone-Wales, défauts 5-8-5, cycle pentagonaux ou heptagonaux nécessaires à la fermeture des tubes, et cycle hexagonaux) pourrait être à l'origine des différentes cinétiques d'oxydations observées expérimentalement. Nous pouvons voir sur les courbes d'Arrhenius représentées sur la figure III.15, au moins trois mécanismes pouvant être envisagés, permettant la formation des groupes -COOH à la surface. A basse température (20-50 °C), la réaction est sans barrières et se produit sur les atomes de carbone les plus réactifs des défauts tels que les lacunes. Il est important de noter que le dosage de ces groupes par la TPD ouvre la voie à une évaluation facile des défauts de surface des CNTs, qui est à son tour un paramètre clé pour la normalisation des CNTs [71]. Entre 50 et 110 °C une énergie d'activation apparue relativement faible estimée à $4,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ peut être corrélée à des atomes de carbone assez réactifs, tels que les pentagones ou heptagones présents sur les extrémités des CNTs. Les observations HRMET montrent l'ouverture des extrémités

des tubes dans cette gamme de température. Enfin, la formation de groupes -COOH à des températures élevées ($> 110\text{ °C}$) est associée à une énergie d'activation apparente assez élevée. Les observations HRMET indiquent la destruction des parois des nanotubes dans le même intervalle de température. Expérimentalement, l'évolution de la concentration des différents groupes oxygénés en fonction du temps de réaction (Figure III.1.b) montre la formation rapide de groupes carbonyles au tout début de la réaction suivis de leur disparition avec la formation simultanée de groupes phénols. Ensuite, des groupes carboxyliques apparaissent, mais une quantité importante de phénols non-réactifs reste à la surface.

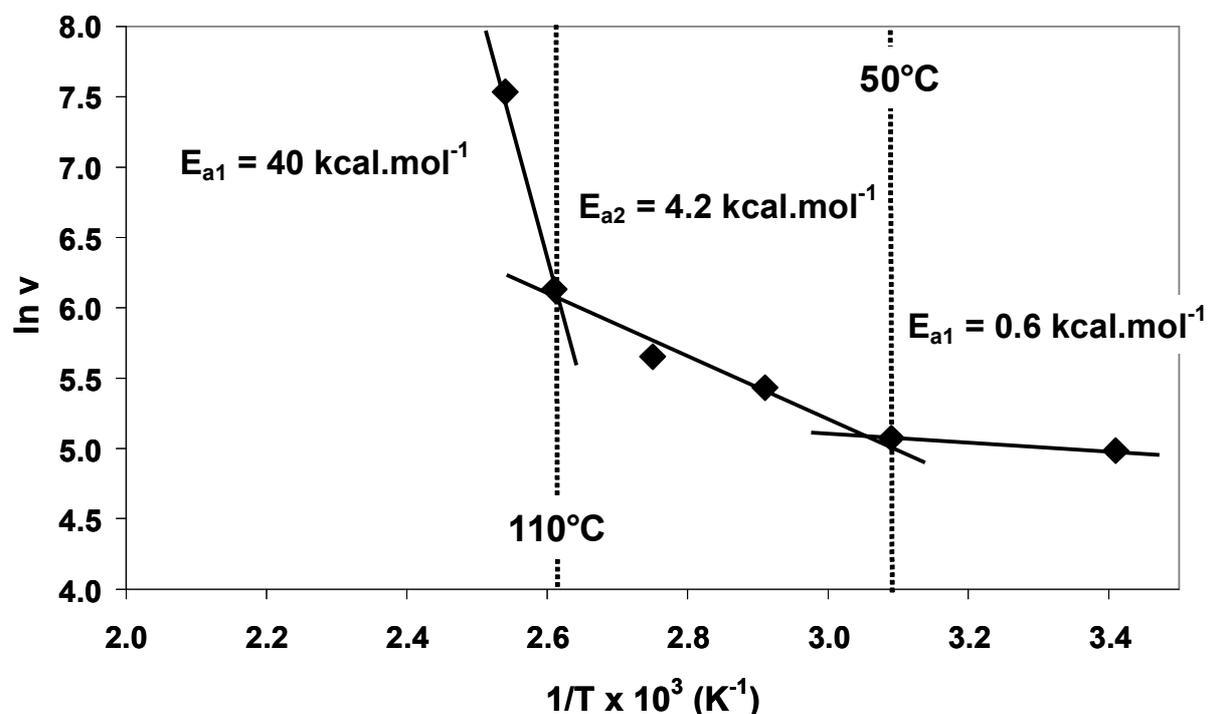


Figure III.15 : Les courbes d'Arrhénius de formation des groupes carboxyliques à la surface des nanotubes de carbone après l'oxydation par HNO_3 .

Notre approche théorique est basée sur l'hypothèse que les événements chimiques prédominant seraient d'abord produits sur les défauts de la structure des tubes, et

que nous nous intéressons principalement à la formation de groupes -COOH à la surface. Le mécanisme proposé présente probablement une formation rapide de groupes carboxyliques sur les défauts structurels, tandis que la formation de phénols non-réactifs se produiraient sur d'autres sites. Nous avons considéré comme l'un des défauts les plus simples et les plus communs, un site non occupé (mono-lacune), soit un site carbène de type réactif. D'après les calculs DFT, la réaction d'oxydation commence avec la formation des groupes carbonyles suivie par la formation de phénols. Ces processus se produisent par des réactions sans barrières avec NO_3^- (1) ou NO_2^+ (1') et H_3O^+ (2). Les premières espèces formées réagissent avec l'atome de carbone C^\dagger le plus réactif dans le site non occupé, offrant un atome d'oxygène à la surface, qui est ensuite protoné par l'ion hydronium. Les résultats théoriques suggèrent que la formation de groupes carbonyles se produirait indépendamment de la température, alors que l'oxydation expérimentale a été effectuée généralement à des températures élevées. Ainsi, nous avons confirmé (voir section III.3.1.2) qu'un traitement à température ambiante est suffisant pour créer des groupes oxygénés à la surface des CNTs ($875 \mu\text{mol.g}^{-1}$); cet effet a été considéré comme un premier accord prometteur entre la théorie et l'expérimentation. Nous avons également déterminé expérimentalement que non seulement les groupes carbonyles, mais aussi des groupes phénols et carboxyliques, peuvent être obtenus, mais en quantités relativement faibles (au total $470 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de groupes oxygénés), par réaction de CNTs purs avec NaNO_3 . Selon les données thermodynamiques, le processus d'oxydation le plus favorisé implique l'ion NO_2^+ . Dans un contexte similaire, il a été montré qu'une concentration élevée d'ions nitronium cause la destruction sélective des nanotubes de carbone mono paroi [72], en particulier pour les nanotubes avec des diamètres proches de, ou inférieurs à 1,1nm. Comme, nous avons étudié des

CNTs de grand diamètre, NO_2^+ ne devrait pas les modifier. Nous avons été incapables de trouver une réaction d'oxydation supplémentaires impliquant NO_2^+ et l'événement chimique le plus probable (3) consiste en la réaction d'un second ion nitrite avec le site $\text{C}\ddagger$. Les calculs DFT indiquent que le composé résultant nitro-hémicétal **4** serait observé à basse température, à condition qu'aucune espèce auxiliaire ne soit présente. L'ion H_3O^+ joue effectivement ce rôle en aidant NO_2^- à être libéré par un transfert de proton. Le résultat remarquable de cette réaction est le mouvement de $\text{C}\ddagger$, qui est accompagné d'une fermeture de cycle à cinq chaînons et de la formation du groupe COOH (voir Figure III.12). Ainsi, la fonctionnalisation induit l'extension d'une mono-lacune en le transformant en bi-lacune, c'est-à-dire, la réaction à l'acide nitrique endommage les parois des nanotubes de carbone ce qui est en accord avec les observations expérimentales. Il faut noter que la bi-lacune ainsi formée, ne contient aucun atome de carbone réactif. Un autre résultat intéressant de cette étude théorique est l'injection d'une charge positive par lacune dans la bande de valence ; cette perturbation peut affaiblir la stabilité des liaisons C-C dans le plan graphitique. Vu que cet mécanisme explique les observations expérimentales, il est évident que les réactions de carboxylation qui succèdent, doivent forcément suivre un autre mécanisme, i.e., la migration et coalescence des lacunes sur la surface suivi de la formation de lacunes élargies [73,74] ce qui pourrait servir à expliquer les trois régimes de fonctionnalisation observés

III-4- Conclusion

Le traitement à l'acide nitrique de nanotubes de carbone a été étudié expérimentalement et théoriquement : il génère à la surface des tubes des groupes carboxyliques. Les résultats expérimentaux montrent que cette réaction implique la

formation initiale et rapide de groupes carbonyles, qui sont ensuite transformés en phénols et enfin en groupes carboxyliques. À la température ambiante, cette réaction a lieu sur les atomes de carbone les plus réactifs. À des températures plus élevées, un mécanisme différent est proposé comme le montre les différences d'énergies d'activation pour ces deux processus. Les données expérimentales peuvent être, en première approche, partiellement reliées aux calculs, montrant un mécanisme de fonctionnalisation en plusieurs étapes. Les aspects théoriques du présent travail nous ont permis de proposer la voie la plus efficace conduisant à la formation des groupes carboxyliques à la surface des nanotubes de carbone traités. Cela commence à partir de mono-lacunes et se termine avec la formation synergique des groupes -COOH puis l'élargissement des lacunes.

III-5- Références bibliographiques

- [1]** B. Bhushan. Springer Handbook of Nanotechnology, 3rd ed., Springer, Berlin, **2010**.
- [2]** A. Waqar, M. J. Jackson, Emerging Nanotechnologies for Manufacturing, Elsevier, Micro and Nano Technologies Series, William Andrew Publishing, Oxford, **2009**.
- [3]** C. Thomsen, S. Reich, J. Maultzsch, Carbon Nanotubes Basic Concepts and Physical Properties, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.
- [4]** V. A. Basiuk, E. V. Basiuk, Chemistry of Carbon Nanotubes, American Scientific Publishers, México, **2008**.
- [5]** D. M. Guldi, N. Martin, Carbon nanotubes and related structures: synthesis, characterization, functionalization, and applications, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.

- [6] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* 106 (2006) 1105.
- [7] S. Tsang, Y. Chen, P. Harris, M. Green, *Nature* 372 (1994) 159.
- [8] S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 16869.
- [9] A. B. González-Guerrero, E. Mendoza, E. Pellicer, F. Alsina, C. Fernández-Sánchez, L. M. Lechuga, *Chem. Phys. Lett.* 462 (2008) 256.
- [10] K. A. Worsley, I. Kalinina, E. Bekyarova, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 18153.
- [11] H. Lee, S. Mall, V. Nalladega, S. Sathish, A. Roy, K. Lafdi, *Polymers & Polymer Composites* 14 (2006) 549.
- [12] J. A. Robinson, E. S. Snow, S. C. Badescu, T. L. Reinecke, F. K Perkins, *Nano Lett.* 6 (2006) 1747.
- [13] C.-C.Hu, J.-H. Su, T.-C. Wen, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 2353.
- [14] N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, L. Pan, E. C. Dickey, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 9761.
- [15] P. Serp, *Carbon Materials for Catalysis*, Serp, P. Figueiredo, J. L. eds, J. Wiley & Sons, Hoboken (NJ) 2009, pp 309-372.
- [16] B. Scheibe, E. Borowiak-Palen, R. Kalenczuk, *J. Mater. Charac.* 61 (2010) 185.
- [17] H. F. Gorgulho, J. P. Mesquita, F. Gonçalves, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, *Carbon* 46 (2008) 1544.
- [18] R. R. N. Marques, B. F. Machado, J. L. Faria, A. M. T. Silva, *Carbon* 48 (2010) 1515.
- [19] Z. Ötvös, G. Onyestyák, A. Hance, I. Kiricsi, L. V. C. Rees, *Carbon* 44 (2006) 1665.
- [20] L. Stobinski, B. Lesiak, L. Kover, J. Toth, S. Biniak, G. Trykowski, J. Judek, *J. Alloys Compd.* 501 (2010) 77.

- [21] Y. Tian, Z. Hu, Y. Yang, X. Chen, W. Ji, Y. Chen, Chem. Phys. Lett. 388 (2004) 259.
- [22] T. I. T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N. M. D. Brown, Carbon 43 (2005) 153.
- [23] L. Stobinski, B. Lesiak, L. Köver, J. Tóth, S. Biniak, G. Trykowski, J. Judek, J. Alloys Compd. 501 (2010) 77.
- [24] A. Kuznetsova, I. Popova, J. T. Yates, M. J. Bronikowski, C. B. Huffman, J. Liu, R. E. Smalley, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 10699.
- [25] X. Liang, J. Zhong, Y. Wang, T. Zhao, P. Yao, W. Chu, K. Ibrahim, H. Qian, Z. Wu, J. Synchrotron Rad. 16 (2009) 428.
- [26] M. L. Toebes, J. M. P. van Heeswijk, J. H. Bitter, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, Carbon 42 (2004) 307.
- [27] T. G. Ros, A. J. van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, Chem. Eur. J. 8 (2002) 1151.
- [28] W. Xia, D. Su, A. Birkner, L. Ruppel, Y. Wang, C. Woell, J. Qian, C. Liang, G. Marginean, W. Brandle, M. Muhler, Chem. Mater. 17 (2005) 5737.
- [29] M. T. Martinez, M. A. Callejas, A. M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Anson, J. Schreiber, C. Gardon, C. Marhic, O. Chauvet, J. L. G. Fierro, W. K. Maser, Carbon 41 (2003) 2247.
- [30] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, Z. Du, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 3712.
- [31] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, , P. C. B. Nikolaev Huffman, F. J. Rodriguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Elkund, R. E. Smalley, Appl. Phys. A 67 (1998) 29.
- [32] G. A. Forrest, A. J. Alexander, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 10792.

- [33] M. N. Tchoul, W. T. Ford, G. Lolli, D. E. Resasco, S. Arepalli, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5765.
- [34] H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 13838.
- [35] S. Fogden, R. Verdejo, B. Cottam, M. Shaffer, *Chem. Phys. Lett.* 460 (2008) 162.
- [36] Y. Yang, H. Zou, B. Wu, Q. Li, J. Zhang, Z. Liu, X. Guo, Z. Du, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7160.
- [37] C. Yang, J. S. Park, K. H. An, S. C. Lim, K. Seo, B. Kim, K. A. Park, S. Han, C. Y. Park, Y. H. Lee, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 19242.
- [38] Y. Miyata, Y. Maniwa, H. Kataura, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 25.
- [39] A. C. Dillon, T. Gennett, K. M. Jones, J. L. Alleman, P. A. Parilla, M. Heben, *J. Adv. Mater.* 11 (1999) 1354.
- [40] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon* 46 (2008) 833.
- [41] A. Solhy, B. F. Machado, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Gonçalves, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, J. L. Figueiredo, J. L. Faria P. Serp, *Carbon* 46 (2008) 1194.
- [42] H. Yu, Y. Jin, F. Peng, H. Wang, J. Yang, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 6758.
- [43] C. G. Salzmann, S. A. Llewellyn, G. Tobias, M. A. H. Ward, Y. Huh, M. L. H. Green, *Adv. Mater.* 19 (2007) 883.
- [44] Z. Wang, M. D. Shirley, T. Meikle, L. D. Whitby, S. V. Mikhalovsky, *Carbon* 47 (2009) 73.
- [45] J. Zhao, H. Park, J. Han, J. P. Lu, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4227.
- [46] C. Wang, G. Zhou, H. Liu, J. Wu, Y. Qiu, B.-L. Gu, W. Duan, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 10266.

- [47] C. Wang, G. Zhou, J. Wu, B.-L. Gu, W. Duan, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 173130.
- [48] L. B. da Silva, S. B. Fagan, R. Mota, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 8959.
- [49] R. Larciprete, S. Gardonio, L. Petaccia, S. Lizzit, *Carbon* 47 (2009) 2579.
- [50] A. M. Da Silva, G. M. A. Junqueira, C. P. A. Anconi, H. F. Dos Santos, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10079.
- [51] Y. Kanai, V. R. Khalap, P. G. Collins, J. C. Grossman, *Phys. Rev. Lett.*, 104 (2010) 066401.
- [52] I. Cabria, M. J. Lopez, J. A. Alonso, *J. Chem. Phys.*, 128 (2008) 214703.
- [53] K. Balasubramanian, M. Burghard, *Small*, 1 (2005) 180.
- [54] M. Prato, K. Kostarelos, A. Bianco, *Acc. Chem. Res.*, 41 (2008) 60.
- [55] A. Rodríguez-Forteza, M. Iannuzzi, M. Parrinello, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 3477.
- [56] A. Rodríguez-Forteza, M. Iannuzzi, M. Parrinello, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2251.
- [57] S. Berber, A. Oshiyama, *Physica B* 376–377 (2006) 272.
- [58] M. Corrias, B. Caussat, A. Ayrat, J. Durand, Y. Kihn, P. Kalck, P. Serp, *Chem. Eng. Sc.* 58 (2003) 4475.
- [59] A. Moraçais, B. Caussat, Y. Kihn, P. Kalck, D. Plee, P. Gaillard, D. Bernard, P. Serp, *Carbon* 45 (2007) 624.
- [60] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4110.
- [61] A. B. Gonzales-Guerrero, E. Mendoza, E. Pellicer, F. Alsina, C. Fernández-Sánchez, L. M. Lechuga, *Chem. Phys. Lett.* 462 (2008) 256.
- [62] I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, *Carbon* 43 (2005) 3124.

- [63] Y.-C. Chiang, W.-H. Lin, Y.-C. Chang, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2401.
- [64] G. Ghigo, A. Maranzana, G. Tonachini, C. M. Zicovich-Wilson, M. Causà, J. *Phys. Chem. B* 108 (2004) 3215.
- [65] J. G. Hoggett, R. B. Moodie, J. R. Penton, K. Schoffield, Nitration and aromatic reactivity. Cambridge University Press, London, 1971.
- [66] F. Weinhold, C. R. Landis, *Chem. Educ. Res. Pract. Eur.* 2 (2001) 91.
- [67] G. Mills, H. Jónsson, G. K. Schenter, *Surf. Sci.* 324 (1995) 305.
- [68] H. Jónsson, G. Mills, K. W. Jacobsen, *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, World Scientific Publishing Co., Singapore, 1998, pp. 385-404.
- [69] G. Makov, M. C. Payne, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 4014.
- [70] A. G. Gonçalves, J. L. Figueiredo, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, *Carbon*, 48 (2010) 4369.
- [71] S. Freiman, S. Hooker, K. Migler, S. Arepalli, *Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes*. NIST Special Publication 960-19, March 2008.
- [72] K. H. An, J. S. Park, C.-M. Yang, S. Y. Jeong, S. C. Lim, C. Kang, J.-H. Son, M. S. Jeong, Y. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5196.
- [73] A. V. Krasheninnikov, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, R. M. Nieminen, *Chem. Phys. Lett.* 418 (2006) 132.
- [74] C. Jin, K. Suenaga, S. Iijima, *Nano Lett.* 8 (2008) 1127.

IV) Application des nanostructures carbonées comme support en catalyse : hydrogénation sélective de p-halogénonitrobenzènes à partir de catalyseurs à base de ruthénium

IV-1- Introduction

Dans ce chapitre nous avons étudié la réaction d'hydrogénation des halo-nitro-aromatiques et en particulier le para-chloronitrobenzène (p-CNB), en utilisant comme support de catalyseur les nanotubes et nanofibres du carbone. Les halo-amines aromatiques sont des intermédiaires importants pour la synthèse de nombreux produits chimiques, tels que des colorants, des herbicides, des pesticides, des produits pharmaceutiques et des produits cosmétiques [1-5]. La méthode actuelle de production des halo-amines implique la réduction des composés nitrés correspondant, soit en milieu acide et en présence d'un métal, soit par hydrogénation sélective sur des catalyseurs supportés [6]. Ainsi, la production à grand volume de la p-chloroaniline (p-CAN) peut être réalisée par réduction de Béchamp (Fe/HCl) de p-CNB ou par hydrogénation sélective en utilisant des catalyseurs métalliques supportés [6,7]. À l'échelle industrielle, la mise en œuvre de la réduction de Béchamp n'est plus viable en raison de la génération de résidus d'oxyde de métal et d'effluents acides. L'hydrogénation catalytique sélective a émergé comme un processus alternatif plus propre, présentant peu d'impact sur l'environnement avec des rendements élevés. Le schéma IV.1 présente les voies possibles proposées lors de la réaction d'hydrogénation du p-CNB [8,9]. La rentabilité économique dépend beaucoup de la sélectivité du catalyseur. En effet l'hydrogénation des halo-amines aromatiques en halo-anilines correspondantes sur des catalyseurs à base de Pt, Pd, Ni et Rh est toujours accompagnée d'une réaction de déshalogénéation. Comme le montre le schéma IV.1 deux réactions possibles peuvent avoir lieu, soit l'hydrogénation du groupe NO₂ et/ou la déshalogénéation. Pour obtenir une meilleure sélectivité en p-CAN, il est nécessaire de minimiser la probabilité des voies (2), (3) et

(4) de sorte à ce que la réaction se fasse sélectivement selon la voie (1). Donc la production de p-CAN est un processus complexe puisque la réduction du groupe NO₂ s'accompagne de la déshalogénéation des dérivés chlorobenzène conduisant à la formation de l'aniline. C'est pour ces raisons que de nombreux catalyseurs ont été proposés pour réduire la possibilité de déshalogénéation et augmenter la sélectivité en p-CAN [10-13].

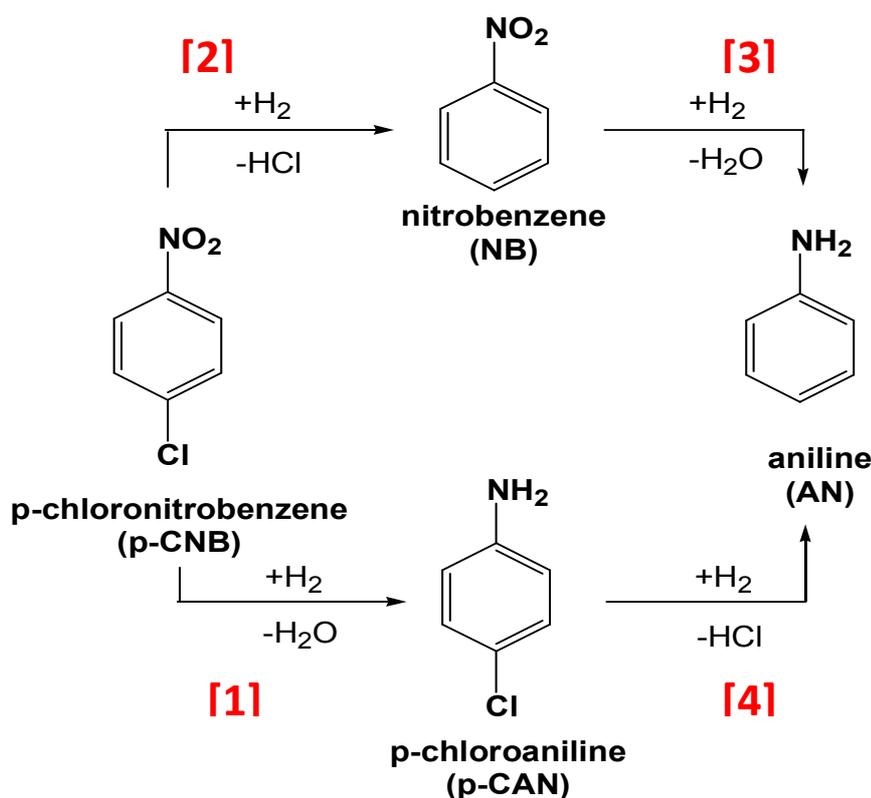


Schéma IV.1 : Différentes voies possible de la réaction d'hydrogénation du p-chloronitrobenzène.

Le platine et le nickel sont les métaux les plus largement utilisés pour l'hydrogénation des halo-amines aromatiques, et dans cette réaction le méthanol ou l'éthanol sont les solvants les plus utilisés. Les métaux les plus sélectifs sont le ruthénium [14], le rhodium [15], l'iridium [16], le palladium [17] et l'or [18]. Parmi ces catalyseurs, le

ruthénium est moins cher que les autres métaux nobles et plus sélectif pour cette réaction, mais son activité catalytique est généralement plus faible. Par conséquent, pour obtenir des rendements plus élevés en halo-anilines, de nombreuses approches ont été suivies qui sont basées sur la préparation des systèmes catalytiques : i) utilisation de colloïdes [19-21] ; ii) utilisation de systèmes bimétalliques [14,22,23] ; iii) contrôle de la dispersion des particules métalliques ; iv) de l'interaction métal-support [24,25] ; et v) utilisation de certains additifs comme l'eau [26]. L'un des facteurs importants est la nature du support. Ainsi, les performances catalytiques peuvent être modifiées de manière significative par l'utilisation d'un support adapté à la dispersion des particules métalliques, et par le contrôle des interactions métal-support. La modification de l'état électronique et/ou de la morphologie des cristaux de ruthénium par l'interaction métal-support peut permettre d'obtenir un catalyseur avec des propriétés catalytiques intéressantes. Les nanotubes et nanofibres de carbone peuvent induire des comportements inhabituels par rapport aux supports classiques, en particulier pour les réactions en phase liquide et des résultats importants ont déjà été obtenus [27-30]. L'activité catalytique dans les réactions d'hydrogénation peut être renforcée soit en raison d'effets électroniques ou de l'absence de contraintes diffusionnelles. Plusieurs supports de ce type ont déjà été utilisés pour l'hydrogénation de chloronitrobenzènes. [31-34]. Avec un catalyseur PtM/CNT (M = Mn, Fe, Co, Ni, ou Cu), l'activité catalytique et le rendement en p-chloroaniline sont améliorés simultanément [33]. Un catalyseur Ni/CNF montre une très bonne activité et une sélectivité pour l'hydrogénation de chloronitrobenzène en chloroaniline correspondant. [33,34]. À notre connaissance, aucune tentative n'a encore été menée pour explorer l'activité catalytique des catalyseurs supportés sur des nanotubes ou des nanofibres de carbone à base de Ru pour l'hydrogénation

sélective de p-CNB. Dans la suite de ce travail nous étudierons l'influence du support, de la phase métallique et du substrat dans la réaction d'hydrogénation d'halo-amines aromatiques, principalement le p-CNB.

IV-2- Caractérisation des supports et des catalyseurs

IV-2-1- Caractérisation des supports

Les nanostructures carbonées produites ont tout d'abord subi un traitement à l'acide chloridrique pour éliminer le support HAP. La pureté obtenue est de 92 et 84% pour les CNTP et CNFP, respectivement. Les impuretés restantes sont dues aux particules de métal utilisées comme phase active durant la synthèse. Les clichés de HRMET (Figure IV.1.) indiquent que l'orientation des couches de graphène par rapport à l'axe de la fibre peut être mesurée, elle est de 0° pour CNTP et entre 18 et 25° pour les CNFP. Les propriétés mécaniques et électroniques des nanofibres sont faibles par rapport à celles des nanotubes de carbone, mais la distribution des feuillets de graphène peut être intéressante en catalyse du fait que leurs extrémités exposées constituent des sites d'ancrage pour les particules métalliques. C'est la raison pour laquelle ce dernier matériau a été choisi comme support du ruthénium en comparaison avec les nanotubes de carbone.

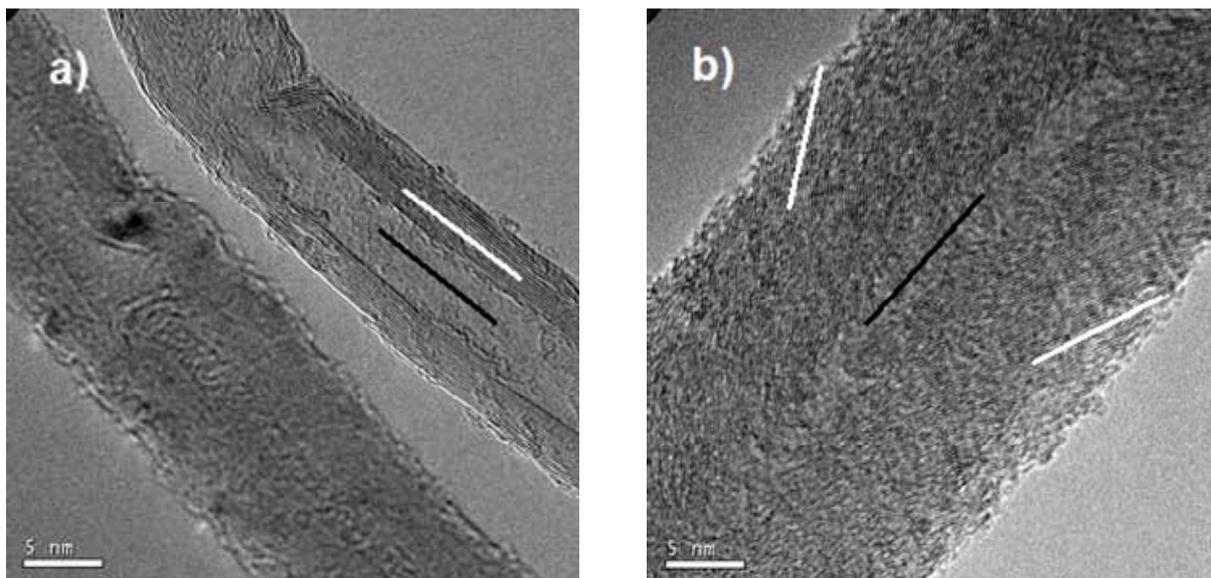


Figure IV.1 : Clichés de HRMET du a) nanotubes et b) d'une nanofibre de carbone.

Le tableau IV.1 regroupe les caractéristiques physico-chimiques des supports purifiés et modifiés par un traitement à l'acide nitrique. La distribution des diamètres externes est relativement étroite pour les CNTP (de 7 à 40 nm), tandis que la distribution est bimodale et plus large (de 4 à 35 nm et 40 à 200 nm) pour les CNFP (Figure IV.2 et IV.3).

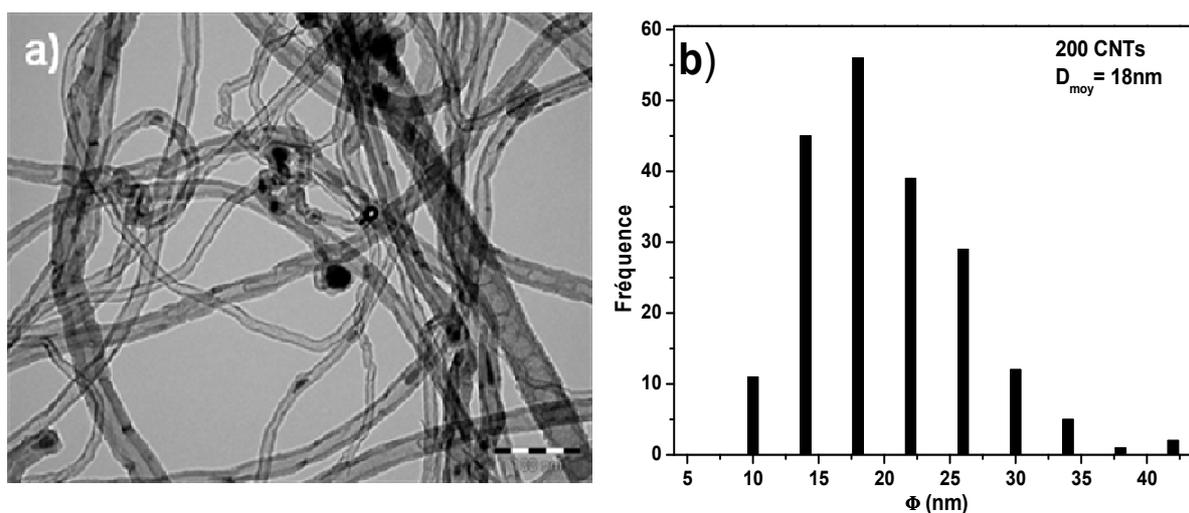


Figure IV.2 : a) Cliché MET et b) Distribution du diamètre externe des CNTs.

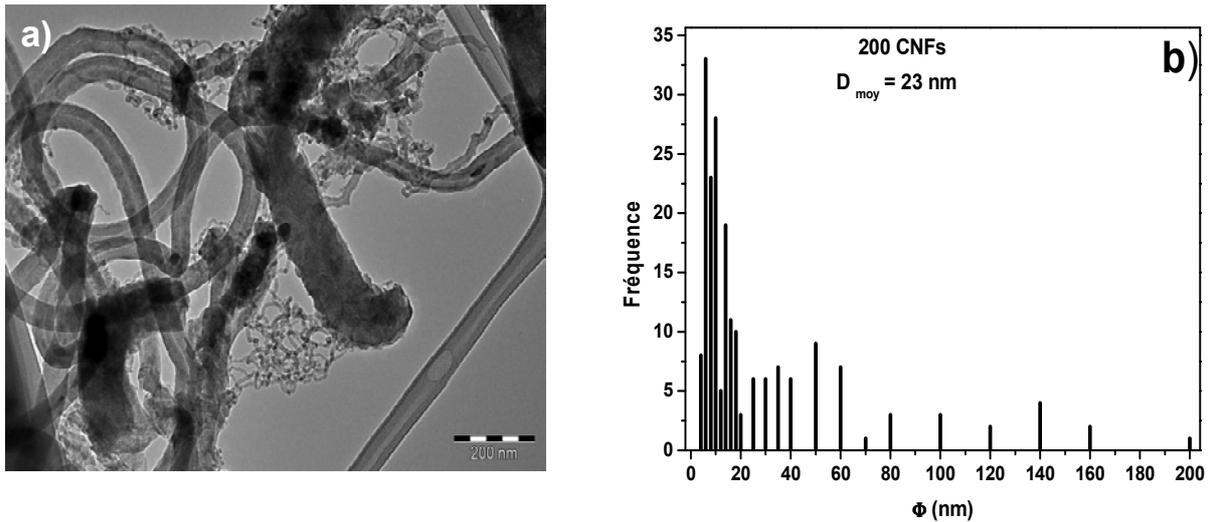


Figure IV.3 : a) Cliché MET et b) Distribution du diamètre externe des CNFs.

Les deux supports purifiés présentent une similitude au niveau de leur surface spécifique. Après traitement nitrique, on note une augmentation de la surface spécifique des CNTF de 134 à 172 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ce phénomène est assez classique et peut être attribué à une ouverture des tubes [35]. Dans le cas des CNFF une diminution de la surface après un traitement par HNO_3 a été notée, de 161 à 117 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ceci pourrait être lié à la destruction de fibres de petits diamètres, lors du traitement nitrique. En effet, nous avons mesuré un diamètre moyen pour les CNFF supérieur à celui des CNFP (Tableau IV.1).

La spectroscopie Raman permet d'évaluer la nature des matériaux et le rapport I_D/I_G (C_{sp3}/C_{sp2}) permet d'évaluer la pureté. Après modification des supports, on remarque une faible augmentation du rapport I_D/I_G qui traduit l'effet de HNO_3 sur les matériaux carbonés (Tableau IV.1). L'analyse aux DRX des supports avant et après la modification chimique nous montre la présence de traces de fer dans le cas des nanotubes de carbone, alors que dans le cas des fibres de carbone aucune trace de nickel n'a pu être détectée (Figure IV.4 et IV.5). L'analyse aux DRX permet d'indexer

la raie attribuée au graphite (002) à $2\theta = 26,22^\circ$ [ICCD 01-075-1621] et une raie attribuée au fer métallique (111) à $2\theta = 42,90^\circ$ [ICDD 01-089-4185]. Les autres raies signalées sur les diffractogrammes sont dues au porte échantillon.

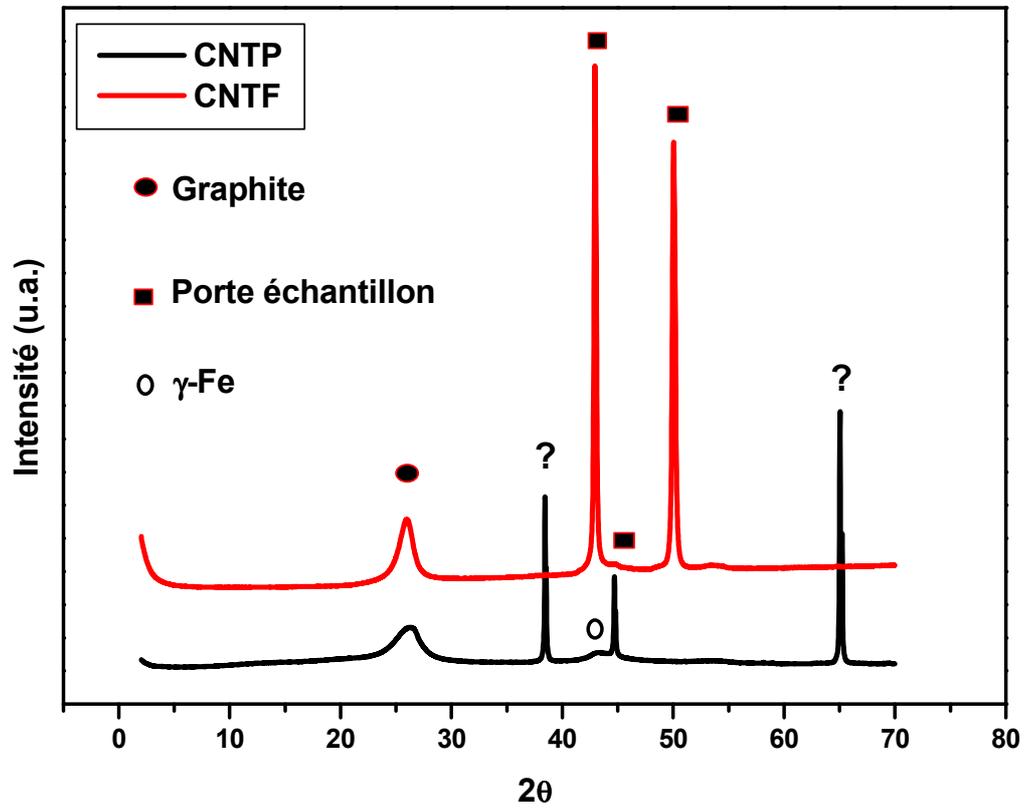


Figure IV.4 : DRX des supports CNTP et CNTF.

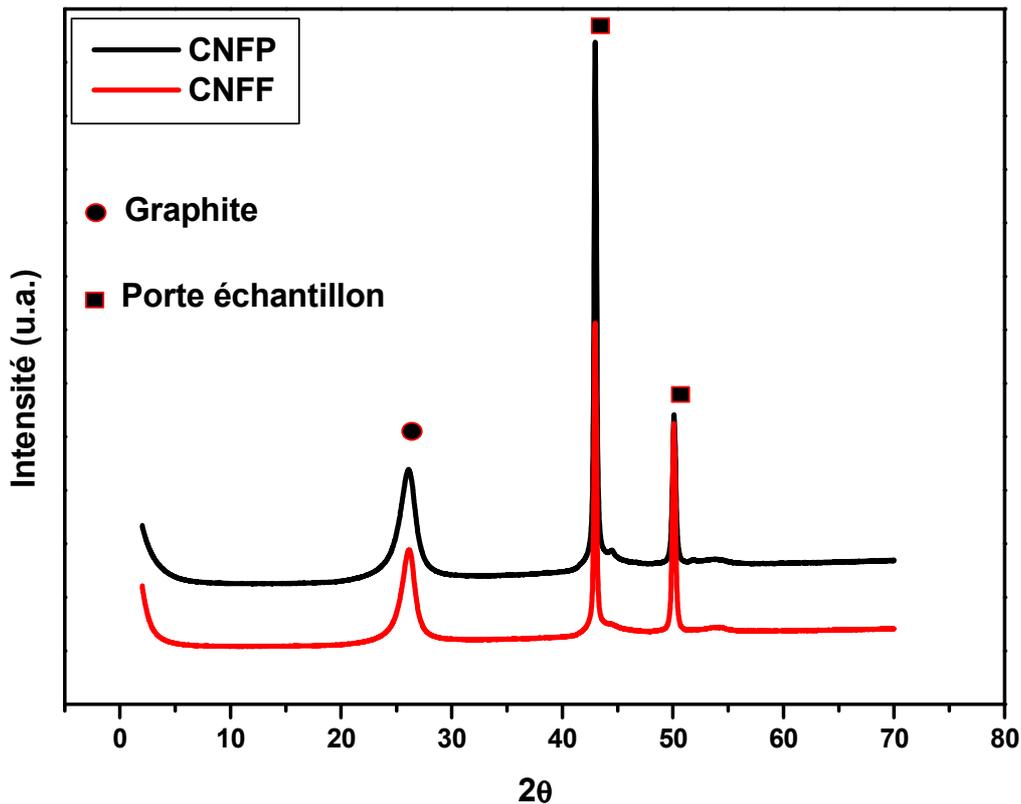


Figure IV.5 : DRX des supports CNFP et CNFF.

Le point de charge nulle pH_{PZC} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Pour déterminer les valeurs de pH_{PZC} nous avons utilisé la méthode décrite par Faria et al [36]. Le contrôle du pH_{PZC} de nanotubes et nanofibres de carbone est important pour le dépôt de nanoparticules métalliques à leur surface à partir de précurseur en solution. Les valeurs obtenues pour les supports purifiés et modifiés sont présentées dans le Tableau IV.1.

	Purity (%C)	Φ_{ext} (nm)	d_{002} (nm)	Raman (I_D/I_G)	BET (m^2/g)	Pore vol. (cm^3/g)	PZC	TPD	
								CO	CO ₂
CNTP	92	18	3,39	1,5	134	0,302	7,6	1121	332
CNFP	84	15	3,41	1,2	161	0,411	7,6	601	158
CNTF	92	18	3,39	1,6	172	0,344	3,5	2248	1365
CNFF	98	23	3,41	1,3	117	0,263	4,6	1053	652

Tableau IV.1 : Caractérisation physico-chimique des supports avant et après modification chimique par HNO₃.

En raison de la différence de réactivité des nanotubes et nanofibres de carbone vis-à-vis du traitement à l'acide nitrique, nous avons décidé d'utiliser une solution d'acide nitrique (69% HNO₃) et un traitement à 60 °C durant 2h afin d'activer la surface des fibres et d'éviter l'endommagement des feuillets de graphène. Pour les nanotubes le traitement a été effectué à 140 °C durant 4h. L'analyse par TPD nous a permis d'identifier la nature des surfaces des supports carbonés, le rapport de CO/CO₂ mesurer pour CNTP et CNFP est de 3,37 et 3,81, respectivement. Ces valeurs nous confirment que la surface des matériaux n'est pas acide, contrairement aux valeurs obtenues après l'oxydation nitrique qui sont de 1,65 et 2,33 pour les CNTF et CNFF respectivement (Tableau IV.1).

Nous l'avons vu, le traitement nitrique effectué sur les supports carbonés permet d'introduire des groupes surfaciques, comme le montre i) les valeurs de pH_{PZC} des supports modifiés (CNTF et CNFF) ; ii) le faible rapport CO/CO₂ calculé à partir des spectres de TPD et iii) la contribution importante du pic à 285 °C (CO₂) associée à la décomposition des groupes carboxyliques (Figure IV.6).

Nous avons montré que le traitement à l'acide nitrique modifie d'une manière significative les profils de TPD des supports étudiés. En effet, pour les CNTP le profil de TPD est compatible avec une transformation du CO en CO₂ à 835 °C selon la réaction de Boudouard $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ [35]. Cette réaction est catalysée par les particules de fer encapsulées par le carbone et qui ne sont pas éliminées par le traitement acide antérieur (HCl), ce qui est en accord avec les résultats de DRX. Après la fonctionnalisation, ce phénomène disparaît ce qui signifie que HNO₃ a permis d'éliminer toute trace de fer accessible dans l'échantillon. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas de nanofibres de carbone, ce qui est aussi en accord avec l'analyse DRX. La différence du rapport CO/CO₂ entre CNTF et CNFF est due aux conditions dans les quelles les deux échantillons ont été traités. Les CNFF ont été traitées dans des conditions douces par rapport au CNTF pour éviter toute altération du support. Le traitement nitrique des CNFF, même dans ces conditions douces a un effet remarquable qui se traduit par une dégradation des fibres de petits diamètres, ce qui contribue à la diminution de la surface spécifique et du volume poreux (Tableau IV.1).

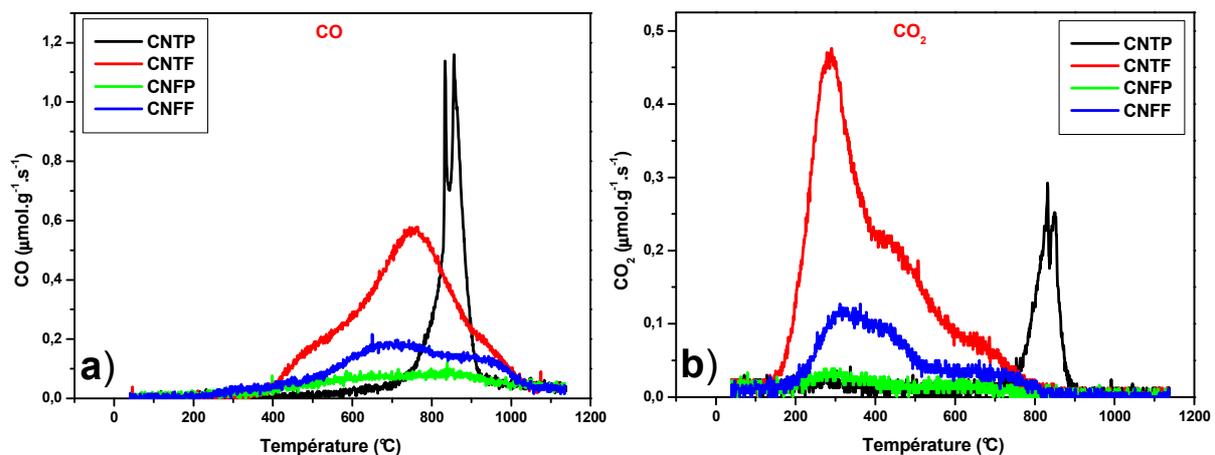


Figure IV.6 : Profils TPD des supports CNTP, CNTF, CNFP et CNFF : a) évolution du CO et b) évolution du CO₂.

IV-2-2- Caractérisation des systèmes catalytiques

IV-2-2-1- Choix du précurseur du ruthénium

Dans cette section deux précurseurs du ruthénium ont été utilisés afin d'étudier leur influence sur l'activité catalytique. Le premier, le triruthénium dodecacarbonyl $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ et le deuxième le chlorure de ruthénium(III) $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ont été supportés sur les nanotubes et nanofibres de carbone ayant subi un traitement à l'acide nitrique pour générer les groupes à leur surface, ce qui devrait favoriser une bonne dispersion de la phase active, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre III. Nous avons utilisé trois solvants pour la préparation des systèmes catalytiques, l'acétone et l'hexane pour le ruthénium carbonylé, ils seront désignés par Ru1 et Ru2, respectivement et de l'isopropanol pour le chlorure de ruthénium, ce dernier sera désigné par Ru3.

IV-2-2-2- Caractérisations

Après la préparation des catalyseurs par une méthode d'imprégnation, on procède à la caractérisation physico-chimique. Sur la figure IV.7 et IV.8 sont représentés les clichés de MET, ainsi que la distribution de la taille moyenne des particules de ruthénium supportées.

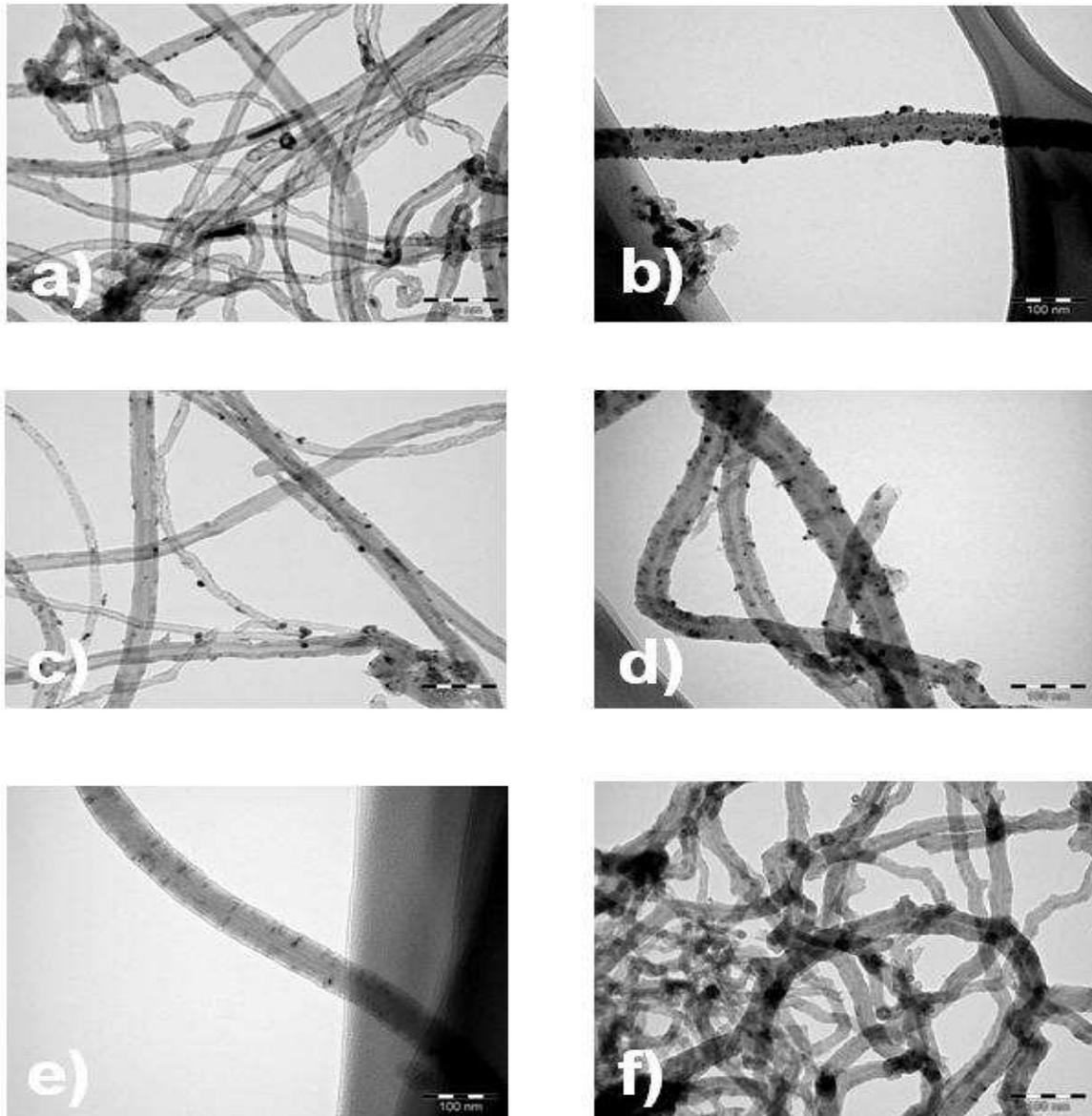


Figure IV.7 : Clichés MET de divers systèmes catalytiques : a) Ru1-CNTF, b) Ru1-CNFF, c) Ru2-CNTF, d) Ru2-CNFF, e) Ru3-CNTF et f) Ru3-CNFF.

L'observation au MET nous montre que la distribution du ruthénium est différente sur les différents supports. Ceci pourrait s'expliquer par la nature du support (orientation des feuillets de graphène), de la nature des sites d'ancrage, de la nature du précurseur, etc. En général, la distribution en taille des particules est comparable dans le cas du même précurseur et pour un même support, elle varie de 0,8 à 20 nm dans le cas du ruthénium carbonyle et < 1nm dans le cas du chlorure du ruthénium

(Figure IV.8). Il a été signalé qu'une bonne dispersion du métal en petites particules présente un avantage sur l'activation des molécules organiques [37]. L'histogramme de la distribution de la taille de particule de ruthénium dans le cas du précurseur RuCl_3 n'est pas présenté car le diamètre des particules est trop petit pour une mesure précise. De plus, ce catalyseur ne contient que 0,15 et 0,17% de ruthénium pour les CNTF et CNFF, respectivement (Tableau IV.3).

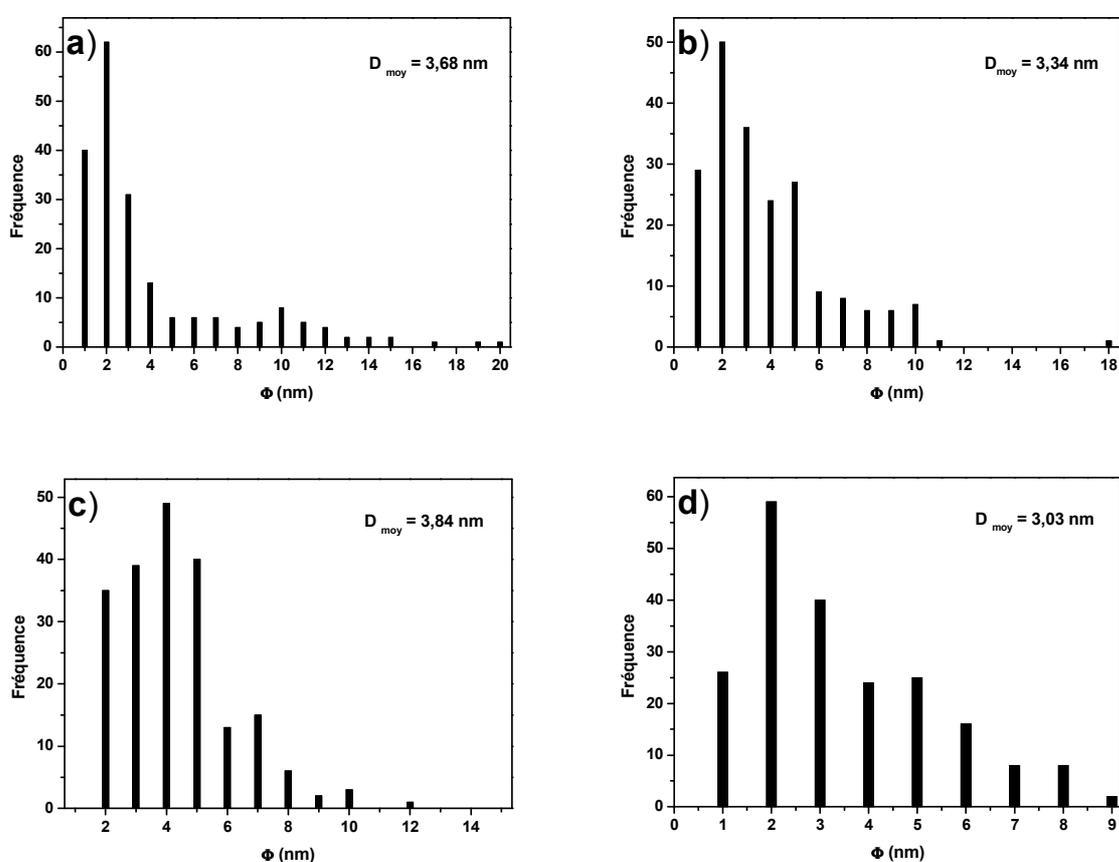


Figure IV.8 : Distribution de la taille des particules de ruthénium en fonction du support : a) Ru1-CNTF ; b) Ru1-CNFF ; c) Ru2-CNTF et d) Ru2-CNFF.

L'analyse des systèmes catalytiques par DRX après réduction à 300 °C montre la présence de raies attribuées au Ru, ainsi que le pic (002) du graphite. Ces raies sont

bien visibles sur les diffractogrammes dans le cas du précurseur carbonyle (Figure IV.9.a et b), par contre, les pics attribués au Ru sont de faible intensité dans le cas du chlorure de ruthénium (Figure IV.9.c) ce qui est en accord avec le fait que la teneur en métal déposée sur les supports est très faible (Tableau IV.3) et avec les clichés de MET où les particules de ruthénium ne sont pas visibles (Figure IV.7.e et f).

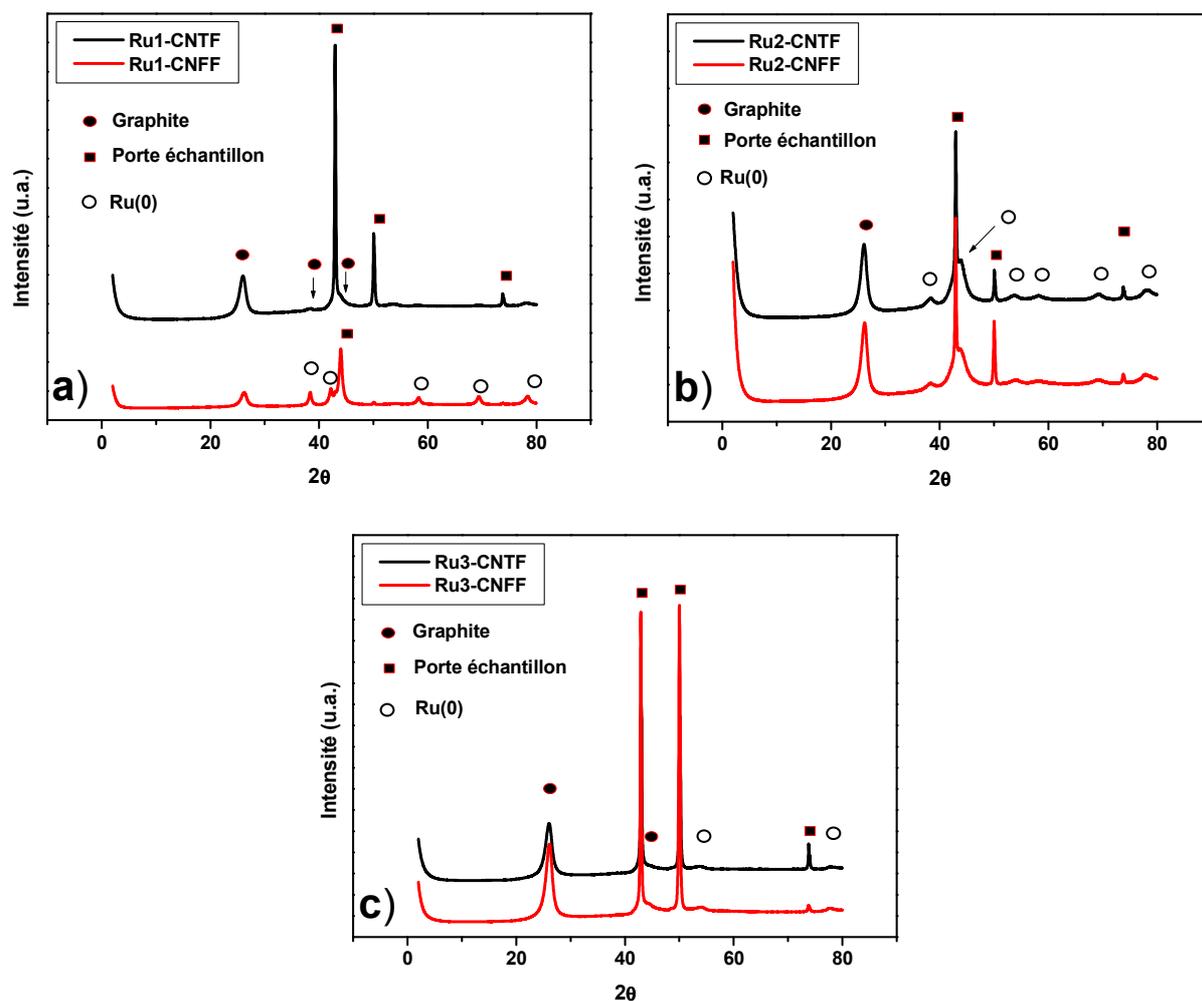


Figure IV.9 : DRX de différents catalyseurs à base de ruthénium : a) Ru1-CNTF et Ru1-CNFF ; b) Ru2-CNTF et Ru2-CNFF et c) Ru3-CNTF et Ru3-CNFF.

Le tableau IV.2 regroupe les principales phases identifiées sur l'ensemble des catalyseurs ainsi que leur attribution pour le graphite [ICCD 01-075-1621] et pour le Ru [ICCD 01-071-3661].

Catalyseurs	2 θ ^o						
	(hkl)						
Ru1-CNTF	26,22 (002)	–	–	44,35 (101)	–	–	–
Ru1-CNFF	26,22 (002)	38,13 (100)	42,05 (002)	44,35 (101)	58,44 (102)	69,51 (110)	78,29 (103)
Attributions	C	Ru	Ru	C	Ru	Ru	Ru
Ru2-CNTF	26,22 (002)	38,35 (100)	43,89 (101)	53,59 (004)	58,44 (102)	69,28 (110)	78,29 (103)
Ru2-CNFF	26,22 (002)	38,35 (100)	43,89 (101)	53,59 (004)	58,44 (102)	69,28 (110)	78,29 (103)
Attributions	C	Ru	Ru	C	Ru	Ru	Ru
Ru3-CNTF	26,22 (002)	–	–	53,59 (004)	–	–	77,83 (103)
Ru3-CNFF	26,22 (002)	–	–	53,59 (004)	–	–	77,83 (103)
Attributions	C	–	–	C	–	–	Ru

Tableau IV.2 : Phases identifiées par DRX des systèmes catalytiques Ru/CNTF et Ru/CNFF.

Les catalyseurs à base de ruthénium, dont la charge théorique visée est de 5% w/w ont été préparés à partir des deux précurseurs cités précédemment. L'imprégnation en voie humide ne permet pas de déposer la quantité souhaitée de ruthénium sur les

supports (Tableau IV.3). Nous avons réussi à déposer une charge de 27 à 50% dans le cas du ruthénium carbonyle et uniquement de 3 à 4% dans le cas du chlorure de ruthénium. Ce ci peut être expliqué par : i) le degré de solubilité du précurseur dans le solvant ; ii) la nature du précurseur ; iii) les conditions de traitement des supports qui ne sont pas les mêmes et iv) la différence des propriétés électroniques entre les nanotubes et nanofibres du carbone et aussi par la disposition des feuillets du graphène. De façon générale, le chargement est optimisé en utilisant l'hexane et le précurseur carbonyle. Au niveau du support, les CNF permettent de déposer des quantités légèrement supérieures.

Catalyseurs	Ru	Ru	BET ^{a)}	vol. Poreux ^{a)}	TPR ^{b)}	TPD ^{a)}	
	(%)	(nm)	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(°C)	CO	CO ₂
Ru1-CNTF	1,37	3,68	–	–	–	–	–
Ru1-CNFF	2,52	3,34	–	–	–	–	–
Ru2-CNTF	2,74	3,84	185 (172)	0.599 (0.411)	105	2618 (2248)	799 (1365)
Ru2-CNFF	3,08	3,03	134 (117)	0.302 (0.263)	110	1587 (1053)	596 (652)
Ru3-CNTF	0,15	–	190	0,555	143	–	–
Ru3-CNFF	0,17	–	129	0,346	137	–	–

a) Entre parenthèse les valeurs des supports fonctionnalisés et b) température de réduction du ruthénium.

Tableau IV.3 : Caractérisation physico-chimiques des systèmes catalytiques.

Les analyses par TPR des échantillons ont été effectuées sur des catalyseurs réduits à 300 °C puis remis à l'air (Figure IV.10). Les résultats obtenus montrent que les

particules de ruthénium ont été facilement ré-oxydées et que le ruthénium se réduit facilement à des températures < à 200 °C sans différence significative entre les nanotubes et nanofibres de carbone (Tableau IV.3). Liu et al [38] ont montré que le Ru supporté sur les nanotubes de carbone se réduit à des températures plus basses par rapport au Ru supporté sur les oxydes. Le pic large à plus haute température peut correspondre à la réduction du carbone lié à des groupes fonctionnels ou des espèces de carbone à la surface des supports [39]. Une autre possibilité pour expliquer l'apparition de ces deux pics est due à la réaction de gazéification du carbone pour produire du méthane [40,41]. La différence de quantité d'H₂ consommée pour réduire le ruthénium est due aux conditions différentes de traitement des deux supports, ainsi qu'à la différence de la charge en métal et/ou à la nature du précurseur.

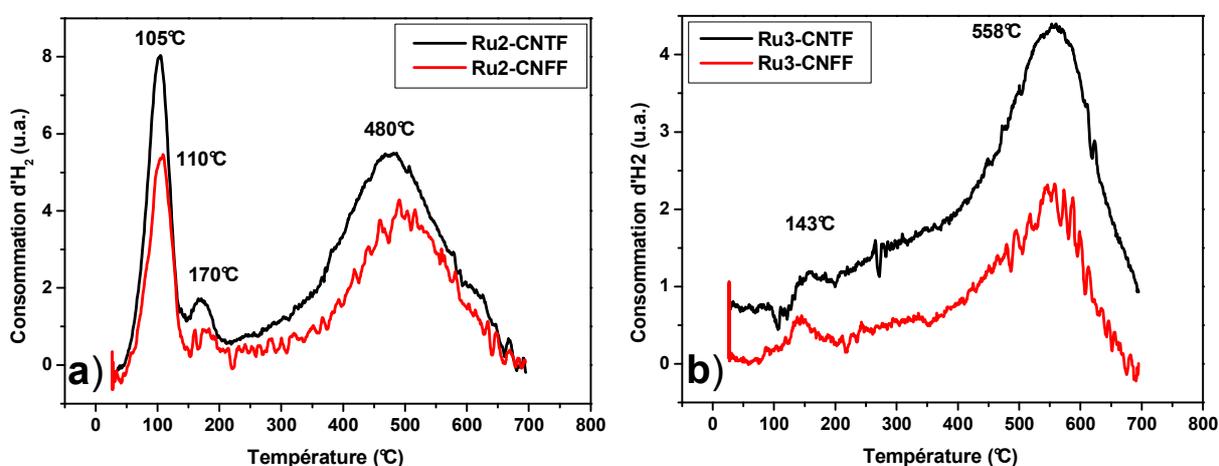


Figure IV.10 : Les profils de TPR du ruthénium supporté sur les nanotubes et nanofibres de carbone en fonction du précurseur : a) ruthénium carbonyle et b) chlorure du ruthénium.

Les analyses TPD des échantillons Ru2-CNTF et Ru2-CNFF nous ont permis de doser la quantité de groupes à leur surface et de clarifier la différence entre les deux

supports (Figure IV.11). Tout d'abord, la quantité de CO libérée est très élevée pour les deux catalyseurs. Cela peut être dû à la réduction du CO₂ par le carbone sur le ruthénium au moment de la libération des groupes, ou bien au fait que les groupes libérant du CO ne sont pas impliqués dans l'ancrage du ruthénium puisque les profils de CO des supports et des catalyseurs sont similaires sur les CNTs (Figure IV.12.a et IV.13.a). Pour les profils de CO₂ on remarque une grande différence entre les supports et les catalyseurs. Ainsi, pour les supports fonctionnalisés (CNTF et CNFF) le CO₂ formé est libéré entre 150 °C et 750 °C avec un maximum à environ de 300°C (290 °C pour les CNTF et 310 °C pour les CNFF) (Figure IV.12.b et IV.13.b). Pour les catalyseurs le CO₂ formé est libéré (pic très fin) à 470 °C et à 480 °C pour Ru₂-CNTF et Ru₂-CNFF, respectivement. La quantité de CO₂ libérée par le Ru₂-CNTF est supérieure à celle de Ru₂-CNFF cela est due à des conditions de traitements différentes à l'acide nitrique des supports avant l'ajout de la phase active du ruthénium (Tableau IV.3). D'après ces résultats, nous proposons donc que les groupes carboxyliques présents à la surface des supports modifiés constituent les sites d'ancrage pour le ruthénium. Ainsi, la formation de liaison entre le Ru et les carboxylates stabilise de façon significative ces groupes. Et un traitement thermique des catalyseurs au delà de 470–480 °C permet de déstabiliser ces groupes. La présence d'un pic très fin est caractéristique d'une décomposition catalytique.

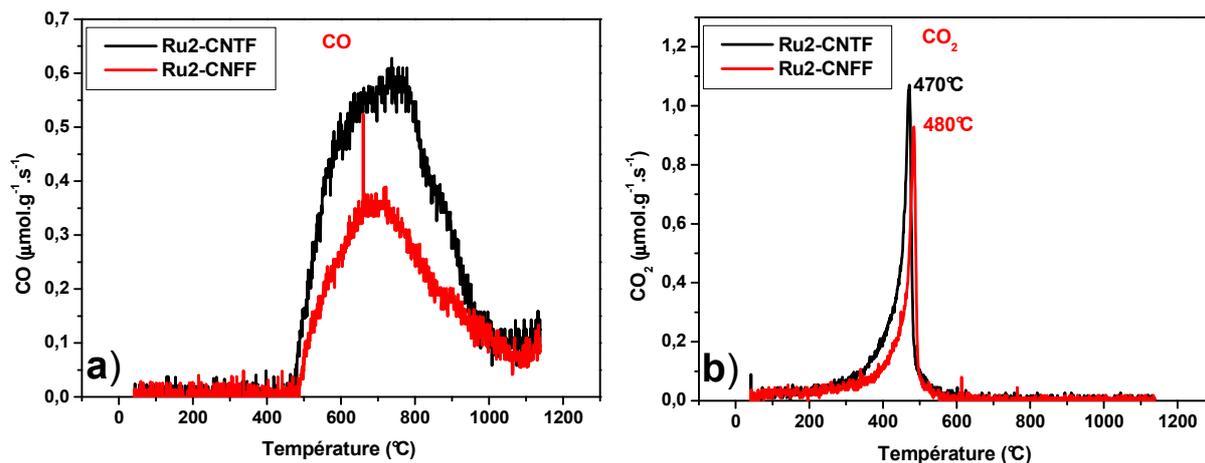


Figure IV.11 : TPD-Comparaison de l'évolution de CO et CO₂ entre Ru2-CNTF et Ru2-CNFF : a) évolution du CO et b) évolution de CO₂.

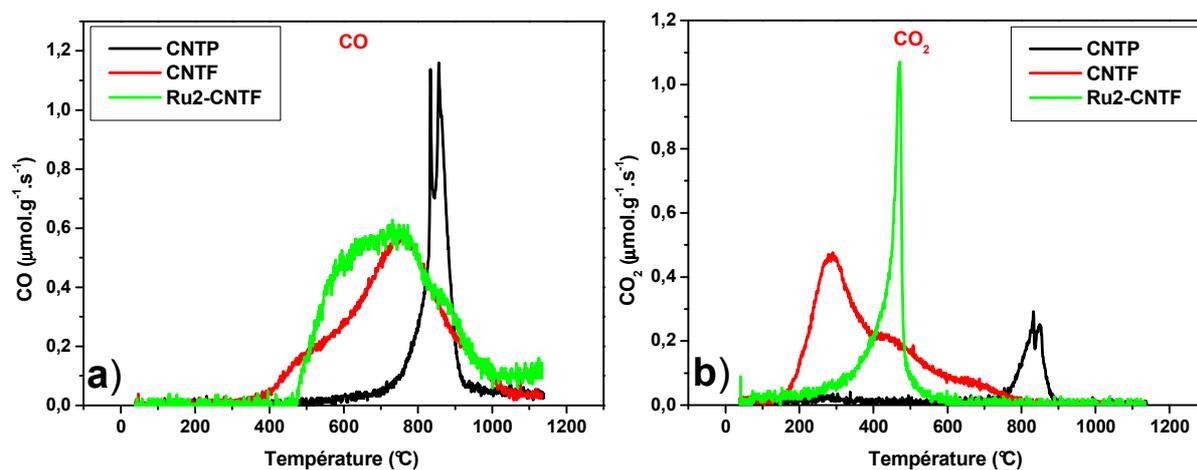


Figure IV.12 : TPD-Comparaison de l'évolution de CO et CO₂ entre CNTP, CNTF et Ru2-CNTF : a) évolution du CO et b) évolution de CO₂.

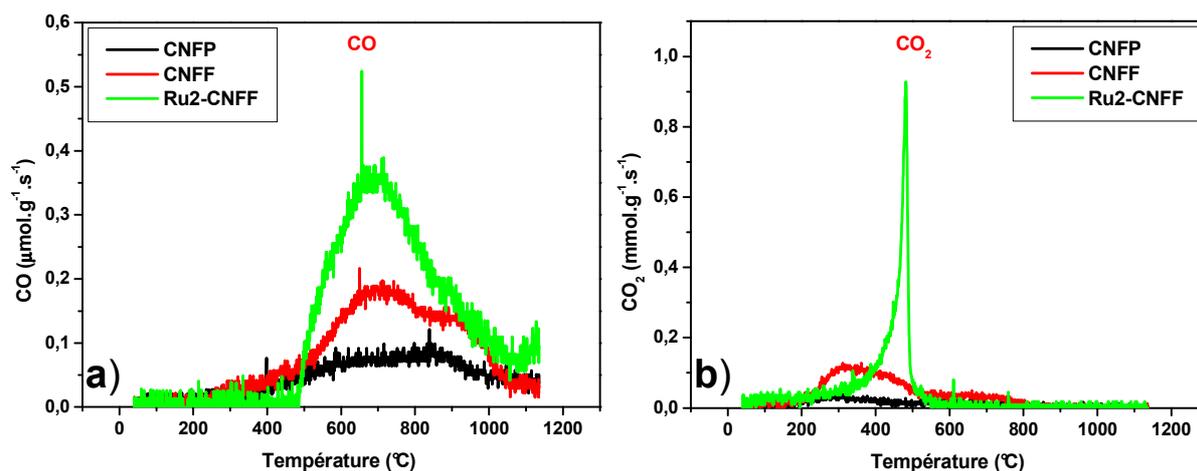


Figure IV.13 : TPD-Comparaison de l'évolution de CO et CO₂ entre CNFP, CNFF et Ru2-CNFF : a) évolution du CO et b) évolution de CO₂.

IV-3- Tests catalytiques

Les catalyseurs préparés puis caractérisés ont été testés dans la réaction d'hydrogénation en phase liquide du p-chloronitrobenzène pour produire de la p-chloroaniline. Les alcools inférieurs sont généralement les solvants les plus utilisés dans les réactions d'hydrogénation en phase liquide du p-CNB. Les travaux rapportés dans la littérature par plusieurs auteurs nous ont incités à utiliser le méthanol comme solvant [19-25]. L'hydrogénation catalytique du p-CNB se fait par plusieurs voies (Schéma IV.1). La réaction d'hydrodécholoration sur un catalyseur de ruthénium pour former de l'aniline (AN) comme produit final se fait en plusieurs étapes : tout d'abord l'hydrodécholoration du p-CNB pour former du nitrobenzène (NB), puis l'hydrogénation pour former de l'aniline ou par l'hydrodécholoration du p-CAN pour produire l'aniline. Les tests catalytiques ont été effectués dans des conditions différentes afin d'évaluer l'influence des supports.

IV-3-1- Conditions douces

Le tableau IV.4 regroupe les résultats des tests catalytiques de l'ensemble des catalyseurs à base de ruthénium dans les conditions suivantes : pression de 10 bar et température de 40°C, que nous appellerons "conditions douces".

Dans ce chapitre, les résultats seront exprimés en % de conversion et en raison de la possibilité de la présence de sous produits la sélectivité sera aussi exprimée en % et l'activité catalytique en mol/g_M.h⁻¹.

$$\text{Pour la conversion (\%)} = \{[\text{CNB}]_i - [\text{CNB}]_t / [\text{CNB}]_i\} * 100$$

$$\text{et pour la sélectivité (\%)} = \{[\text{CAN}] / [\text{CAN}] + [\text{AN}]\} * 100$$

Catalyseurs*	Conversion (%)				Sélectivité (%)			
	15'	30'	60'	120'	15'	30'	60'	120'
CNTF	4	3	3	11	50	50	50	50
CNFF	5	3	6	11	50	50	50	50
Ru1-CNTF	66	90	97	97	100	94	95	95
Ru1-CNFF	58	80	97	97	100	91	94	94
Ru2-CNTF	54	97	97	97	100	94	94	94
Ru2-CNFF	55	69	97	97	100	90	93	93
Ru3-CNTF	62	80	97	97	85	88	92	93
Ru3-CNFF	80	80	89	97	92	92	93	93

* Les catalyseurs sont réduits à 300°C ; P = 10 bar ; T = 40°C ; p-CNB = 2,54 mmol ; 750 rpm ; m_{cata} = 0,036g ; V_{solvant} = 50 ml.

Tableau IV.4 : Résultats des tests catalytiques effectués sur l'ensemble des catalyseurs supportés sur les nanotubes et nanofibres de carbone.

Le test catalytique sur des supports modifiés (CNTF et CNFF) montre une conversion de 11% de conversion et une sélectivité de 50% après 2h de réaction. Donc, les supports modifiés et non supportés ne sont pas particulièrement actifs dans la réaction d'hydrogénation du p-CNB. Par contre, après l'ajout du ruthénium on remarque que les systèmes sont très actifs dans cette réaction avec une conversion de 54 à 80% et une sélectivité de 85 à 100% après 15' de réaction (Tableau IV.4 et Figure IV.14). L'activité catalytique et la sélectivité des systèmes catalytiques sont liées aux types des interactions entre les supports et le métal [42]. Les résultats de TPD ont montré que le traitement des supports à l'acide nitrique joue un rôle important dans l'ancrage du métal. La formation de liaison entre le métal et les groupes de surface doit favoriser la stabilité de ruthénium.

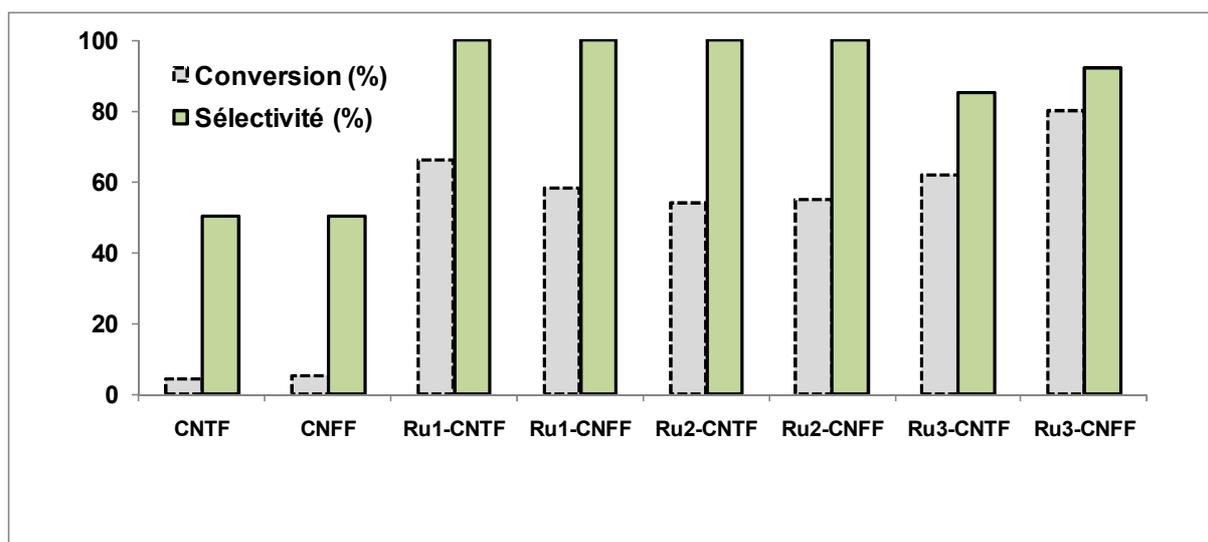


Figure IV.14 : Les performances catalytiques des supports modifiés et de différents systèmes catalytiques à base de ruthénium après 15' de réaction.

A partir de cette première série de test dans des conditions douces (10 bar, 40 °C) on remarque que l'effet du support est modéré. Cela nous a conduit à faire un

deuxième test dans des conditions un peu plus dures (35 bar et 60 °C) que nous nommerons "conditions dures".

IV-3-2- Conditions dures

Le tableau IV.5 regroupe l'ensemble de résultats des tests catalytiques obtenus sur les différents catalyseurs dans des conditions dures. On remarque que l'activité catalytique est plus élevée quelque soit la nature du précurseur ou du support, donc l'utilisation de ruthénium comme phase active et des nanostructures carbonées comme support dans la réaction d'hydrogénation du p-CNB donne des résultats encourageants avec une conversion de 78 à 97% et une sélectivité de 91 à 100% après 15 min de réaction (Figure IV.15).

Catalyseurs*	Conversion (%)			Sélectivité (%)		
	15'	30'	60'	15'	30'	60'
Ru1-CNTF	95	97	97	93	93	79
Ru1-CNFF	78	92	96	100	100	93
Ru2-CNTF	87	97	100	93	92	84
Ru2-CNFF	97	97	97	94	93	89
Ru3-CNTF	97	97	100	92	82	91
Ru3-CNFF	87	97	100	91	84	81

* Les catalyseurs sont réduits à 300 °C ; P = 35 bar ; T = 60°C ; p-CNB = 2,54 mmol ; 750 rpm ; $m_{cata} = 0,036g$; $V_{solvant} = 50 ml$.

Tableau IV.5 : Résultats des tests catalytiques effectués sur l'ensemble des catalyseurs supportés sur nanotubes et nanofibres de carbone.

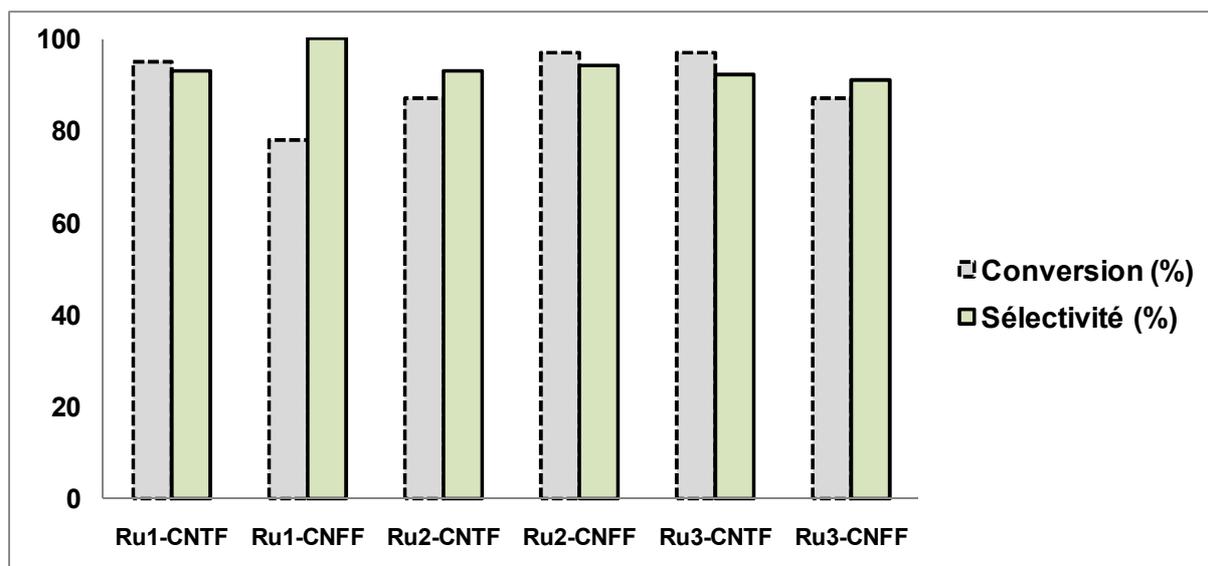


Figure IV.15 : Performances catalytiques des différents systèmes catalytiques à base de ruthénium après 15' de réaction.

IV-3-3- Discussion

Les propriétés catalytiques de l'ensemble des catalyseurs pour l'hydrogénation sélective du p-CNB sont reportées dans le tableau IV.6. Les tests catalytiques dans deux conditions opératoires nous montrent que la sélectivité des catalyseurs dépend de la durée de la réaction dont le maximum a été obtenu après 15 min de réaction (Tableau IV.4). Dans le cas des systèmes préparés à partir du précurseur ruthénium carbonyle la sélectivité diminue en augmentant la température, contrairement aux catalyseurs préparés à partir de chlorure de ruthénium où la sélectivité varie de 85 à 92% pour les nanotubes lorsqu'on passe de conditions douces aux conditions dures, respectivement. Dans le cas des fibres la sélectivité ne dépend pas des conditions testées, elle est de 91 à 92% (Tableau IV.5).

La bonne activité de nos systèmes catalytiques peut être expliquée par une bonne dispersion du métal due à la grande surface spécifique des nanostructures

carbonées et à la formation de liaison support – métal par l'intermédiaire de groupes de surface après l'oxydation des supports. Plusieurs auteurs ont reporté que l'activité catalytique pour l'hydrogénation du o-CNB sur Pd/C et du nitrobenzène sur Pt/C en milieu CO₂ supercritique [43,44] dépend de la dispersion du métal, elle augmente avec l'augmentation de la dispersion. Carturan et all. ont reporté aussi le même résultat [45]. Il a également été reporté que la nature du précurseur peut influencer le degré de dispersion du métal [25]. Dans le cas du ruthénium carbonyle la taille moyenne varie de 3 à 3,84 nm. Par contre dans le cas du chlorure de ruthénium il est difficile de déterminer la taille des particules en raison de leur grande dispersion et de la faible quantité déposée. Il est à noter que ces derniers catalyseurs sont particulièrement actifs pour la réaction étudiée puisque leur activité est dix fois supérieure à celle des catalyseurs Ru1 et Ru2.

Catalyseurs	Ru (%)	Ru (mg)	Φ Ru (nm)	Activité ^a (mol/g _{Ru} .h)	Sélectivité p-CAN
Ru1-CNTF	1,37	0,50	3,68	4,92 ^b	79
				4,92 ^c	95
Ru1-CNFF	2,52	0,90	3,34	2,70 ^b	93
				2,73 ^c	94
Ru2-CNTF	2,74	0,98	3,84	2,54 ^b	84
				2,46 ^c	94
Ru2-CNFF	3,08	1,10	3,03	2,23 ^b	89
				2,23 ^c	93
Ru3-CNTF	0,15	0,054	–	47,03 ^b	91
				45,62 ^c	92
Ru3-CNFF	0,17	0,061	–	41,63 ^b	81
				37,05 ^c	93

^a Activité catalytique après 1h de réaction ; ^b Conditions dures ; ^c Conditions douces ; p-CNB = 2,54 mmol ; 750 rpm ; $m_{cata} = 0,036g$; $V_{solvant} = 50 ml$.

Tableau IV.6 : Propriétés catalytiques de différents systèmes catalytiques dans des conditions douces et conditions durs.

Pour conclure, les systèmes catalytiques à base de Ru/nanostructures, que ce soit des nanotubes ou des nanofibres de carbone présentent de bonnes activité et sélectivité dans la réaction de l'hydrogénation du p-CNB. Les conditions dans lesquelles ils ont été testés, ne nous permettent pas de distinguer clairement la différence entre nanotubes et nanofibres comme support, mais il nous apparait que, outre les catalyseurs peu chargés préparés à partir du chlorure de ruthénium, les catalyseurs Ru₂-CNTF et Ru₂-CNFF semble particulièrement actifs et sélectifs. C'est pour ces raisons et du fait qu'ils seront plus simples à caractériser du fait du chargement plus élevé en ruthénium que nous continuerons notre étude avec ces deux catalyseurs en les comparant tout d'abord avec d'autres systèmes.

IV-4- Influence du support

Le support en catalyse hétérogène n'est souvent pas inerte vis-à-vis des performances catalytiques [46,47] et son rôle ne se limite pas au recyclage et à la réutilisation du catalyseur. Les catalyseurs Ru₂-CNTF et Ru₂-CNFF ont été comparé à un catalyseur supporté sur charbon fourni par la société Engelhard (5%) et à deux catalyseurs supportés sur alumine Fluka (5%) et Aldrich (0,5%). Les résultats des tests catalytiques sont regroupés dans le tableau IV.7.

Catalyseurs*	Conversion (%)				Sélectivité (%)			
	0	15'	30'	60'	0	15'	30'	60'
Ru/Al ₂ O ₃ Fluka	0	6	10	18	0	100	100	99
Ru/Al ₂ O ₃ Aldrich	0	1	5	44	0	100	100	100
Ru/C Engelhard	0	29	59	74	0	100	98	99
Ru ₂ -CNTF	0	87	97	100	0	93	92	84
Ru ₂ -CNFF	0	97	97	97	0	94	93	89

P = 35 bar ; T = 60 °C ; p-CNB = 2,54 mmol ; 750 rpm ; m_{cata} = 0,036g ; V_{solvant} = 50 ml.

Tableau IV.7 : Hydrogénation du p-CNB sur différents supports.

Le test catalytique a été effectué à une température de 60°C et une pression de 35 bar. Dans ces conditions, des différences notables des performances catalytiques des différents catalyseurs ont été mises en évidence (Figure IV.16 et tableau IV.8). Tout d'abord, nous avons obtenus une meilleure sélectivité sur des catalyseurs supportés sur alumine (sélectivité de 98-100% de p-CAN). Le seul produit indésirable détecté est l'aniline. Pour le ruthénium supporté, une sélectivité > 99% du p-CAN a été obtenue sur alumine [14], ou support SnO₂ [24], d'autres supports étudiés tels que la silice [26] ou MgF₂ [25] permettent d'atteindre une sélectivité >90%. La sélectivité dépend de la nature du support utilisé ; ainsi, l'hydrogénation simultanée du groupe nitro et l'hydrogénolyse du chlore dans le p-CNB ont été signalés dans le cas du Pd/C, alors que dans le cas de catalyseur Pd/polymère la réaction de déshalogénéation se fait ultérieurement [48]. Dans notre cas, sur des supports à base de carbone, le charbon actif ou des nanostructures de carbone, les catalyseurs

présentent une sélectivité légèrement inférieure (92-96%) dans l'ordre suivant C > CNFF > CNTF. La différence la plus remarquable entre ces différents systèmes concerne l'activité catalytique. En effet, l'utilisation de nanostructure de carbone comme support permet d'augmenter l'activité catalytique d'un ordre de grandeur par rapport au support d'alumine, et par un facteur de deux par rapport au charbon activé si l'on considère l'activité initiale, et de deux à cinq si l'on considère l'activité à 100% de conversion (Tableau IV.8). En comparant les nanostructures carbonées, les CNFF présentent une meilleure activité et sélectivité par rapport aux CNTF. La diminution de l'activité catalytique dans le cas de Ru₂-CNFF lorsque l'on passe des conditions dures aux conditions douces (Tableau IV.8) pourrait s'expliquer par la différence de coefficient d'adsorption de p-CNB sur les particules de Ru₂-CNFF. L'activité mesurée pour ce catalyseur (TOF entre 240 et 930 h⁻¹) est au dessus des valeurs de catalyseurs de ruthénium rapportées dans la littérature pour la même réaction réalisée dans des conditions similaires. En effet, des valeurs de TOF variant entre 30 et 400 h⁻¹ ont été rapportées pour des catalyseurs à base de ruthénium, dans des conditions de 60 - 100°C et une pression d'hydrogène de 10 à 40 bar [22,24,26].

Catalyseurs	Ru (%)	Ru (mg)	A _{100%} ^{a)} (mol/g _{Ru} .h)	A _{15'} ^{b)} (mol/g _{Ru} .h)	Sélectivité à 100% de conversion (%)		
					p-CAN	NB	AN
Ru/Al ₂ O ₃ Fluka	5	0,48	0,59	1,1	100	0	0
Ru/Al ₂ O ₃ Aldrich	0,5	0,48	1,3	0,4	98	0	2
Ru/C Engelhard	5	0,48	1,7	5,8	96	0,5	3,5
Ru2-CNTF	2,74	0,98	5,2	9,01	92	1	7
Ru2-CNFF	3,08	1,1	9,2	8,9	94	0,5	5,5
Ru2-CNTF ^{c)}	2,74	0,98	5,2	5,6	94	0,5	5,5
Ru2-CNFF ^{c)}	3,08	1,1	2,3	5,08	93	1	6

P = 35 bar ; T = 60 °C ; p-CNB : 2,54 mmol ; 750 rpm ; m_{cata} = 0,036g ; V_{solvant} = 50 ml ; a) Activité mesurée à 100% de conversion ; b) Activité mesurée après 15' de réaction ; c) P = 10 bar ; T = 40 ; p-CNB: 2,54 mmol ; m_{cata} = 0,036g ; V_{solvant} = 50 ml.

Tableau IV.8 : Activité catalytique des catalyseurs de ruthénium en fonction de la nature du support.

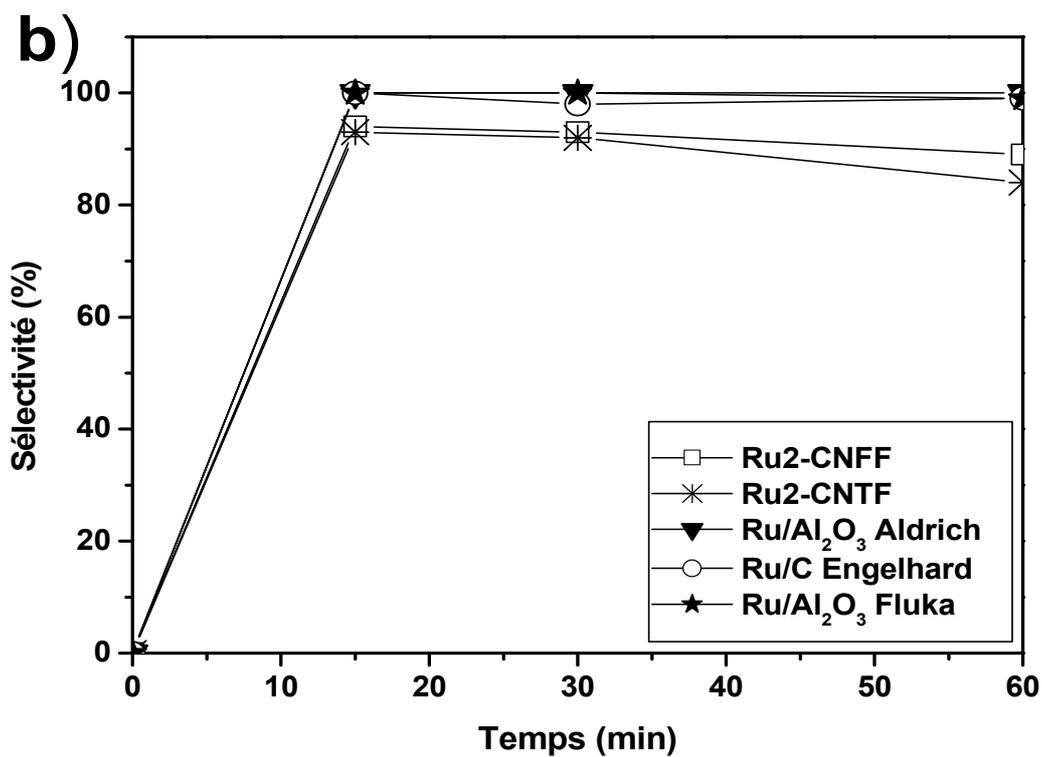
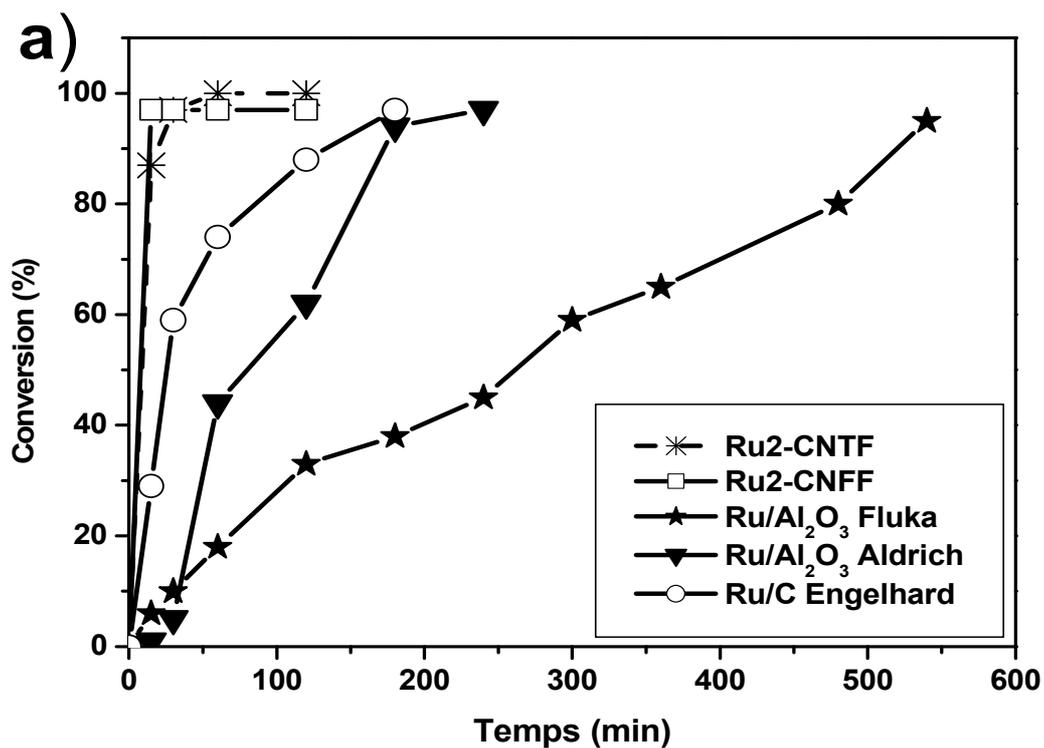


Figure IV.16 : Propriétés catalytiques des différents catalyseurs à base de ruthénium ; a) conversion et b) sélectivité.

L'augmentation de l'activité catalytique dans le cas des catalyseurs de ruthénium supportés sur les nanotubes et nanofibres de carbone peut avoir plusieurs explications. Premièrement, l'utilisation comme support de CNTs ou CNFs qui présentent une structure très ouverte permet d'éviter les problèmes de diffusion et de maintenir une concentration en hydrogène élevée à la surface du catalyseur et un accès facile aux sites de réaction [29,32]. Deuxièmement, ces supports sont des conducteurs électroniques, et un transfert de charge modifiant la densité électronique sur les centres de ruthénium peut se produire. Ainsi, la première étude de principes d'adsorption de cluster de ruthénium sur des nanotubes de carbone a montré qu'un transfert de charge du métal vers le carbone se produisait [49]. Les métaux de transition ancrés sur les nanotubes de carbone donnent des électrons aux nanotubes. Il a également été proposé que la génération d'une charge positive sur les centres de ruthénium pourrait augmenter leur activité catalytique [23]. Nous devons également étudier l'influence possible de la polarité de la surface du support. En effet, il a été prouvé que, dans le cas de l'hydrogénation du cinnamaldéhyde sur des catalyseurs supportés sur nanotubes [50] ou nanofibres de carbone [51], la concentration en espèces oxygénées à la surface des supports a une influence significative sur l'activité catalytique de ces systèmes, plus la teneur des groupes est faible plus l'activité est élevée. Enfin, nous ne pouvons pas exclure une influence du degré de dispersion du métal, car il a été démontré à la fois pour le Ru et le Pt que l'activité catalytique en hydrogénation du p-CNB augmente quand on augmente la dispersion du métal [38,39].

IV-5- Influence de la température

Notre étude de la réaction d'hydrogénation du p-CNB nous montre qu'en utilisant le ruthénium comme phase active supportée sur différents support. Les propriétés catalytiques dépendent de plusieurs paramètres tels que i) la nature du support ; ii) les conditions opératoires en particulier la pression et la température et iii) la taille des particules et/ou leur dispersion. Nous avons également étudié l'influence de la température entre 22 et 60 °C. Les tests catalytiques sont regroupés dans les tableaux IV.9 et IV.10.

Catalyseur	Conversion (%)				Sélectivité (%)			
Test catalytique en fonction de la température, catalyseur réduit à 300 °C								
Ru2-CNTF	15'	30'	60'	120'	15'	30'	60'	120'
T amb	19	53	33	53	51	80	74	82
30 °C	23	31	39	62	69	74	77	86
40 °C	54	97	97	97	100	94	94	94
50 °C	17	22	32	50	64	70	75	82
60 °C	22	30	45	70	70	76	82	89

$P = 10 \text{ bar}$; $T = 40 \text{ °C}$; $p\text{-CNB} : 2,54 \text{ mmol}$; 750 rpm ; $m_{\text{cata}} = 0,036\text{g}$; $V_{\text{solvant}} = 50 \text{ ml}$.

Tableau IV.9 : Propriétés catalytiques du système Ru2-CNTF en fonction de température.

Catalyseur	Conversion (%)				Sélectivité (%)			
Test catalytique en fonction de la température, catalyseur réduit à 300 °C								
Ru2-CNFF	15'	30'	60'	120'	15'	30'	60'	120'
T amb	7	7	12	17	58	60	65	65
30 °C	10	12	17	29	56	58	63	69
40 °C	55	69	97	97	100	90	93	93
50 °C	24	21	25	48	64	68	78	83
60 °C	25	37	53	75	70	77	81	89

$P = 10 \text{ bar}$; $T = 40^\circ\text{C}$; $p\text{-CNB} : 2,54 \text{ mmol}$; 750 rpm ; $m_{\text{cata}} = 0,036\text{g}$; $V_{\text{solvant}} = 50 \text{ ml}$.

Tableau IV.10 : Propriétés catalytiques du système Ru2-CNFF en fonction de température.

A partir des tests catalytiques, on distingue l'effet de la température sur les propriétés catalytiques des deux systèmes étudiés. Le maximum de conversion a été obtenu à 40°C après 30' et 60' de réaction pour les CNTF et CNFF, respectivement (Figure IV.17). En ce qui concerne la sélectivité (Figure IV.18), les CNTF sont plus sélectifs que les CNFF. Le maximum a été obtenu à une température de 40 °C, après 15' de réaction.

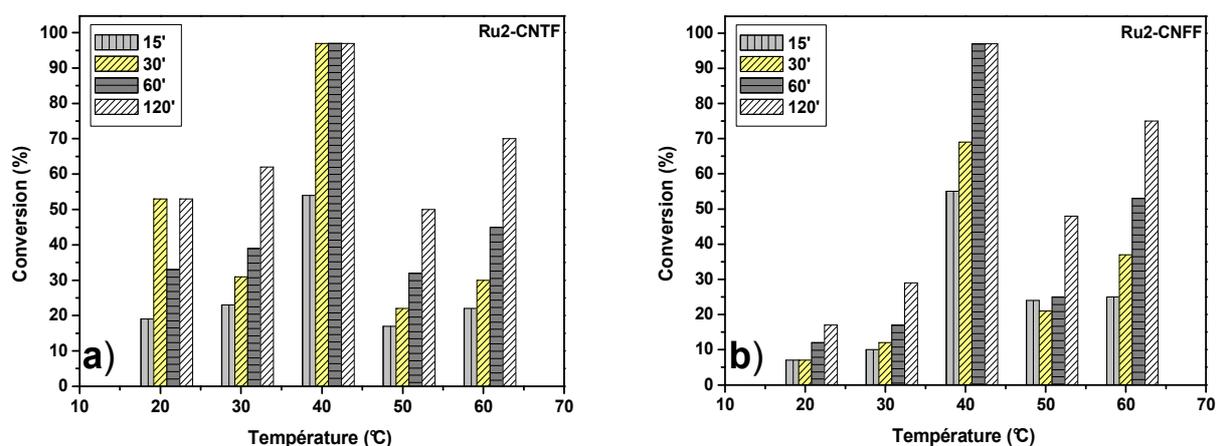


Figure IV.17 : Conversion en fonction de la température, a) catalyseur Ru2-CNTF et b) catalyseur Ru2-CNFF.

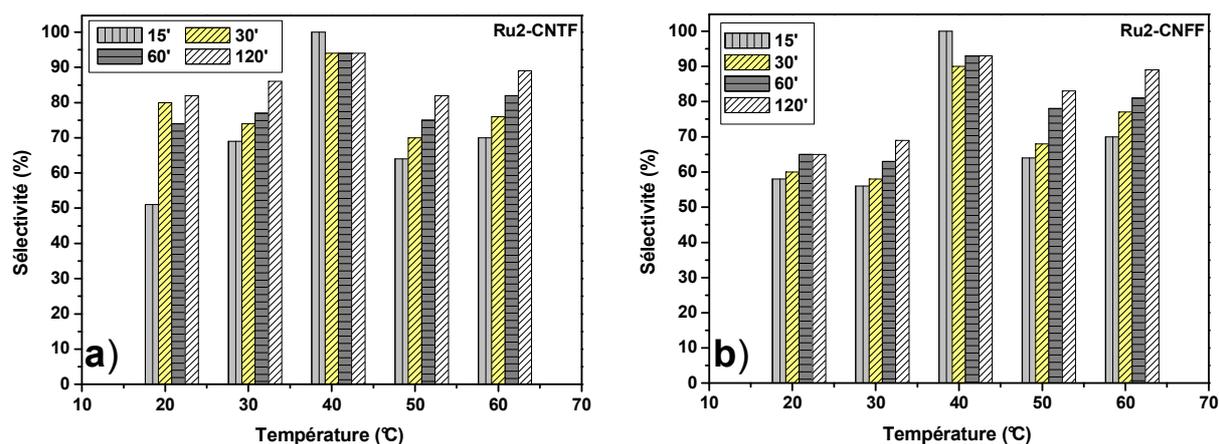


Figure IV.18 : Sélectivité en fonction de la température, a) catalyseur Ru2-CNTF et b) catalyseur Ru2-CNFF.

IV-5-1- Discussion

La diminution de l'activité catalytique après 40 °C pourrait s'expliquer par une compétition entre l'adsorption du p-CNB et celle de l'hydrogène (adsorption compétitive pour une cinétique de type Langmuir-Hinshelwood). En effet, il est possible qu'à faible pression d'hydrogène (10 bar) une augmentation de la température au delà de 40 °C favorise l'adsorption du p-CNB au détriment de celle du dihydrogène, ceci provoquant une diminution de la vitesse de la réaction. Il est à noter que dans les conditions dures utilisées précédemment (35 bar, 60 °C), la haute pression d'hydrogène utilisée venait compenser l'effet de la température et de ce fait la vitesse de la réaction était supérieure à celle obtenue dans les conditions douces.

IV-6- Influence du prétraitement du catalyseur

Pour l'hydrogénation des aldéhydes α - β insaturés, il a été reporté que l'élimination des groupes de surface du support de catalyseur monométalliques par un traitement thermique permettait d'augmenter la sélectivité envers les aldéhydes saturés [35,47].

Dans la section suivante, nous avons choisi de travailler avec le ruthénium comme phase active et les nanotubes et nanofibres de carbone comme supports, et nous avons étudiés l'effet du traitement des supports : i) supports non modifiés (CNTP), ii) supports traités à l'acide nitrique (CNTF) et iii) traitement à haute températures des catalyseurs sous gaz inerte pour éliminer les groupes superficiels des catalyseurs Ru-CNTF. Les catalyseurs résultants de ce traitement que nous appellerons activation ont été testés dans des conditions douces dans la réaction d'hydrogénation du p-CNB. Le tableau IV.11 et IV.12 regroupent les résultats des tests catalytiques effectués.

Catalyseurs	Conversion (%)					Sélectivité (%)				
Tests catalytiques en fonction de la température d'activation (Ru2-CNTF)										
Ru2-CNTF	5'	15'	30'	1h	2h	5'	15'	30'	1h	2h
(300 °C)		54	97	97	97		100	94	94	94
(700 °C)	45	65	87	97	97	82	87	92	93	92
(900 °C)		16	26	32	44		62	67	67	80
Tests catalytiques en fonction de la température d'activation (Ru2-CNTP)										
Ru2-CNTP	5'	15'	30'	1h	2h	5'	15'	30'	1h	2h
(300 °C)		15	18	26	41		62	58	64	79
(700 °C)	34	57	79	97	97	75	86	91	92	91
(900 °C)	12	29	50	82	97	66	76	85	91	92
Tests catalytiques en fonction de la température d'activation (Ru2-CNFF)										
Ru2-CNFF	5'	15'	30'	1h	2h	5'	15'	30'	1h	2h
(300 °C)		55	69	97	97		100	90	93	93
(700 °C)		88	97	97	97		91	92	93	92
(900 °C)		6	4	13	24		56	58	62	70

$P = 10 \text{ bar}$; $T = 40 \text{ °C}$; $p\text{-CNB} : 2,54 \text{ mmol}$; 750 rpm ; $m_{\text{cata}} = 0,036\text{g}$; $V_{\text{solvant}} = 50 \text{ ml}$.

Tableau IV.11 : Hydrogénation du p-CNB sur des supports activés à différentes températures.

catalyseurs	Température d'activation (°C)	Conversion (%)	A _{15'} ^{c)} (mol/g _{Ru} .h)	Sélectivité (%) p-CAN
Ru2-CNTF	300 ^{a)}	54	5,6	100
	700 ^{b)}	65	6,73	87
	900 ^{b)}	16	1,65	62
Ru2-CNTP	300 ^{a)}	15	–*)	62
	700 ^{b)}	57	–*)	86
	900 ^{b)}	29	–*)	76
Ru2-CNFF	300 ^{a)}	55	5,08	100
	700 ^{b)}	88	8,12	91
	900 ^{b)}	6	0,55	56

a) Catalyseur réduit à 300 °C, b) catalyseur activé à 700 ou 900 °C et c) activité après 15' de réaction, *) la quantité du ruthénium n'est pas dosée.

Tableau IV.12 : Propriétés catalytiques des différents systèmes en fonction des températures de prétraitement.

D'après les résultats regroupés dans le Tableau IV.12, on remarque une augmentation de l'activité catalytique de l'ensemble des systèmes testés après activation à 700 °C. Pour Ru2-CNTP l'activité n'a pas été calculé car on ne connaît pas la quantité exacte de ruthénium déposé (5 % en théorie). Du fait que le support n'est pas été fonctionnalisé, le chargement en ruthénium devrait être inférieur à Ru2-CNTF. Puis, après activation à 900 °C on voit bien que l'activité catalytique diminue nettement. Pour la sélectivité, elle diminue avec l'augmentation de la température

d'activation. Dans le cas du catalyseur Ru₂-CNTP, on remarque une augmentation de la sélectivité après activation à une température de 700 °C. Ceci pourrait expliquer par la faible quantité de groupes à leur surface, ce qu'est en accord avec la taille des particules de métal mesurée après activation des catalyseurs, elle varie de 1,86 nm après réduction à 300 °C à 1,91 et 2,61 nm après activation à 700 et 900 °C, respectivement (Figure IV. 19). Le traitement thermique des supports après modification chimique par un traitement à HNO₃ à 700 et 900 °C permet d'augmenter la taille des particules de ruthénium de 3,88 à 6,03 nm et de 3,03 à 6,31 nm pour le Ru₂-CNTF et Ru₂-CNFF, respectivement (Figures IV.20 et IV.21). Donc, l'élimination des groupes de surfaces des supports modifiés ou non modifiés joue un rôle important sur la distribution de la taille des particules ce qui se traduit par un effet sur les performances catalytiques des systèmes. L'augmentation de la taille de particules reflète directement la diminution de la surface active du métal.

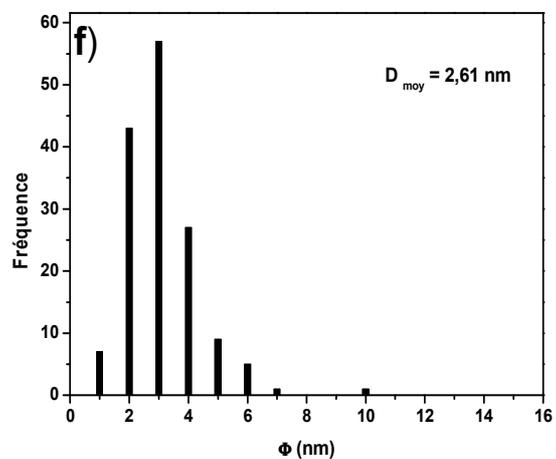
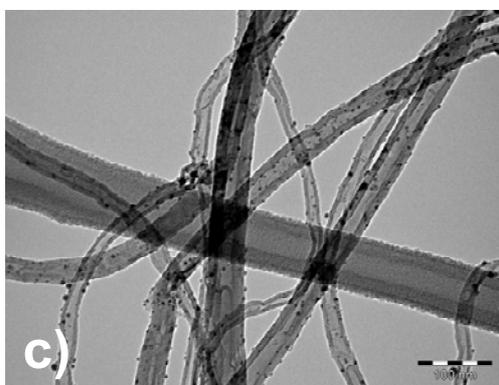
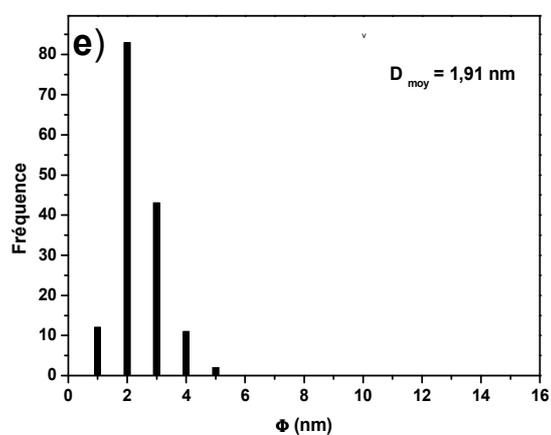
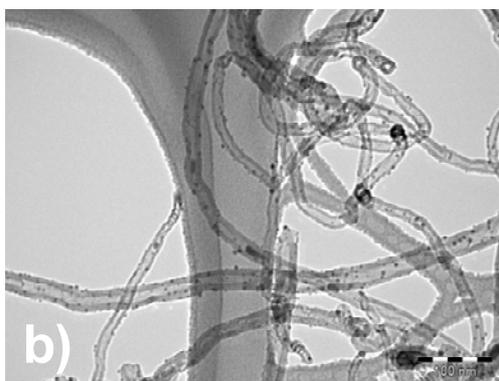
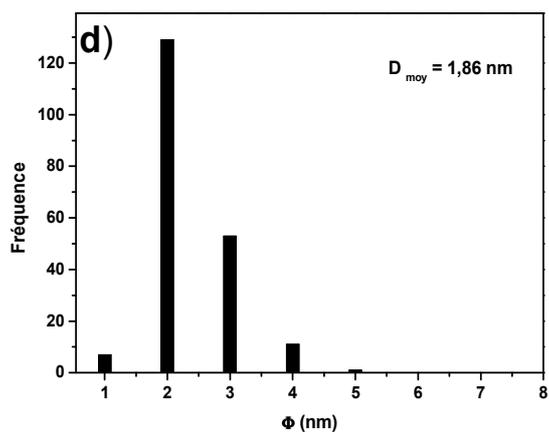
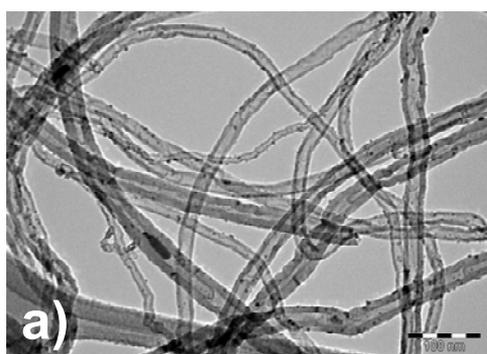


Figure IV.19 : Clichés MET du catalyseur Ru₂-CNTP et distribution de la taille des particules de ruthénium en fonction de la température du prétraitement : 300 °C (a-d), 700 °C (b-e), et 900 °C (c-f).

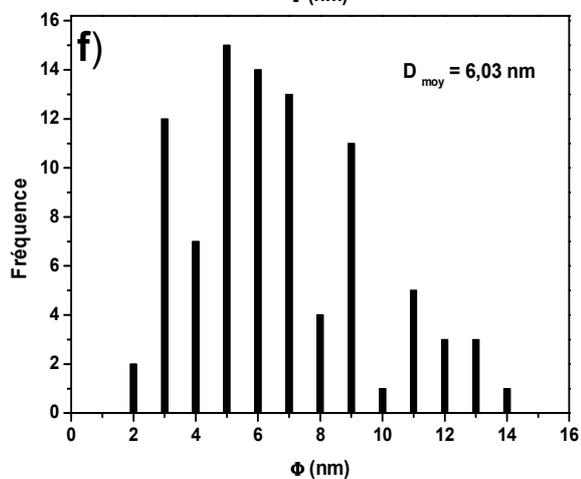
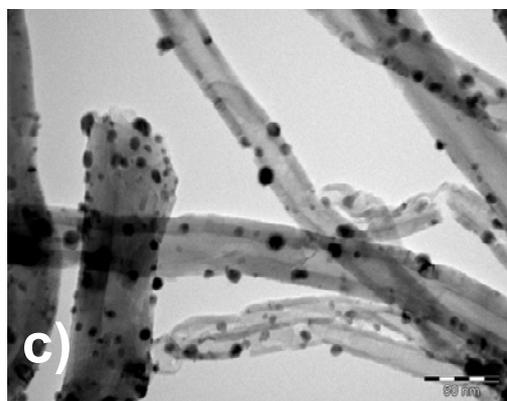
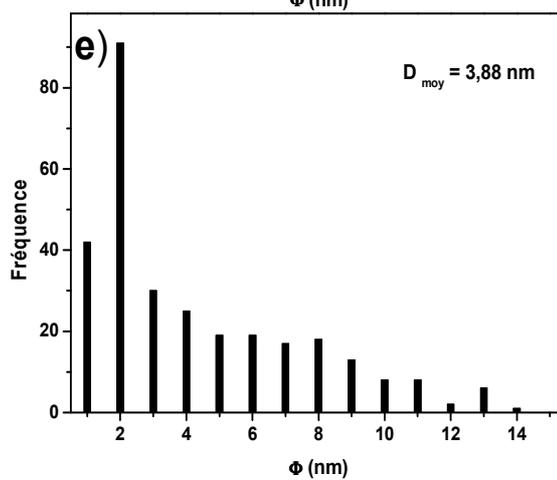
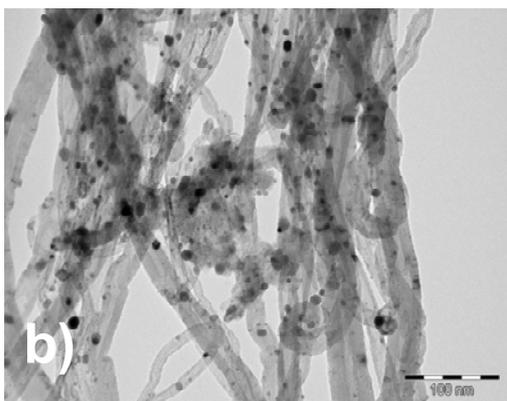
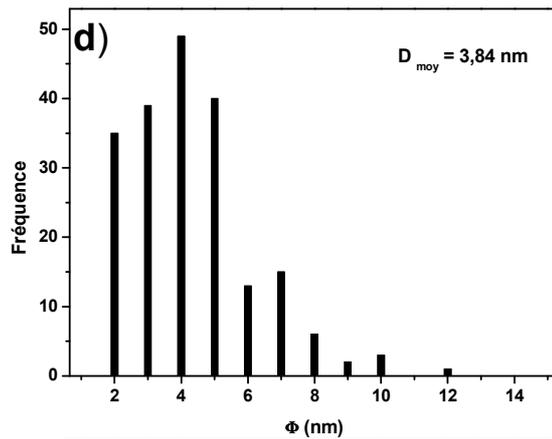
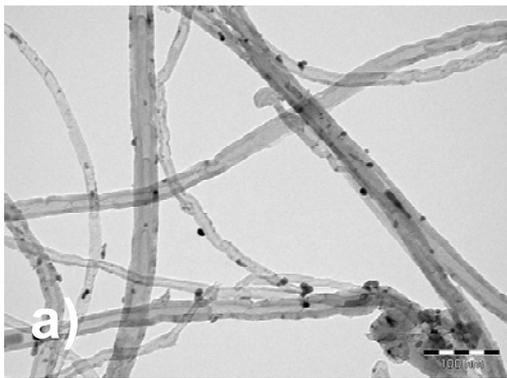


Figure IV.20 : Clichés MET du catalyseur Ru₂-CNTF et distribution de la taille des particules de ruthénium en fonction de la température du prétraitement : 300°C (a-d), 700 °C (b-e), et 900 °C (c-f).

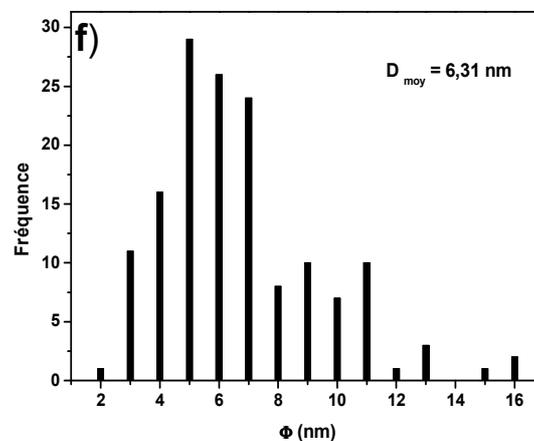
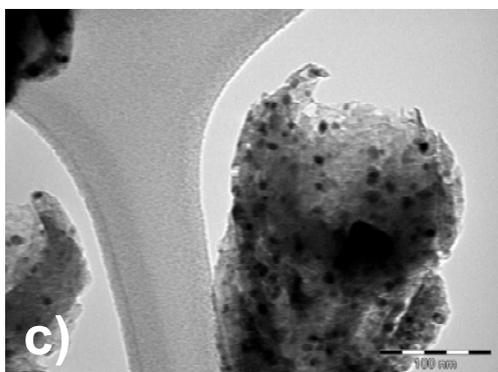
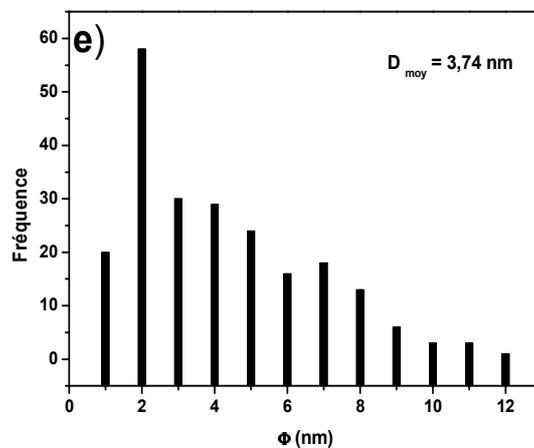
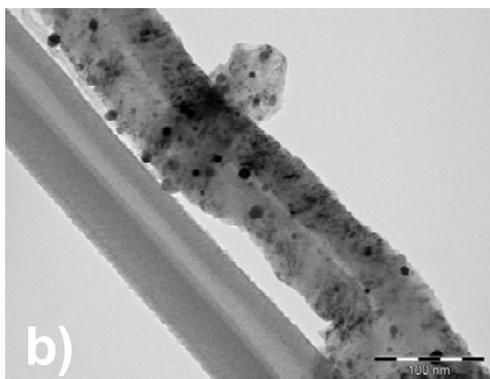
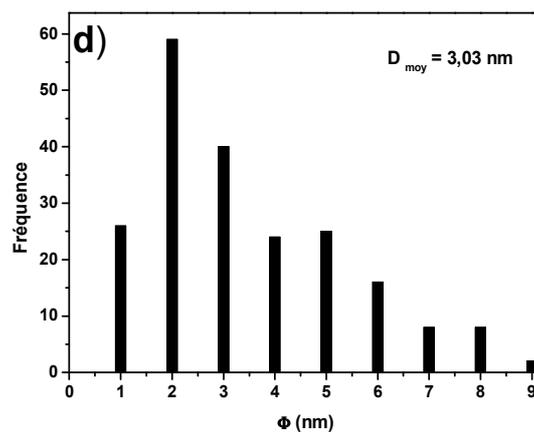
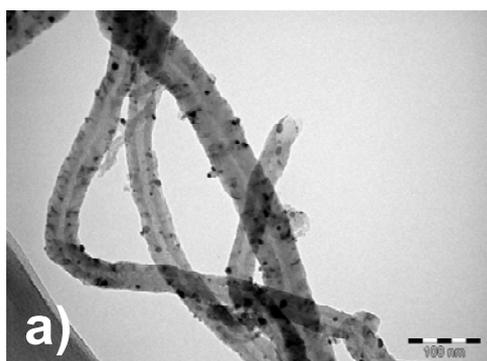


Figure IV.21 : Clichés MET du catalyseur Ru₂-CNFF et distribution de la taille des particules de ruthénium en fonction de la température du prétraitement : 300 °C (a-d), 700 °C (b-e), et 900 °C (c-f).

Comme nous avons vu précédemment, l'hydrogénation du p-CNB dépend de : i) la nature du support (nanostructures carbonées vs oxydes) ; ii) des conditions opératoires (température et pression) ; iii) la phase métallique et iv) de la distribution de la taille de particules. Ainsi, l'élimination de groupes de surfaces par un traitement thermique à une température de 700 °C résulte en une augmentation de l'activité et une diminution de la sélectivité, comme il a reporté Jong et al [51,52] dans le cas de l'hydrogénation du cinnamaldehyde. Nous avons étudié par TPD deux catalyseurs Ru2-CNTF et Ru2-CNFF après réduction à 300 °C et après activation à 700 °C et remise à l'air (Figure IV. 22 et IV. 23), cette étude nous montre que la quantité de groupes libérés après activation reste importante. A cette température le frittage des particules n'est pas important. La diminution de l'activité catalytique après un traitement à une température de 900 °C peut être expliquée par l'élimination totale des groupes ce qui rend la taille des particules plus large (> 6 nm) c'est-à-dire moins active pour l'adsorption du substrat.

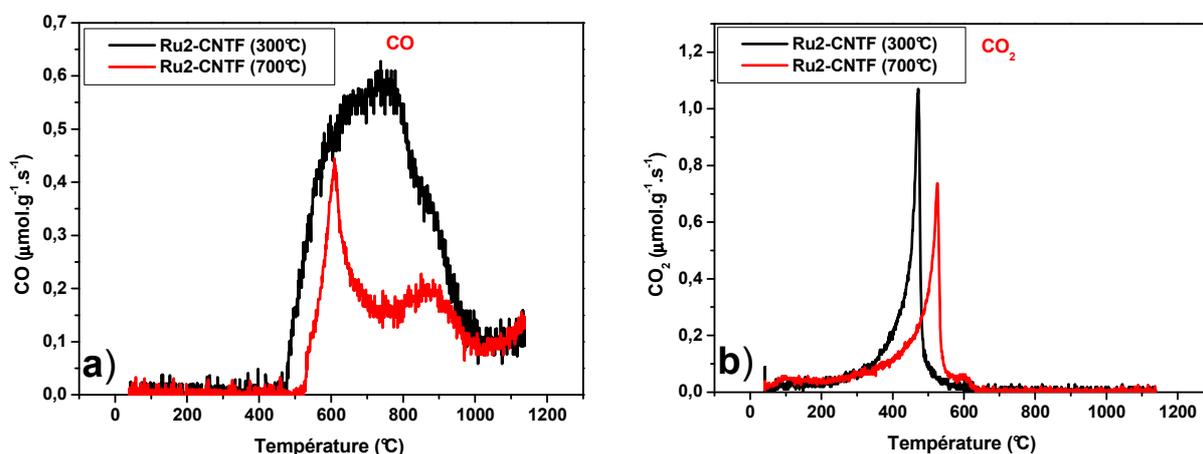


Figure IV.22 : TPD-Comparaison de l'évolution de CO et CO₂ entre Ru2-CNTF : a) avant l'activation et b) après activation à 700 °C.

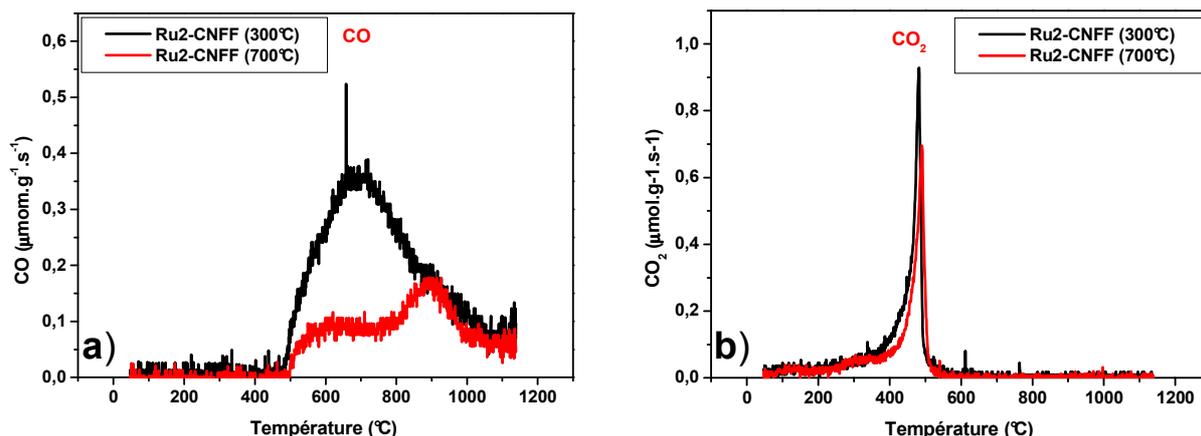


Figure IV.23 : TPD-Comparaison de l'évolution de CO et CO₂ entre Ru2-CNFF : a) avant l'activation et b) après activation à 700 °C.

Comme perspectives de cette étude nous recommandons de poursuivre l'étude par une caractérisation de l'ensemble des systèmes catalytiques par différentes techniques telles que : DRX, HRMET couplé à l'EDX et une étude paramétrique pour évaluer l'influence de la température, de la pression d'hydrogène, de la concentration initiale du substrat, etc.

IV-7- Influence du substrat

Dans la section suivante, nous avons étudié l'influence du substrat dans la réaction de l'hydrogénation du p-halogénonitrobenzène en utilisant le Ru comme phase active supportée sur les nanotubes et nanofibres de carbone. Les catalyseurs Ru2-CNTF et Ru2-CNFF ont été comparé en fonction des substrats en utilisant soit le p-bromonitrobenzène (p-BNB) soit le p-fluoronitrobenzène (p-FNB). Le Tableau IV.13 regroupe les résultats des tests catalytiques effectués.

Catalyseurs	Conversion (%)				Sélectivité (%)			
Fluoronitrobenzène (FNB)								
	15'	30'	60'	120'	15'	30'	60'	120'
Ru2-CNTF	88	97	97	97	95	82	79	73
Ru2-CNFF	72	97	97	97	94	87	82	80
Bromonitrobenzène (BNB)								
Ru2-CNTF	83	96	96	96	88	85	88	87
Ru2-CNFF	87	96	96	96	89	86	90	87

$P = 10 \text{ bar}$; $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$; $p\text{-CNB} : 2,54 \text{ mmol}$; $p\text{-BNB} : 1,98 \text{ mmol}$; $p\text{-FNB} : 2,83 \text{ mmol}$; 750 rpm ; $m_{\text{cata}} = 0,036\text{g}$; $V_{\text{solvant}} = 50 \text{ ml}$.

Tableau IV.13 : Hydrogénation du $p\text{-CNB}$ et $p\text{-BNB}$ sur des systèmes Ru2-CNTF et Ru2-CNFF .

A partir du Tableau IV.14 on remarque que les catalyseurs sont actifs quelle que soit la nature du substrat. L'activité décroît dans l'ordre suivant $p\text{-FNB} > p\text{-BNB} > p\text{-CNB}$. Pour la sélectivité, les deux systèmes catalytiques présentent la même sélectivité pour chaque type de substrat. La sélectivité décroît dans l'ordre suivant $p\text{-CNB} > p\text{-FNB} > p\text{-BNB}$. Donc, les catalyseurs à base du ruthénium supportés sur les nanostructures carbonées sont actifs et sélectifs dans la réaction d'hydrogénation de $p\text{-halonitrobenzène}$.

catalyseurs	Température de réduction (°C)	substrat	$A_{15}^{a)}$ (mol/g _{Ru} .h)	Sélectivité (%)
Ru2-CNTF	300	CNB	5,6	100
		FNB	10,16	95
		BNB	6,70	88
Ru2-CNFF		CNB	5,08	100
		FNB	7,40	94
		BNB	6,26	89

$P = 10 \text{ bar}$; $T = 40 \text{ °C}$; $p\text{-CNB} : 2,54 \text{ mmol}$; $p\text{-BNB} : 1,98 \text{ mmol}$; $p\text{-FNB} : 2,83 \text{ mmol}$; 750 rpm ; $m_{\text{cata}} = 0,036\text{g}$; $V_{\text{solvant}} = 50 \text{ ml}$.

Tableau IV.14 : Propriétés catalytiques des systèmes Ru2-CNTF et Ru2-CNFF en fonction du substrat.

IV-8- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'hydrogénation de p-halogénonitrobenzènes, en particulier du p-CNB. Les catalyseurs utilisés sont à base de Ru supporté sur CNTs et CNFs-H. Cette étude nous a permis, après caractérisation par DRX, TPR, TPD, pH_{PZC} et MET de tirer des conclusions suivantes :

- ✓ l'utilisation de catalyseurs peu chargés (0,2 %, précurseur chlorure de ruthénium) a donné une activité très élevée en comparaison avec des catalyseurs chargés (2-3 %, précurseur ruthénium carbonyle) ;
- ✓ l'utilisation des supports à base de nanostructures carbonées donnent de meilleures performances catalytiques en comparant avec les oxydes et le charbon actif ;

- ✓ les tests catalytiques effectués montrent que les catalyseurs sont actifs dans des conditions douces de température et de pression (10 bar – 40 °C) ;
- ✓ le traitement thermique du catalyseur à une température de 700 °C sous gaz inerte permet d'améliorer l'activité catalytique avec une faible diminution de la sélectivité ;
- ✓ les tests en fonction de la nature du substrat nous montre que les systèmes sont actifs et sélectifs ;
- ✓ enfin l'hydrogénation du p-halogénonitrobenzène dépend de la distribution et de la taille de particules de phase active, et de la quantité de groupes oxygénés à la surface des supports.

IV-9- Références bibliographiques

- [1] X. X. Han, R. X. Zhou, G.H. Lai, X. M. Zheng, Catal. Today 93-95 (2004) 433.
- [2] X. Yan, J. Sun, Y. Wang, J. Yang, J. Mol. Catal. A-Chem. 252 (2006) 17.
- [3] J. Xiong, J. Chem, J. Zhang, Catal. Commun. 8 (2007) 345.
- [4] Y. B. Fang, X. H. Yan, J. Q. Sun, Z. Y. Xu, W. J. Wang, Chin. J. Catal. 26 (2005) 233.
- [5] Y. C. Liu, C. Y. Huang, Y. W. Chen, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 62.
- [6] H.-U. Blaser, H. Steiner, M. Studer, ChemCatChem 1 (2009) 210.
- [7] X. Wang, M. Liang, J. Zhang, Y. Wang, Curr. Org. Chem. 11 (2007) 299.
- [8] H. D. Burge, D. J. Collins, , B. H. Davis, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. 19 (1980) 389.
- [9] Nomura K., J. Mol. Catal. A: Chem. 130 (1998) 1.
- [10] F. C. Lizana, S. G. Quero, M. A. Keane, Appl. Catal., A 334 (2008) 199.

- [11] R. Baltzly , A. P. Phillips, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) 261.
- [12] W. P. Dunworth, F. F. Nord, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 1459.
- [13] C.F. Winans, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 3564
- [14] A. Tijani, B. Coq, F. Figueras, Appl. Catal. 76 (1991) 255.
- [15] J. Wrzyszczyk, M. Zawadzki, A.M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, J. Mol. Catal. A: Chem 189 (2002) 203.
- [16] P. Baumeister, M. Studer, F. Roessler in Handbook of Heterogeneous Catalysis (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, 1997, vol 5, pp 2186-2209.
- [17] V. Vishwanathan, V. Jayasri, P. Mahaboob Basha, N. Mahata, L. Sikhivihilu, N.J. Coville, Catal. Commun. 9 (2008) 453.
- [18] F. Cárdenas-Lizana, S. Gómez-Quero, M. A. Keane, Catal. Commun. 9 (2008) 475.
- [19] M. Liu, W. Yu, H. Liu, J. Mol. Catal. A: Chem 138 (1999) 295.
- [20] M. Liu, B. He, H. Liu, X. Yan, J. Colloid Interface Sci. 263 (2003) 461.
- [21] M. Liu, W. Yu, H. Liu, J. Zheng J. Colloid Interface Sci. 214 (1999) 231.
- [22] Q. Xu, L. Wang, J. Chen, X. Li, R. Li Chin. J. Catal. 28 (2007) 579.
- [23] M. Pietrowski, M. Wojciechowska, Catal. Today 142 (2009) 211.
- [24] B. Zuo, Y. Wang, Q. Wang, J. Zhang, N. Wu, L. Peng, L. Gui, X. Wang, R. Wang, D. Yu, J. Catal. 222 (2004) 493.
- [25] M. Pietrowski, M. Zieliński, M. Wojciechowska, Catal. Lett. 128 (2009) 31.
- [26] J. Ning, J. Xu, J. Liu, H. Miao, H. Ma, C. Chen, X. Li, L. Zhou, W. Yu, Catal. Commun. 8 (2007) 1763.
- [27] K. P. De Jong, J. W. Geus, Catal. Rev.-Sci. Eng. 42 (2000) 481.
- [28] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Appl. Catal., A. 253 (2003) 337.

- [29] P. Serp in Carbon Materials for catalysis (Eds.: P. Serp, J. L. Figueiredo), J. Wiley & Sons, Hoboken (NJ), **2009**, pp 309-372.
- [30] J. H. Bitter, J. Mater. Chem. 20 (**2010**) 7312.
- [31] C. Wang, J. Qiu, C. Liang, L. Xing, X. Yang, Catal. Commun. 9 (**2008**) 1749.
- [32] N. Mahata, A. F. Cunha, J. J. M. Órfão, J. L. Figueiredo Catal. Commun. 10 (**2009**) 1203.
- [33] X. X. Han, Q. Chen, R. X. Zhou, J. Mol. Catal. A: Chem 277 (**2007**) 210.
- [34] J. Yang, C. Xiong, X. Han, L. Zhou, Indian J. Chem. 48A (**2009**) 1358.
- [35] A. Solhy, B. F. Machado, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Gonçalves, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, P. Serp, Carbon 46 (**2008**) 1194.
- [36] P. C. C. Faria, J. J. M. órfão, M. F. R. Pereira, Water Res. 38 (**2004**) 2043.
- [37] P. Mäki-Arvela, J. Hajek, T. Salmi, D. Y. Murzin, Appl. Catal. A. 292 (**2005**) 1
- [38] H. Liu, E. Iglesia, J. Phys. Chem. B 109 (**2005**) 2155.
- [39] J. Kang, S. Zhang, Q. Zhang, Y. Wang Angew. Chem. Int. Ed. 48 (**2009**) 2565.
- [40] K. Xionga, J. Li, K. Liewa, X. Zhanb, Appl. Catal. A 389 (**2010**) 173.
- [41] C. D. Taboada, J. Batista, A. Pintar, J. Levec, Appl. Catal. B 89 (**2009**) 375.
- [42] J. Amadou, k. Chizari, M. Houllé, I. Janowska, O. Ersen, D. Bégin, C. Pham-Huu, Catal. Today 138 (**2008**) 62.
- [43] C. Xi, H. Cheng, J. Hao, S. Cai, F. Zhao, J. Mol. Catal. A: Chem. 282 (**2008**) 80.
- [44] F. Zhao, Y. Ikushima, M. Arai, J. Catal. 224 (**2004**) 479.
- [45] G. Carturan, G. Facchin, G. Cocco, G. Navazio, G. Gubitosa, J. Catal. 82 (**1983**) 56.
- [46] A. B. da Silva, E. Jordao, M. J. Mendes, P. Fouilloux, Braz. J. Chem. Eng. 15 (**1998**) 2.

- [47]** M. L. Toebes, T. A. Nijhuis, J. Hajek, J. H. Bitter, A. J. V. Dillen, D. Y. Murzin, K.P. de Jong, Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 5682.
- [48]** V. Kratky, M. Kralik, M. Mecerova, M. Stolcova, L. Zalibera, M. Hronec Appl. Catal., A. 235 (2002) 225.
- [49]** H. Gao, J. Zhao, J. Chem. Phys. 132 (2010) 234704.
- [50]** H. Vu, F. Gonçalves, R. Philippe, E. Lamouroux, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, P. Kalck, P. Serp, J. Catal. 240 (2006) 18.
- [51]** M. L. Toebes, Y. Zhang, J. Hájek, T. A. Nijhuis, J. H. Bitter, A. J. van Dillen, D. Y. Murzin, D. C. Koningsberger, K. P. de Jong, J. Catal. 226 (2004) 215.
- [52]** M. L. Toebes, F. F. Prinsloo, J. H. Bitter, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, J. Catal. 214 (2003) 78.

**V) Etude de la croissance cristalline
du phosphate octocalcique à la
surface de composites CNTs/HAP**

V-1- Introduction

L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) est l'un des matériaux les plus utilisés pour des implants osseux et dentaires en raison de sa biocompatibilité, de son analogie de structure et de composition avec le minéral osseux et de ses propriétés d'ostéoconduction [1]. Cependant, les biocéramiques à base d'HAP frittée présentent des propriétés biologiques et mécaniques limitées qui ne permettent pas leur implantation dans des sites osseux sous fortes contraintes mécaniques ni une régénération efficace du tissu à réparer. Par conséquent, l'élaboration de matériaux composites HAP-CNTs devrait permettre d'augmenter les propriétés mécaniques des céramiques d'HAP et d'améliorer la biocompatibilité et la bioactivité des CNTs [2].

Relativement peu d'article traite de composites HAP-CNTs [3-5], et à notre connaissance, aucune étude n'a été dédiée à la préparation de composite OCP-CNTs. De façon générale les composites HAP-CNTs préparés présentent de meilleures propriétés mécaniques que les HAP de départ [3,4].

L'objectif de cette étude préliminaire est de synthétiser divers matériaux composites HAP-CNTs et d'évaluer leurs propriétés biologiques *in vitro* dans des conditions de pH, T et compositions en ions proches de celles des fluides biologiques en étudiant leur capacité à nucléer des phosphates de calcium, précurseurs ou analogues au minéral osseux. Cette modélisation basée sur l'étude de la cristallisation en solution notamment en conditions contrôlées devrait permettre la mise en évidence des mécanismes de germination et croissance cristalline à la surface de ce type de substrats d'intérêt biologique (CNTs et composites HAP-CNTs).

Dans ce chapitre nous présentons l'étude de la capacité de cristallisation du phosphate octocalcique (OCP) de formule chimique $(Ca_8(PO_4)_4(HPO_4)_2 \cdot 5H_2O)$ considéré comme précurseur de l'apatite, le constituant majeur du minéral osseux, à la surface de CNTs et de matériaux composites nanostructurées carbone/hydroxyapatite (HAP-CNTs).

Dans un premier temps, nous présenterons des généralités sur les orthophosphates de calcium ainsi que sur la cristallisation en solution puis nous exposerons la partie expérimentale avec les principaux résultats de cette étude préliminaire.

Les nanostructures carbonées utilisées dans ce travail sont les MWCNTs et les CNFs-H que nous avons synthétisés et caractérisés au laboratoire, ainsi, que des nanotubes de carbone bi-paroi fournis par le Dr. Emmanuel Flahaut (laboratoire CIRIMAT, équipe Nanocomposites et Nanotubes de carbone (NNC)). Cette étude se fait en mode dynamique à l'aide de la technique de croissance cristalline à composition constante (C4) [6]. Cette technique met en œuvre une solution sursaturée de phosphate de calcium et permet d'étudier, à température constante, les mécanismes de germination et de croissance cristalline notamment de phosphates de calcium, grâce à l'ajout de solutions titrantes permettant de maintenir constants les concentrations en calcium et phosphate, la force ionique, la sursaturation, et le pH de la solution, par analogie avec la stabilité et au renouvellement de la composition des fluides biologiques. Cette partie a été réalisée en collaboration avec l'équipe Phosphates, Pharmacotechnie, Biomatériaux (PPB) du CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux) sous la direction de Mme Christèle COMBES.

V-2- Généralités sur les orthophosphates de calcium

Les sels de calcium dérivés de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) et nommés par conséquent orthophosphates de calcium forment une famille de sels aux compositions chimiques et structures cristallines diverses.

Les orthophosphates de calcium trouvent des applications dans divers domaines : en médecine (substituts osseux et dentaires), en agriculture (engrais), en pharmacie (dentifrice), en chimie analytique (matériaux de remplissage de colonnes chromatographiques) et en tant qu'additifs dans l'industrie agro-alimentaire.

La plupart de ces composés dérivent des neutralisations successives des trois acidités de l'acide orthophosphorique, dont les équations de réactions acido-basiques et les constantes d'acidité correspondantes sont indiquées ci-dessous [7] :



Le tableau V.1 regroupe les principaux sels stœchiométriques du système $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$, amorphes ou cristallisés, et indique leur rapport atomique Ca/P. On distingue généralement les phosphates de calcium qui sont obtenus à température ambiante ou modérée de ceux obtenus par procédé à haute température (synthèse ou décomposition).

Nom	Formule chimique	Acronyme	Ca/P
Phosphate monocalcique anhydre*	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	PCP	0,50
Phosphate monocalcique mono hydraté*	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	MCPM	0,50
Phosphate dicalcique anhydre*	CaHPO_4	DCPA	1,00
Phosphate dicalcique dihydraté*	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD	1,00
Phosphate octocalcique*	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6, 5\text{H}_2\text{O}$	OCP	1,33
Phosphate tricalcique anhydre β^{**}	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	β - TCP	1,50
Hydroxyapatite*, **	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAP	1,67
Oxyapatite*	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	OXA	1,67
Phosphate tétracalcique**	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$	TTCP	2,00

* composé obtenu à température basse ou modérée, ** composé obtenu à haute température

Tableau V.1 : Les différents orthophosphates de calcium.

V-3- Généralités sur la cristallisation en solution

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons plus particulièrement aux différentes étapes clés d'un processus de cristallisation en solution, à savoir l'obtention d'une solution sursaturée, la formation de germes stables également appelée germination et enfin au développement de ces germes correspondant à la croissance cristalline. La description de ces trois étapes fait l'objet du paragraphe suivant.

V-3-1- La sursaturation

Une solution est dite sursaturée vis-à-vis d'un composé donné si la concentration des constituants de ce composé au sein de la solution est supérieure à leur solubilité. Le

diagramme de solubilité présenté sur la figure V.1 traduit les variations de concentration du soluté en fonction du pH ; trois zones distinctes y apparaissent :

- la **zone stable** ou sous-saturée : la concentration en sel est trop faible pour donner lieu à une précipitation car le produit de solubilité n'est pas atteint : des cristaux placés dans ce type de solution se dissolvent.
- la **zone métastable** : la solution est sursaturée mais elle reste homogène pendant un temps considéré comme infini par rapport à la durée de nos expériences. Si on place un cristal du sel correspondant dans ce type de solution, il peut croître.
- la **zone instable** ou labile : la solution reste homogène pendant une durée relativement courte, puis la précipitation commence spontanément.

La connaissance des isothermes de solubilité est donc indispensable pour la mise au point des expériences de cristallisation du sel étudié.

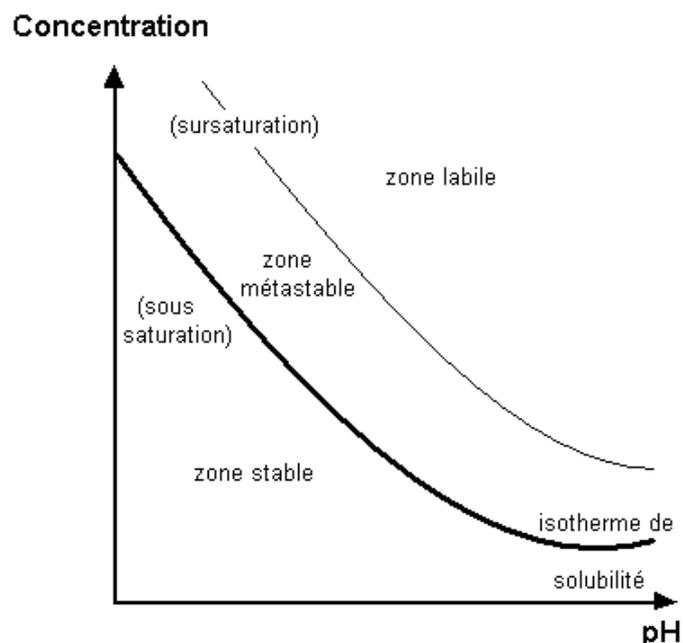


Figure V.1 : Diagramme de solubilité d'un sel en fonction du pH et à température constante.

La sursaturation correspond à la force motrice qui conduit à la précipitation des cristaux. On définit notamment la sursaturation relative, notée σ par l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{C - C_s}{C_s} \quad (\text{éq. V.1})$$

où C est la concentration dans la solution

C_s est la concentration à saturation

V-3-2- La nucléation

Lorsque les conditions de sursaturation du sel sont réunies, le processus de germination (ou nucléation) peut avoir lieu. Des germes de cristaux se forment alors.

On distingue généralement la nucléation primaire de la nucléation secondaire : la nucléation primaire concerne la précipitation de germes en l'absence de semences dans la solution. En l'absence d'interface solide, elle est spontanée et dite homogène. Elle est hétérogène si elle est induite par la présence de corps étrangers (impuretés ou poussières en solution, parois du réacteur ou du dispositif d'agitation,...). Dans le cas d'une solution à sursaturation élevée, la nucléation homogène reste le phénomène prépondérant. La nucléation secondaire est induite par la présence de cristaux de même composition (germes) dans la solution ; l'interaction cristaux – solution sursaturée permet la formation de nouveaux germes, dits « secondaires ».

V-3-2-1- La nucléation primaire

Par analogie avec la formation de gouttelettes de liquide à partir d'une vapeur sous-refroidie, les théories relatives à la nucléation primaire supposent que, dans la solution sursaturée, les unités de soluté se combinent par une série de réactions bimoléculaires pour produire des agrégats ordonnés ou embryons de différentes

tailles. Deux processus s'opposent, l'un conduisant à l'agglomération et l'autre à la dispersion de ces agrégats. Par conséquent, il existe un équilibre dynamique de répartition de taille des agrégats. Ce phénomène va se produire jusqu'à atteindre une taille de germe dite critique, à partir de laquelle la croissance du cristal sera énergétiquement favorisée.

V-3-2-2- La nucléation secondaire

La sursaturation de la solution, la vitesse d'agitation, la forme du réacteur, la masse et la forme des cristaux en suspension influencent la nucléation secondaire.

V-3-3- La croissance cristalline

Lorsque des germes ont atteint la taille critique, l'étape de croissance cristalline succède à l'étape de germination. On distingue alors plusieurs étapes clés dans le cheminement du processus de croissance :

- le transfert des ions hydratés vers la surface du cristal,
- l'adsorption puis la déshydratation de ces ions à la surface,
- la migration des ions adsorbés vers les sites énergétiquement favorable à la croissance,
- l'incorporation de ces ions dans ces sites.

Chacune de ces étapes peut être prépondérante vis-à-vis d'une autre pour déterminer la vitesse de croissance du cristal. Les paramètres cinétiques de la croissance cristalline sont déterminés par la température et la sursaturation de la solution.

V-4- Etude de la croissance d'OCP sur des composites CNTs/HAP

V-4-1- La méthode de croissance cristalline à composition constante

La méthode de croissance cristalline à composition constante (C4) a été utilisée pour cette étude fondamentale qui concerne la cristallisation de l'OCP à la surface de CNTs et de composites HAP-CNTs. Elle permet de garder la composition de la solution de travail constante tout au long de l'expérience. Il est alors possible de s'affranchir des variations de sursaturation, de pH et de force ionique des méthodes classiques de précipitation en solution et de déterminer de manière plus précise les vitesses de croissance des cristaux. Cette partie du chapitre s'attache à détailler le principe et l'appareillage de cette méthode, ainsi que les conditions opératoires choisies pour la suite de l'étude.

V-4-1-1- Principe de la méthode

La technique de croissance cristalline à composition constante permet d'étudier la nucléation et la croissance cristalline d'un composé à partir d'une solution métastable sursaturée pour laquelle le pH, la température et la composition (sursaturation, force ionique) sont maintenus constants tout au long de l'expérience. Ceci est réalisé grâce au contrôle de l'ajout de solutions titrantes permettant de compenser exactement les quantités d'ions consommées lors de la cristallisation du composé dans le réacteur. Ces conditions permettent de modéliser à partir d'un système très simplifié les conditions qui existent *in-vivo* (stabilité du pH, de la température et de la composition ionique du plasma sanguin).

La précipitation de nombreux composés s'accompagne d'une variation de pH qui peut être facilement détectée à l'aide d'un pH-mètre. Par exemple, la précipitation ou la cristallisation de l'OCP va libérer des ions H_3O^+ dans la solution. La détection d'un changement de pH aussi petit que 0,01 unité de pH entraîne l'ajout de deux solutions titrantes (une solution cationique et une anionique) dont les concentrations ont été calculées de façon à ce que leurs ajouts simultanés compensent exactement la quantité de cations (calcium) et d'anions (phosphate) précipités lors de la cristallisation de l'OCP.

Les concentrations des différentes espèces dans les solutions de travail et titrantes sont données ou calculées à partir de formules issues de la thèse de C. Combes [8].

V-4-1-2- Appareillage

La technique de la C4 est basée sur des mesures précises de pH et nécessite donc un matériel à la fois sensible et précis. Le montage expérimental est schématisé sur la figure V.2. Il comprend un réacteur à double paroi thermostaté par une circulation d'eau à 37 °C (correspondant à la température physiologique), un pH-mètre, un impulsomètre, deux burettes titrantes couplées électroniquement et une interface permettant d'enregistrer les mesures de pH et de volume d'ajout des solutions titrantes.

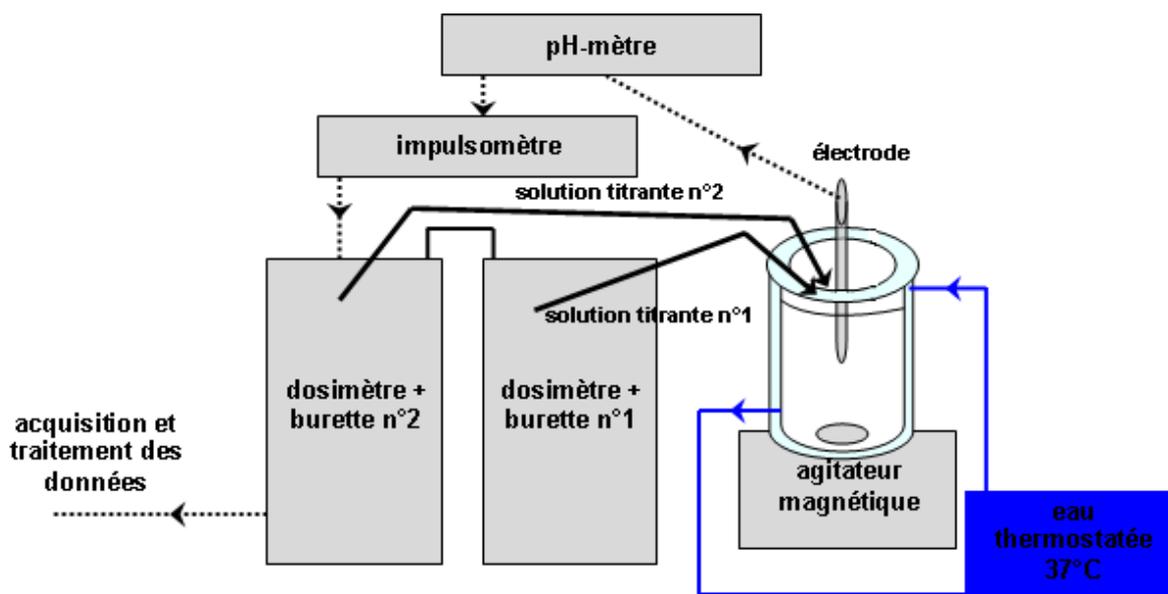


Figure V.2 : Schéma de l'appareillage de la C4.

La mise en œuvre de la technique C4 nécessite la préparation de la solution de travail (dans le réacteur), des solutions titrantes (cationique et anionique) et des matériaux purs (HAP, CNTs...) ou composites (CNTs/HAP) qui vont nous servir à ensemercer la solution de travail et nous permettre d'étudier la cristallisation hétérogène de l'OCP. Toutes ces préparations sont détaillées dans la partie expérimentale suivante.

V-4-1-3- Les paramètres cinétiques

A l'aide des enregistrements du volume d'ajout des titrants en fonction du temps, nous pouvons déterminer deux paramètres cinétiques : le temps d'induction et la vitesse de croissance cristalline comme indiqué sur la Figure V.3.

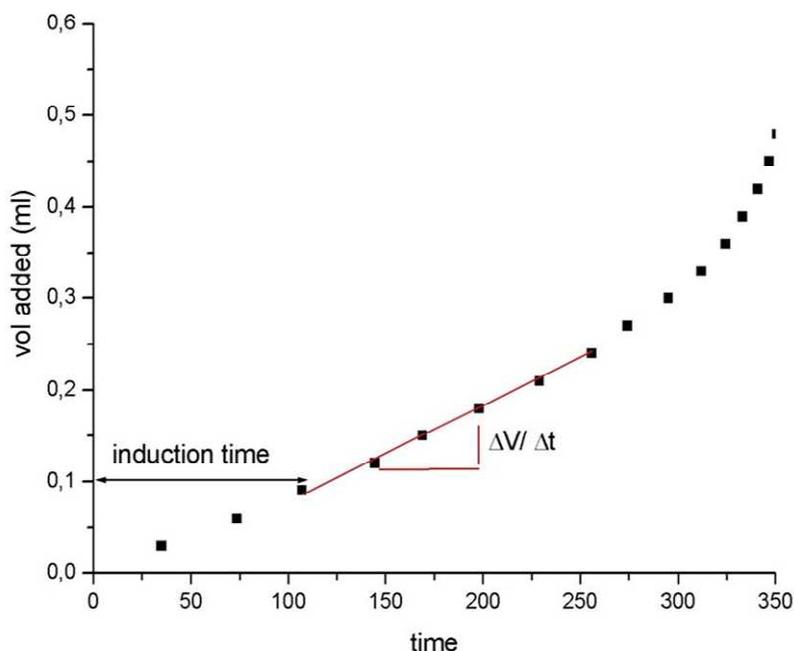


Figure V3 : Courbe représentant l'enregistrement du volume d'ajout des solutions titrantes en fonction du temps. Détermination du temps d'induction (germination) et de la pente qui permettra d'évaluer la vitesse initiale de croissance cristalline.

L'enregistrement du volume d'ajout des titrants en fonction du temps est traité afin de déterminer dans chaque cas le temps d'induction (temps nécessaire pour atteindre des germes de taille critique soit jusqu'à $\Delta V = 0.09$ ml, i.e. 3 gouttes) et la vitesse initiale de croissance cristalline (pente de la partie linéaire au delà de $\Delta V = 0.09$ ml, dans notre cas entre 0,09 et 0,4 ml).

La vitesse de croissance (R_c) est déterminée par la quantité de matière déposée par unité de surface et par unité de temps, R_c sera donc exprimée en $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^2$. À partir de la droite nous pouvons calculer la vitesse initiale de croissance R_c selon l'équation suivante :

$$R_c = \frac{\Delta V \times C}{\Delta t \times m \times SS} \quad (\text{éq. V.2})$$

où C représente le nombre de moles d'OCP précipitées par litre de chaque solution titrante en mol.l⁻¹

$\Delta V/\Delta t$ est la pente de la droite

m : la masse de la semence utilisée en g

SS : la surface spécifique de la semence en m².g⁻¹

V-4-2- Etude de croissance de l'OCP à la surface de composites CNTs/HAP

V-4-2-1- Elaboration des composites CNTs/HAP

L'élaboration de matériaux composites CNTs/HAP nécessite la préparation des pastilles avec une charge connue en carbone. C'est pour cela nous avons suivi le protocole suivant : une masse de 400 mg d'hydroxyapatite est mélangée avec une charge de 0,5 ou 8 % de nanotubes (multi-feuillets ou bi-paroi) ou nanofibres de carbone. Après un broyage manuel, le mélange est placé dans un moule de 13 mm du diamètre. Les essais de compression ont été effectués sur un appareil de type Hounsfield Série S, en appliquant une pression de 40 MPa avec un palier de 20 secondes et une vitesse de retour de 0,3 mm/min. L'épaisseur de la pastille après pressage est d'environ 2,75 mm.

Nous avons utilisé la méthode de croissance cristalline à composition constante pour étudier la germination et de la croissance cristalline du phosphate octocalcique sur les semences d'hydroxyapatite, les semences de nanotubes de carbone et à la surface des matériaux composites CNTs/HAP sous forme de pastilles. Nous avons choisi de réaliser cette étude à 37 °C et à pH 6.5.

V-4-2-2- Préparation des solutions de travail et titrantes

Pour réaliser une expérience de C4, il faut préparer quatre solutions :

- deux solutions de travail contenant respectivement le calcium et le phosphore qui seront mélangées directement dans le réacteur juste avant le début de l'expérience.
- deux solutions titrantes (l'une contenant le calcium et l'électrolyte (KCl) et l'autre le phosphore et du KOH) qui permettront de réguler le pH, maintenir la concentration en ions calcium et phosphore présents dans le réacteur et de suivre l'évolution de la croissance cristalline de l'OCP.

Toutes les solutions utilisées dans le cadre de cette étude sont filtrées sur des membranes microporeuses (le diamètre des pores est de 0,45 μm) de nitrate de cellulose de marque Millipore afin d'éliminer toute particule solide ou poussière qui pourrait jouer le rôle de germes lors de l'étude de la cristallisation de l'OCP.

A l'issue de cette étude, nous avons choisi de travailler à l'aide de solutions à deux sursaturations relatives différentes : $\sigma_{\text{OCP}} = 1,87$ ($[\text{Ca}] = 4 \text{ mM}$ et $[\text{P}] = 3 \text{ mM}$) et $\sigma_{\text{OCP}} = 1,40$ ($[\text{Ca}] = 3,2 \text{ mM}$ et $[\text{P}] = 2,4 \text{ mM}$) et d'utiliser 100 ml de solution de travail pour chaque expérience.

V-4-2-3- Mode opératoire

Comme nous l'avons déjà signalé la technique de la C4 est très sensible, la moindre poussière ou impureté dans le milieu peut initier la cristallisation de l'OCP. Toute contamination des solutions peut avoir une influence sur la vitesse de cristallisation, le temps d'induction et le comportement de la solution. La température du milieu doit

être la plus stable possible d'une manipulation à l'autre, le pH doit être ajusté à la valeur désirée.

Avant de commencer une expérience, les deux solutions titrantes doivent chacune être placées dans les flacons de deux burettes automatiques qui auront été soigneusement lavés à l'acide nitrique puis rincés à l'eau déionisée pour éviter toute contamination. 50 ml de chacune des deux solutions de travail (cationique et anionique) sont mélangées dans le réacteur thermostaté à 37 °C préalablement lavé à l'acide puis rincé à l'eau. L'objectif étant d'isoler le plus possible la solution du milieu extérieur pour éviter toute contamination, un couvercle recouvre la solution dans le réacteur. La sonde pH et les deux tuyaux des burettes titrantes sont fixés au couvercle du réacteur.

Une fois le pH stabilisé vers 6,30 environ, un ajout de quelques gouttes de NaOH à 0,1 M permet d'ajuster le pH à 6,50. Dès que le pH est stabilisé à 6,50, l'expérience peut démarrer par ajout du substrat (20 mg dans le cas de semence d'HAP, 5 mg dans le cas des nanotubes de carbone, une pastille d'HAP ou de composite HAP-CNTs contenant une charge en carbone de 0,5 ou de 8%). L'expérience démarre dès l'ajout du substrat à tester dans le réacteur (solution de travail). Les deux burettes automatiques sont réglées pour ajouter 0,03 ml (1 goutte) de chacune des solutions titrantes dès que le pH diminue de 0.01 unité pH et elles s'arrêtent lorsque 10 mL de chaque solution ont été ajoutés. L'enregistreur et l'impulsomètre peuvent alors être stoppés, le produit récupéré, filtré sur filtre Millipore et enfin séché dans un dessiccateur pendant au moins 24 h. L'appareillage peut alors être lavé et le réacteur rempli d'acide nitrique sous agitation pendant 15 min afin de se préparer pour

l'expérience suivante. Après 24 h, le solide peut être récupéré et stocké dans un pilulier avant sa caractérisation physico-chimique.

V-4-2-4- Résultats expérimentaux

V-4-2-4-1- Etude de la croissance de l'OCP à la surface de l'hydroxyapatite

Dans un premier temps, nous avons démontré la faisabilité de l'expérience en étudiant la cristallisation de l'OCP sur une semence d'HAP ($36 \text{ m}^2/\text{g}$) à l'aide de la technique de croissance cristalline à composition constante. La figure V.4 présente l'ajout des solutions titrantes en fonction de la sursaturation.

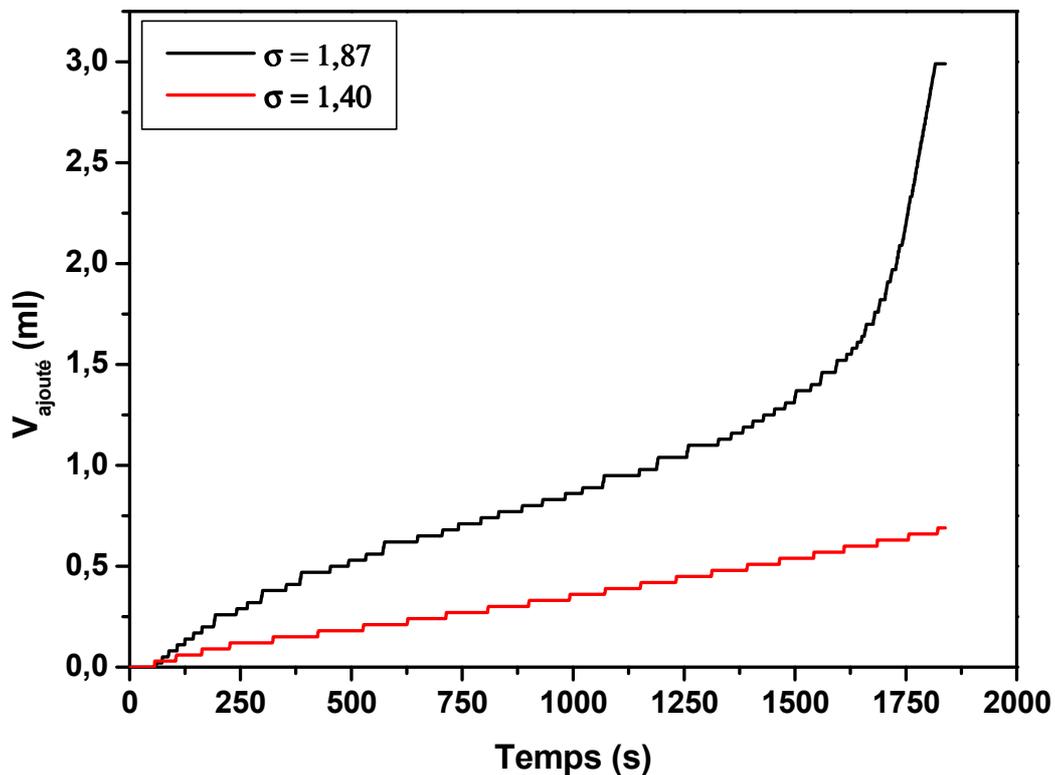


Figure V.4 : Enregistrement du volume d'ajout des solutions titrantes lors de la cristallisation de l'OCP à la surface de semences d'HAP en fonction du temps et de la sursaturation ($\sigma = 1,87$ et $\sigma = 1,40$).

A partir de ce test, on remarque bien l'influence de la sursaturation relative (σ) de la solution sur l'ajout des solutions titrantes et donc sur la vitesse de croissance de l'OCP sur la semence d'HAP (R_c calculée à partir de la pente de la partie linéaire initiale de la courbe expérimentale).

La capacité de germination et de croissance cristalline de l'OCP a été testée à la surface de différentes semences à base de nanostructures de carbone. Les différentes étapes de synthèse, purification et le traitement à l'acide nitrique de ces structures ont été décrits précédemment dans les chapitres II et III. Le Tableau V.2 regroupe les valeurs de la surface spécifique et désorption thermo programmée (TPD) des différentes structures nanocarbonées.

Semences	Acronyme	BET (m ² /g)	TPD (μ mol/g)	
			CO	CO ₂
Nanotubes de carbone multi-feuillet purifiés	CNTP	134	1121	332
Nanotubes de carbone multi-feuillet fonctionnalisés	CNTF	172	2248	1365
Nanofibres de carbone purifiées	CNFP	161	601	158
Nanofibres de carbone fonctionnalisées	CNFF	117	1053	652
Nanotubes de carbone bi-paroi	DWNTs	900	–	–

(–) Non analysés

Tableau V.2 : Différentes semences à base de nanotubes de carbone

La figure V.5 regroupe les courbes du volume d'ajout des solutions titrantes en fonction du temps pour chaque semence testée ainsi que pour le blanc (sans semence).

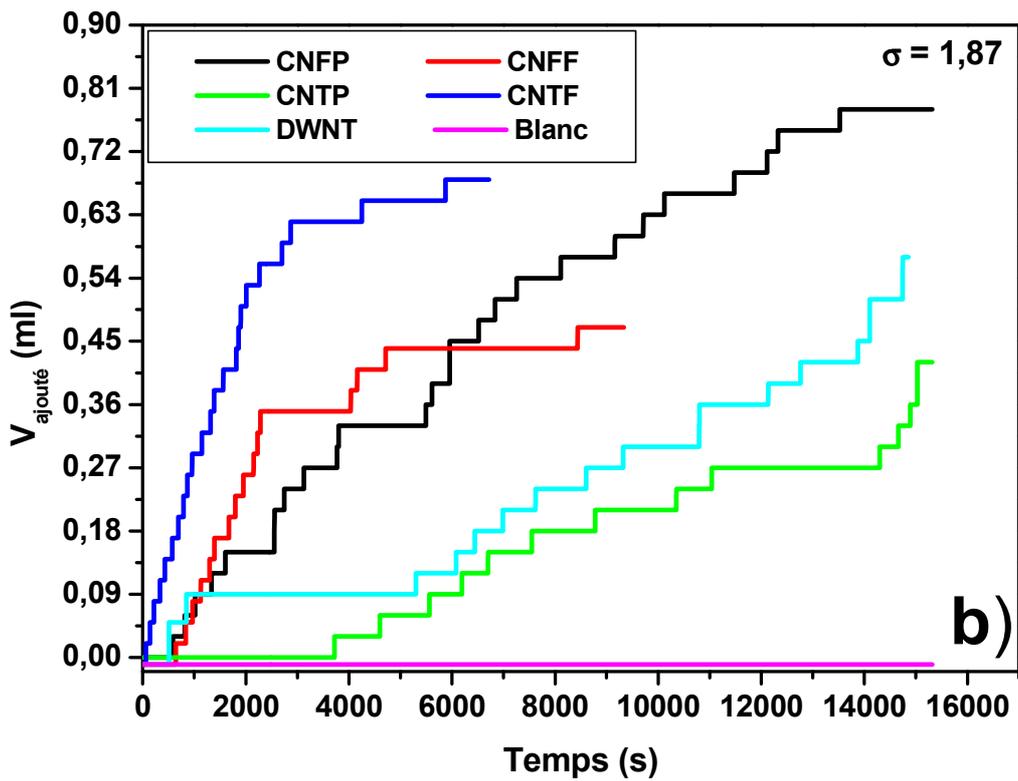
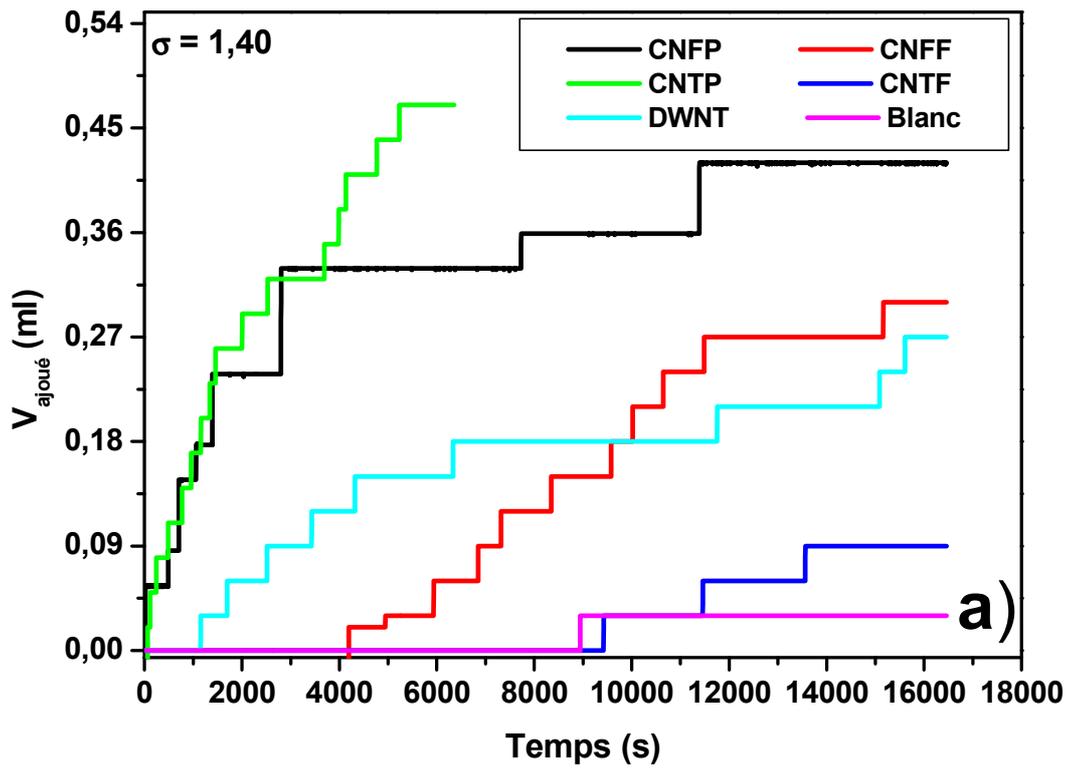


Figure V.5 : Courbes d'ajout des titrants en fonction du temps pour tous les types de semences testées, ainsi que pour le « blanc » (sans substrat), a) $\sigma = 1,40$ et b) $\sigma = 1,87$.

Les résultats représentés sur la figure V.5 montrent que la précipitation des solutions est due au processus de germination de cristaux d'OCP et non pas à la précipitation spontanée de la solution puisque on voit bien qu'il n'y a pas d'ajout de la solution dans le cas des blancs. La cinétique de cristallisation est déterminée par la sursaturation de la solution : pour un temps d'expérience donné, plus σ est élevée plus le volume d'ajout est élevé.

Les paramètres cinétiques (temps d'induction, vitesse initiale de croissance) déterminés à partir des courbes $V_{\text{ajout}} = f(t)$ sont reportés dans le Tableau V.3. Les valeurs reportées pour le blanc (sans substrat) nous permettent de déterminer la limite de métastabilité de la solution sursaturée (temps de stabilité de la solution avant précipitation spontanée) et de vérifier que la technique est opérationnelle. Il est à noter que les valeurs reportées dans le Tableau V.3 (temps d'induction et vitesse initiale de croissance cristalline) représentent la moyenne de 3 essais (τ ne présente pas forcément la valeur présentée sur la Figure V.5). Globalement, l'erreur relative sur les mesures de τ est estimée à environ 30%, celle concernant les mesures de R_c est de l'ordre de 15%.

Echantillons (semences)	$\sigma = 1,40$		$\sigma = 1,87$	
	τ (min)	Rc (mol.min ⁻¹ .m ⁻²)	τ (min)	Rc (mol.min ⁻¹ .m ⁻²)
HAP	3	2,40E-07	1	3,29E-07
CNFP	119	1,35E-08	18	2,27E-08
CNFF	68	2,62E-08	69	9,72E-08
CNTP	80	1,91E-08	43	8,21E-08
CNTF	66	3,35E-08	34	9,40E-08
DWNT	132	6,83E-09	58	1,10E-08

Tableau V.3 : Vitesse de croissance (Rc) et temps d'induction (τ) déterminés, pour deux sursaturations relatives de la solution de travail, à partir des enregistrements de volume d'ajout des titrants en fonction du temps pour les différentes semences testées.

À partir des temps d'induction reportés dans le Tableau V.3, on remarque que quelle que soit la sursaturation de la solution le temps d'induction est très faible (de l'ordre de quelques minutes) en présence de semences d'hydroxyapatite comparé à celui déterminé en présence de semences à base de nanotubes de carbone (de l'ordre de quelques dizaines de minutes). Tel qu'attendu le temps d'induction est plus élevé lorsque la sursaturation de la solution de travail est plus faible excepté pour le cas des semences CNFF pour lesquelles la sursaturation de la solution ne semble pas être un paramètre déterminant sur le temps d'induction qui reste égal à (68 ± 1) min quelle que la soit sursaturation de la solution ; ceci pourrait s'expliquer par une contamination du réacteur par des impuretés ou par la présence de poussières qui

favoriseraient l'ajout des solutions dans le cas de la plus faible sursaturation testée. Par contre le temps d'induction le plus élevé est enregistré dans le cas des semences DWNT et CNFP, il varie de 132 à 58 min et de 120 à 18 min lorsqu'on augmente la sursaturation de la solution de σ_1 à σ_2 respectivement. Un autre point important c'est que le traitement des nanotubes par HNO_3 dans le cas de CNTF et CNFF a un effet remarquable sur le temps d'induction ; ce résultat peut s'expliquer par le changement du caractère hydrophobe au caractère hydrophile favorisant ainsi les interactions entre la semence avec la solution aqueuse sursaturée.

La comparaison des vitesses de croissance déterminées pour les différentes semences testées, nous montre que l'OCP croît plus rapidement sur la semence d'hydroxyapatite que sur les semences à base de nanotubes de carbone. De plus, nous pouvons remarquer que le traitement acide pour générer des fonctions hydrophiles à la surface des nanotubes de carbone (CNTF et CNFF) favorise la croissance de l'OCP. Un autre point qui peut avoir un effet sur la vitesse de croissance cristalline de l'OCP pourrait être le nombre de feuillets de graphène dans le cas de nanotubes multi-feuillet et bi-parois et/ou leur disposition par rapport à l'axe de croissance de la fibre.

Quelle que soit la sursaturation de la solution, la vitesse R_c décroît dans l'ordre suivant : HAP, CNTF, CNFF, CNTP, CNFP et DWNT. Par ailleurs, on peut remarquer que plus le temps d'induction est petit plus la vitesse initiale de croissance est élevée ce qui indique que pour un type de semences/matériau donné si la germination est rapide, la vitesse initiale de croissance l'est également.

V-4-2-4-2- Etude de la croissance de l'OCP à la surface de composites CNTs/HAP

Après étude de la croissance de l'OCP sur les semences (poudres), dans cette section nous présentons l'étude de la capacité de croissance cristalline de l'OCP à la surface des matériaux composites CNTs/HAP. Pour réaliser cette étude nous avons besoin de préparer des pastilles à base d'hydroxyapatite stœchiométrique et de nanostructures de carbone. Pour commencer les tests, on place la pastille dans un porte échantillon en téflon percé d'un orifice laissant émerger une surface déterminée de la pastille qui sera au contact de la solution de travail. Le tout (support en téflon + pastille) est ensuite plongé au milieu du réacteur contenant 100 ml de solution sursaturée à 37 °C. De la même manière on fait le test trois fois et les résultats présentés dans le Tableau V.4 représentent la moyenne. Globalement, l'erreur relative sur les mesures de τ est estimée à environ 30%, celle concernant les mesures de R_c est de l'ordre de 15%. Nous avons préalablement vérifié que le support en téflon ne favorise pas la germination et la croissance de l'OCP.

L'enregistrement du volume d'ajout des titrants pour les différents matériaux testés en fonction du temps est traité afin de déterminer dans chaque cas les paramètres cinétiques : le temps d'induction et la vitesse initiale de croissance cristalline. La Figure V.6 regroupe les courbes du volume d'ajout des titrants pour chaque échantillon testé en fonction du temps et de la sursaturation de la solution.

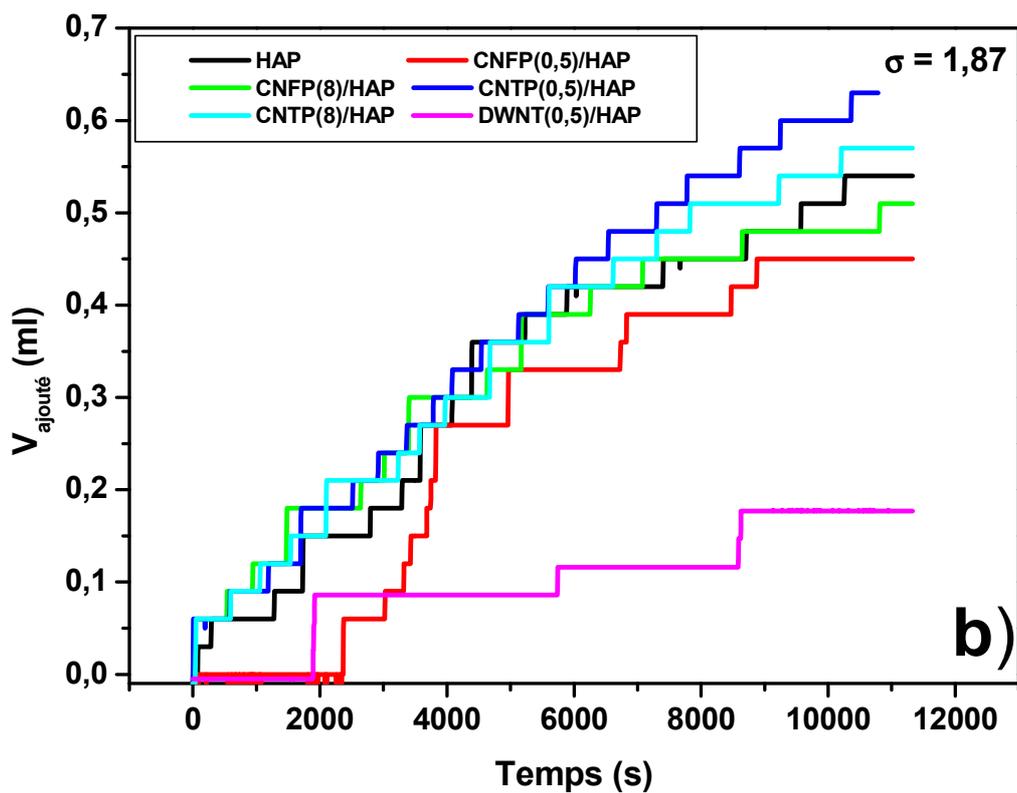
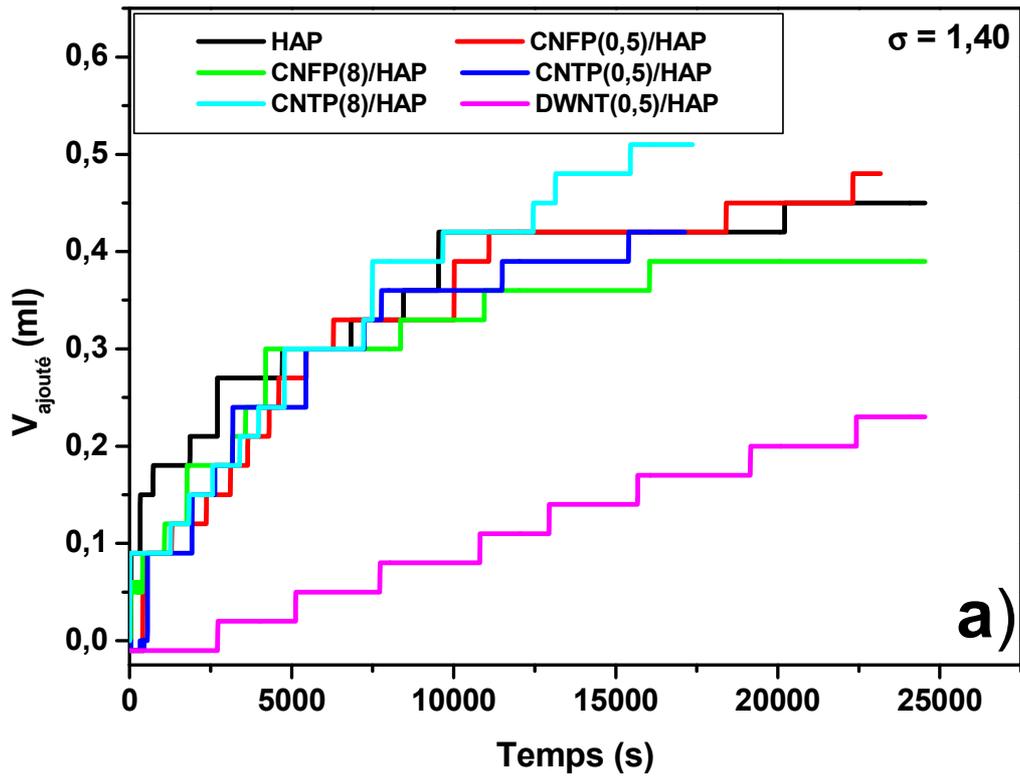


Figure V.6 : Courbes d'ajout des titrants en fonction du temps pour tous les types de pastilles testées, a) $\sigma = 1,40$ et b) $\sigma = 1,87$.

Dans le cas des pastilles, la vitesse initiale de croissance est calculée par la relation suivante :

$$R_c = \frac{\Delta V \times C}{\Delta t \times A} \quad (\text{éq. V.3})$$

où C représente le nombre de moles d'OCP précipitées par litre de chaque solution titrante en mol.l⁻¹

$\Delta V/\Delta t$ est la pente de la droite

A : l'aire de la surface (cercle) de la pastille qui est en contact avec la solution ($\pi \times r^2$) en m². Dans notre cas A = 6,36 10⁻⁵ m²

Les paramètres cinétiques (temps d'induction et vitesse initiale de croissance) déterminés à partir des courbes $V_{\text{ajout}} = f(t)$ sont reportés dans le Tableau V.4.

Composites (pastilles)	$\sigma = 1,40$		$\sigma = 1,87$	
	τ (min)	Rc (mol.min ⁻¹ .m ⁻²)	τ (min)	Rc (mol.min ⁻¹ .m ⁻²)
HAP	9	1,3E-04	33	5,4E-04
CNFP(0,5)/HAP	17	1,5E-04	17	2,8E-04
CNFP(8)/HAP	18	5,4E-04	16	4,3E-04
CNTP(0,5)/HAP	17	2,7E-04	17	4,6E-04
CNTP(8)/HAP	19	1,8E-04	33	3,4E-04
DWNT(0,5)/HAP	32	3E-04	26	4,3E-04

Tableau V.4 : La vitesse initiale de croissance (Rc) et le temps d'induction (τ) (déterminés à partir des enregistrements de volume d'ajout des titrants en fonction du temps) en fonction de la sursaturation relative pour les différentes pastilles de composites testées.

À partir du Tableau V.4 qui reporte le temps d'induction de différentes pastilles testées, on peut remarquer que :

- ✓ pour la même sursaturation de la solution, le temps d'induction dans le cas de la pastille HAP est plus élevé qu'avec la semence d'HAP, c'est-à-dire que la formation de germes stables d'OCP nécessite un temps plus long ; ce résultat peut s'expliquer par la surface spécifique beaucoup plus faible dans le cas de la pastille d'HAP par rapport à celle de la poudre d'HAP.
- ✓ dans le cas des matériaux composites, quelle que soit la charge en carbone et quelle que soit la sursaturation, le temps d'induction est plus faible en comparaison avec les semences à base de nanostructures carbonées ; ce résultat peut s'expliquer par la présence de l'HAP au sein du composite qui a elle seule favorise plus la germination d'OCP que les nanostructures carbonées (cf Tableau V.3 : temps d'induction pour les différents types de semences testées).
- ✓ Dans le cas des composites HAP-DWNT, les temps d'induction sont quasiment doublés par rapport à ceux des composites avec CNT et ce pour un même taux de chargement (0,5%). Nous avons également remarqué le doublement du temps d'induction pour les semences de DWNT. Ces résultats semblent montrer que le type de nanotubes (bi-paroi ou multi-feuillet) soit déterminant du point de vue des capacités de germination d'OCP.

En ce qui concerne la vitesse initiale de croissance (Tableau V.4) on remarque que :

- ✓ comme pour les tests avec semences, la vitesse de croissance augmente avec la sursaturation de la solution,

- ✓ pour les CNFP, le taux de chargement en CNFs-H semble être un facteur déterminant sur la vitesse initiale de croissance puisque R_c augmente lorsqu'on augmente le taux de fibres CNFs et ce quelle que soit la sursaturation,
- ✓ Pour les composites CNTP-HAP, au contraire R_c diminue avec l'augmentation du taux de chargement en CNTP, et ce quelle que soit la sursaturation,
- ✓ Contrairement aux différences significatives observées pour les temps d'induction des composites avec DWNTs et CNTs, nous ne relevons pas de différence notable pour la vitesse initiale de croissance de ces deux types de composites avec un même taux de chargement en nanostructures carbonées (0,5%). Ces résultats confirment que le type de nanotubes (bi-paroi ou multi-feuillet) est déterminant sur la vitesse de germination de l'OCP (temps d'induction). Une fois les germes d'OCP formés, ils vont pouvoir pousser à des vitesses sensiblement identiques que le composite contienne des DWNTs ou des CNTs.

Remarque : Il est à noter que dans le cas des pastilles, on suppose que la surface de la pastille exposée est la surface géométrique de la surface de la pastille au contact de la solution alors que dans le cas des semences/poudres, la prise en compte de la surface spécifique de la poudre dans l'équation de R_c permet d'apprécier plus précisément la surface de poudre exposée à la solution.

V-4-2-4-3- Caractérisation par MEB

La caractérisation physico-chimique des échantillons après test de cristallisation a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour les observations au

MEB, les échantillons ont été préalablement métallisés à l'argent afin de les rendre plus conducteurs et ainsi pouvoir plus clairement localiser les germes et cristaux d'OCP à la surface des composites ou des semences. Pour chaque échantillon visualisé par MEB, nous avons présenté trois clichés à des grossissements différents des échantillons testés à la sursaturation la plus élevée (σ_2).

La Figure V.7 regroupe l'ensemble des clichés des différentes semences testées. Tout d'abord, nous avons observé la semence d'HAP après test (clichés d-f) ; les observations nous montre que la cristallisation de l'OCP a bien eu lieu à la surface de la semence d'HAP : sur les clichés, on peut voir une quantité très importante de plaquettes d'OCP bien cristallisées et enchevêtrées les unes aux autres pour former ce qu'on appelle une morphologie en roses de sable bien différente de celle de la semence d'HAP avant le test de C4 à 37 °C (clichés a-c). Dans le cas des semences de nanofibres de carbone, on aperçoit quelques germes de phosphate octocalcique très dispersés à la surface de groupe de fibres (clichés g-i et j-l). Nous pouvons remarquer le début de formation de plaquettes de l'OCP dans le cas de DWNTs en particulier sur le cliché (n). Ces observations sont en accord avec les paramètres cinétiques déterminés (Figure V.5.b) avec un temps d'induction très court (germination rapide) et une vitesse initiale de croissance très rapide dans le cas de la semence d'HAP par rapport aux semences des structures carbonées testées. Les cristaux d'OCP sont peu ou pas visibles sur les semences carbonées. En accord avec les résultats cinétiques, ceci est probablement dû à la présence de sites moins favorables pour la germination et croissance d'OCP à la surface des semences carbonées.

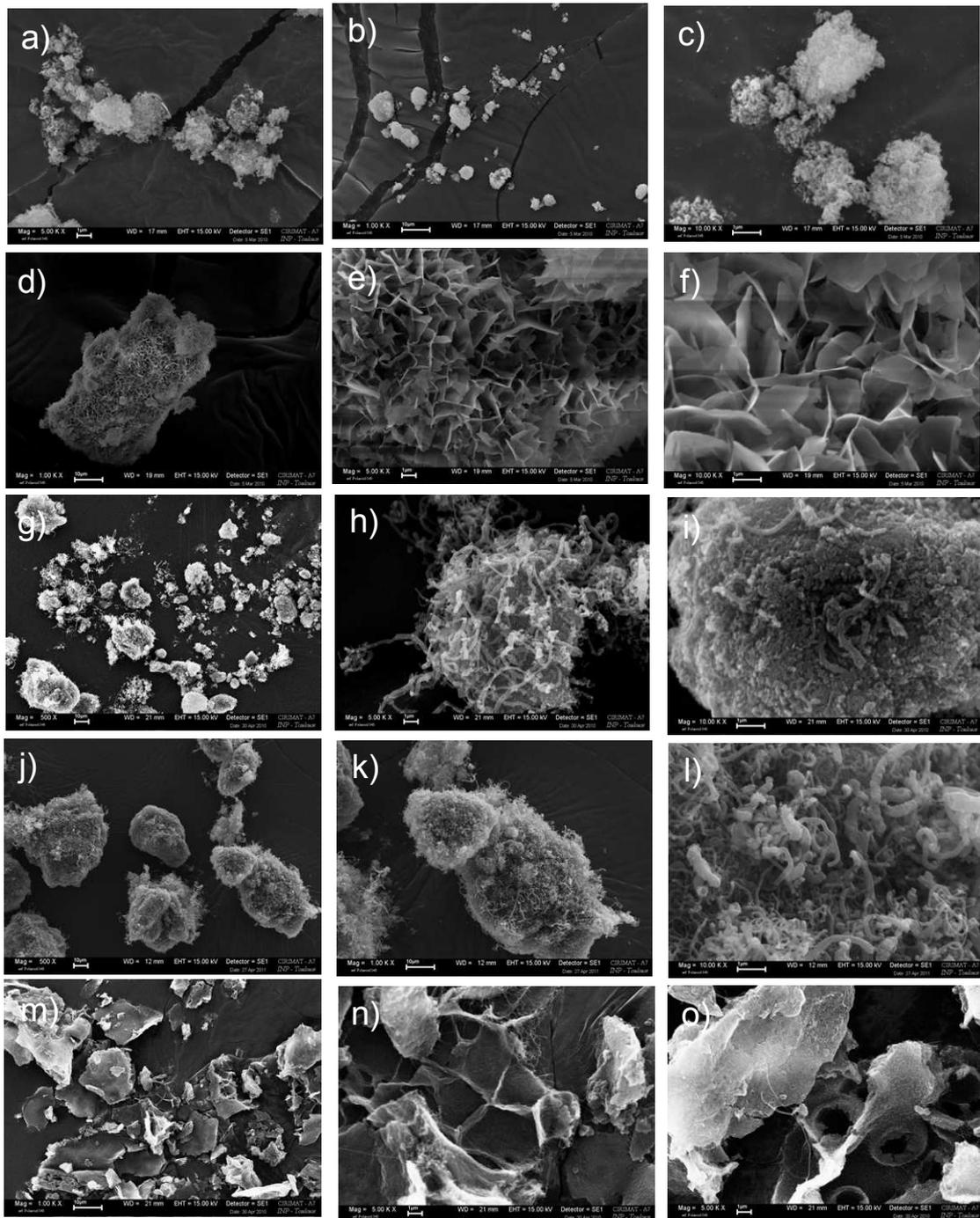


Figure V.7 : Micrographies MEB des différentes semences à 37°C, avant le test C4 a-c) hydroxyapatite, et après le test C4 d-f) hydroxyapatite, g-i) CNFP, j-l) CNFF et m-o) DWNT.

La Figure V.8 regroupe l'ensemble des clichés MEB des pastilles d'HAP (clichés a-c) et des différents composites testés. Des plaquettes d'OCP enchevêtrées sous forme

de roses de sable se trouvent à la surface de la pastille d'HAP. Dans le cas des nanofibres de carbone (clichés d-f et g-i), on voit les plaquettes d'OCP plus dispersées et mal cristallisées. Dans le cas de CNTP(0,5), les plaquettes d'OCP sont très dispersés à la surface de composite (clichés j-l). En revanche, dans le cas des composites avec un plus fort taux de chargement en nanotubes de carbone, HAP/CNTP(8), l'OCP qui a poussé présente une morphologie caractéristique du phosphate octocalcique (roses de sable) (clichés m-o). Comme nous l'avons signalé dans le cas des semences de DWNTs, les pastilles d'HAP renforcées par 0,5% de DWNTs sont peu favorables à la cristallisation de l'OCP (clichés p-r). Ces observations sont cohérentes avec les paramètres cinétiques déterminés pour ces composites HAP/DWNTs (voir Tableau V.3). En effet, nous avons montré que les composites HAP/DWNTs présentent la plus faible capacité de germination d'OCP parmi les différents composites testés (voir Tableau V.3).

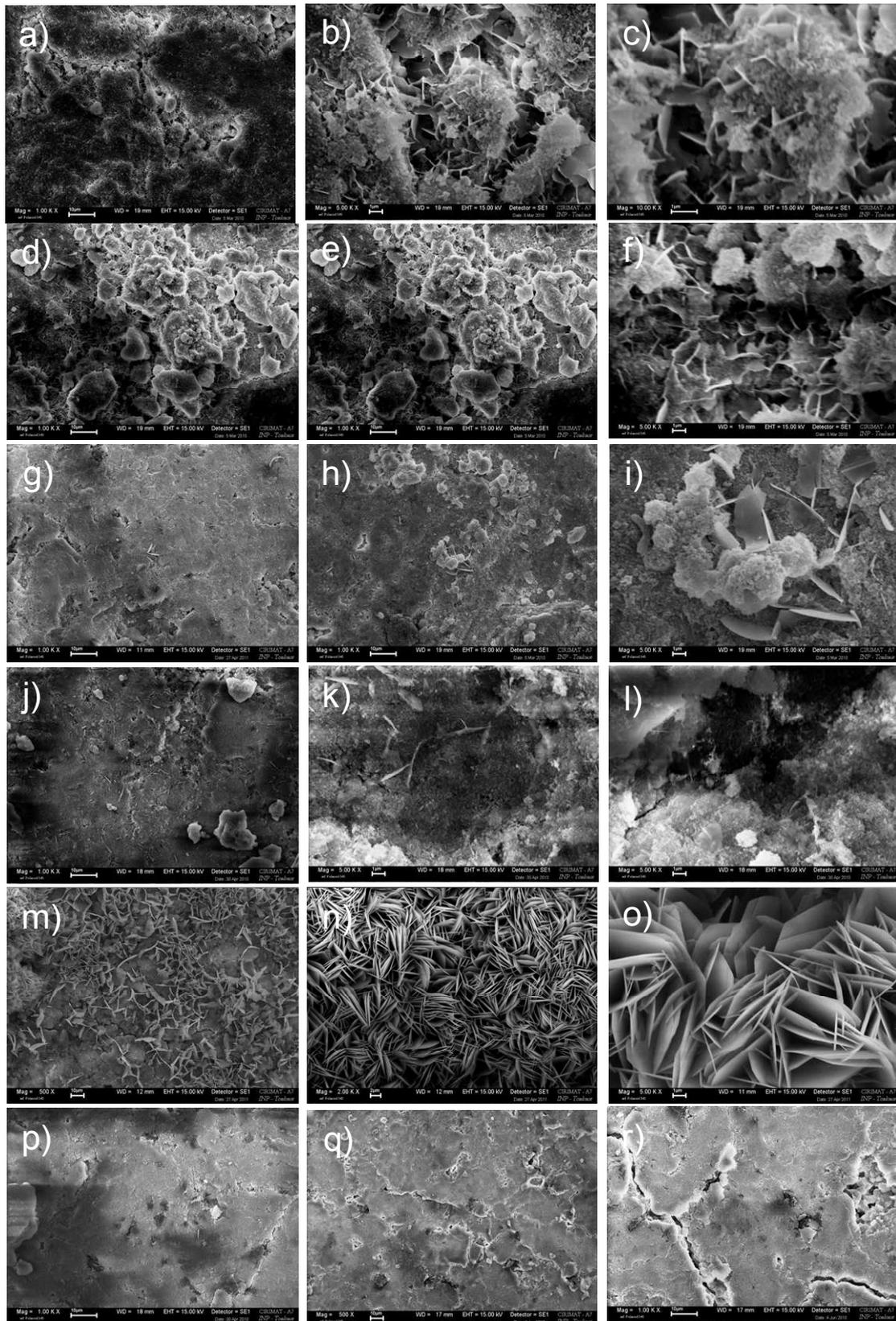


Figure V.8 : Micrographies MEB des différents composites après le test C4 à 37°C,

a-c) pastille HAP, d-f) CNFP(0,5)/HAP, g-i) CNFP(8)/HAP, j-l) CNTP(0,5)/HAP, m-o) CNTP(8)/HAP et p-r) DWNT (0,5)/HAP.

V-4-3- Discussion et conclusion

L'objectif de ce travail était l'étude de la capacité de cristallisation du phosphate octocalcique par la méthode de croissance cristalline à composition constante d'une part, à la surface des matériaux purs et pulvérulents et d'autre part, à la surface des matériaux composites massifs (nanostructures carbonées/HAP) sous forme de pastilles. Cette étude a permis de montrer qu'il est possible de faire germer et croître de l'OCP à la surface de ces matériaux. Dans le cas des matériaux sous forme de poudre, nous avons mis en évidence que la modification chimique des nanotubes ou fibres carbonés (rendues plus hydrophiles) a une influence significative et positive sur les capacités de cristallisation de l'OCP à la surface de ces particules. En effet, le traitement à l'acide nitrique pour générer des groupements oxygénés à leur surface favorise leur dispersion au sein de la solution ce qui augmente la surface de contact avec les parois des nanotubes, qui peuvent être considérées comme des sites actifs pour la germination de cristaux de phosphate octocalcique. Nous avons également montré que le type de nanotubes (bi-paroi ou multi-feuillet) est déterminant sur la vitesse de germination de l'OCP (temps d'induction); les DWNTs sont très significativement moins favorables à la germination d'OCP (temps d'induction doublé) que les CNTs.

L'effet des divers types de nanostructures de carbone utilisées est moins significatives dans le cas des composites testés sous forme de pastilles probablement en raison de la faible surface exposée par rapport aux matériaux sous forme de semences (poudres). La mise en forme de ces pastilles devient très délicate en particulier pour

les forts taux de chargement. Une consolidation des pastilles à haute température pourrait améliorer la tenue mécanique de ces pastilles composites.

Enfin les résultats nouveaux et prometteurs obtenus dans le cadre de cette étude préliminaire devront être complétés avant d'envisager des applications potentielles pour ces composites HAP/nanostructures carbonées dans le domaine des matériaux pour la santé. L'HAP est déjà bien connue pour ses propriétés biologiques notamment pour des applications en tant que substituts osseux, son association avec des nanotubes de carbone qu'il est possible de fonctionnaliser par modification chimique pourrait permettre d'une part un renforcement mécanique et d'autre part d'ajouter une fonction thérapeutique ou diagnostique à ces biomatériaux à base d'hydroxyapatite.

Comme perspectives à cette étude cinétique nous recommandons de compléter la caractérisation physico-chimique des matériaux après test par spectroscopie infrarouge (en mode réflexion par ATR : Attenuated Total Reflectance) ainsi que par spectroscopie aux rayons X (XPS). Les faibles quantités déposées et parfois inégalement réparties à la surface des supports (semences et composites) ne nous permettent pas de réaliser une analyse par diffraction aux rayons X.

V-5- Références bibliographiques

[1] C. Combes, C. Rey, Bioceramics, dans *Ceramics Materials – Processes, Properties and Applications*, ed. Ph. Boch and J.C. Nièpce, ISTE, London, **2007**, p.493-521.

[2] S. K. Smart, A. I. Cassady, G. Q. Lu, D. J. Martin, *Carbon* 44 (**2006**) 1034.

[3] A. White, S. M. Best, I. A. Kinloch, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 4 (**2007**) 1.

[4] A. Li, K. Sun, W. Dong, D. Zhao, *Mater. Lett.* 61 (**2007**) 1839.

[5] Y. Xiao, T. Gong, S. Zhou, *Biomaterials* 31 (**2010**) 5182.

[6] M. B. Tomson, G. H. Nancollas, *Science* 200 (**1978**) 1059.

[7] J. C Heughebaert, S J Zawacki, G. H Nancollas, *J. Colloid Interface Sci.* 135 (1) (**1990**) 20.

[8] C. Combes, Thèse, I.N.P Toulouse

Conclusion générale et Perspectives

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail, nous nous sommes attachés à trouver une voie de valorisation de l'hydroxyapatite dans les domaines de la catalyse, des nanotechnologies et du biomédical. En effet, sa structure, sa biocompatibilité, ses propriétés d'échange ionique, son affinité d'adsorption, et sa facilité pour établir des liaisons avec les molécules organiques de tailles différentes, confèrent à ce matériau des avantages certains pour une utilisation dans ces différents domaines.

Dans le domaine de la catalyse, l'hydroxyapatite peut être utilisées comme support de catalyseurs. Nous avons démontré qu'il est possible de préparer par une méthode simple d'imprégnation en voie liquide des catalyseurs à base de fer, de nickel ou de cobalt. Ces catalyseurs se sont avérés actifs pour la synthèse de nanotubes de carbone (Fe/HAP et Co/HAP) et de nanofibres de carbone (Ni/HAP) à partir d'éthylène dans un réacteur à lit fluidisé. En particulier, les catalyseurs à base de nickel montrent une activité élevée ($122 \text{ g}_{\text{CNF}}/\text{g}_{\text{Ni}}/\text{h}$) à des températures remarquablement basses pour cette réaction (450°C). Pour comparaison, les meilleurs résultats reportés dans la littérature pour des catalyseurs Ni/zéolite montrent une activité à 550°C de $60 \text{ g}_{\text{CNF}}/\text{g}_{\text{Ni}}/\text{h}$. Des études mériteraient d'être menées pour d'une part améliorer la sélectivité de ces catalyseurs (deux distributions de diamètres de CNF), et d'autre part pour encore diminuer la température de synthèse. En effet des dépôts à des températures $< 400^\circ\text{C}$ pourraient ouvrir de nouvelles utilisations des CNFs utilisant des substrats thermosensibles. Les catalyseurs à base de fer et de cobalt, quoique très sélectifs pour la synthèse de nanotubes de carbone, montrent des activités plus modestes qui restent inférieures à $30 \text{ g}_{\text{CNT}}/\text{g}_{\text{métal}}/\text{h}$. La préparation de systèmes bimétalliques FeCo, NiCo, FeNi n'a pas

permis d'améliorer de façon significative les résultats obtenus, que ce soit en terme d'activité ou de sélectivité.

La catalyse constitue également une application possible des nanotubes de carbone, actuel fer de lance des nanotechnologies. Pour préparer des catalyseurs sur nanotubes de carbone il est nécessaire de fonctionnaliser leur surface de façon à créer des sites d'ancrage pour la phase active. Une méthode de choix pour une fonctionnalisation simple est un traitement oxydant à l'acide nitrique qui introduit des fonctions de types carboxyliques pouvant servir au greffage du catalyseur. Nous avons étudiés cette réaction expérimentalement et théoriquement de façon d'une part à pouvoir moduler la quantité de groupe introduit et d'autre part d'en connaître le mécanisme. Notre étude nous a permis de proposer le premier mécanisme reporté à ce jour pour cette réaction : il implique la formation initiale de groupe carbonyle qui sont ensuite transformés en groupes phénols puis finalement en -COOH. Cet enchaînement réactionnel implique la réaction d'ions H_3O^+ , NO_3^- et NO_2^+ sur un atome de carbone du nanotube de carbone présent sur une lacune.

Les nanotubes ou nanofibres de carbone fonctionnalisés ont ensuite été utilisés comme support de catalyseur au ruthénium. Des catalyseurs 2%Ru/nanocarbone très dispersés, présentant des tailles de particules de l'ordre de 3,5 nm ont pu être préparés à partir du précurseur $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. Des études TPD nous ont permis de proposer un ancrage du métal à partir des groupes carboxyliques introduits lors du traitement acide. L'utilisation de chlorure de ruthénium (III) ne nous a pas permis d'obtenir des chargements en métal supérieur à 0,2% en poids. Pour ces derniers, la taille des particules métalliques, vraisemblablement < 1 nm, n'a pu être évaluée. Les catalyseurs préparés se sont tous montrés actifs et sélectifs pour l'hydrogénation

sélective du p-chlorobenzène en p-chloroaniline. Si, pour des raisons de facilité de caractérisation, notre étude s'est concentrée sur les catalyseurs les plus chargés (2% Ru), des études complémentaires, en particulier par EXAFS pourraient être initiées pour caractériser les catalyseurs peu chargés (0,2% Ru). En effet, c'est ces catalyseurs qui nous ont permis d'atteindre les activités les plus élevées (44mol/g_{Ru}/h pour un catalyseur 0,2%Ru/CNT).

Les matériaux composites nanotubes de carbone-HAP ont également été utilisés pour une application pouvant toucher le biomédical. Parmi les phosphates de calcium, les apatites jouent un rôle primordial dans les processus biologiques puisqu'elles constituent la partie minérale des tissus calcifiés des vertébrés. Ainsi, les propriétés mécaniques remarquables des nanotubes de carbone pourraient renforcer celles de l'HAP utilisée comme substance de remplissage pour remplacer des os ou comme enduit pour favoriser la croissance à l'intérieur des implants prothétiques. Dans ce cadre, nous avons entrepris une étude préliminaire sur la croissance de cristaux de phosphate octocalcique sur des matériaux composites nanotubes de carbone-HAP obtenus par mélange. Des premiers résultats très encourageants ont été obtenus pour la vitesse de cristallisation sur des poudres de matériaux composites nanotubes de carbone fonctionnalisés-HAP et pour la morphologie des cristaux du phosphate octocalcique sur des pastilles de matériaux composites nanotubes de carbone purifiés-HAP. Ces études mériteraient d'être poursuivies en particulier au niveau de la caractérisation physico-chimique des matériaux produits.

L'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce travail fait apparaître de nouvelles perspectives de valorisation de l'hydroxyapatite, que ce soit dans le domaine de la catalyse hétérogène où ils peuvent servir comme support de

catayseurs pour la synthèse de nanostructures carbonées, où dans le domaine des matériaux composites, où ils peuvent être associés aux mêmes nanostructures carbonées.

VI) Partie expérimentale

VI-1- Réactifs

VI-1-1 Gaz

Les gaz employés sont commercialisés par Air Liquide. Ils ont été utilisés sans aucune purification préalable. Leur composition chimique est la suivante :

Hydrogène Alphagaz 2 : 99,9999% H₂, contenant au maximum 0,5 ppm de H₂O, 0,1 ppm de O₂, 0,1 ppm de CO, 0,1 ppm de CO₂, 0,1 ppm d'hydrocarbures et 0,1 ppm de N₂.

Azote Alphagaz 1 : 99,9999 N₂, contenant au maximum 3 ppm de H₂O, 2 ppm de O₂ et 0,5 ppm d'hydrocarbures.

Ethylène N35 : 99,95% C₂H₄, contenant au maximum 5 ppm de H₂O, 10 ppm de O₂, 5 ppm de CO₂, 40 ppm de N₂, 430 ppm d'hydrocarbures et 10 ppm de H₂.

VI-1-2- Sels et précurseurs

Nitrate de calcium (Ca(NO₃)₂, 4H₂O) fourni par Accros Organics.

Phosphate d'ammonium (NH₄)₂ HPO₄ et H₆NO₄P fournis par Accros Organics

Nitrate de fer nonahydrate (Fe(NO₃)₃, 9H₂O) fourni par Accros Organics.

Nitrate de cobalt hexahydrate (Co(NO₃)₂, 6H₂O) fourni par Accros Organics.

Nitrate de nickel hexahydrate (Ni(NO₃)₂, 6H₂O) pur à 98% fourni par Accros Organics.

Chlorure de ruthénium(III) (RuCl₃) fourni par Accros Organics.

Triruthenium dodecacarbonyl [Ru₃ (CO)₁₂] fourni par Accros Organics.

VI-1-3- Divers

Eau permutée, ethanol absolu, acétone, hexane, isopropanol

Hydroxyde d'ammonium ou solution aqueuse d'ammoniaque (NH_3 , H_2O à 25% massique) fournie par Accros Organics.

Acide chlorhydrique (37%) fourni par Accros Organics.

Acide nitrique (68% et 69%) fourni par Accros Organics.

VI-2- Préparation des systèmes catalytiques

*** Synthèse de HAP**

L'Hydroxyapatite calcique, utilisée comme support, a été préparée à partir d'une solution A de 100ml de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1 M) et une solution B de 100ml de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0,06M). Cette dernière est ajoutée goutte à goutte à la solution A tout en ajustant le pH à 9 par l'ajout de l'ammoniaque, le mélange est maintenu sous agitation pendant 1h puis chauffé à reflux à 80 °C pendant une nuit. Le précipité obtenu est filtré puis lavé à chaud, Le solide obtenu est séché à l'étuve à 110°C pendant une nuit avant d'être calciné à 550 °C.

*** Catalyseurs supportés sur HAP**

Pour la préparation des catalyseurs imprégnés, nous avons utilisé du nitrate de fer nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), du nitrate de cobalt hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et du nitrate de nickel hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) purs à 98% et l'hydroxyapatite comme support.

*** Catalyseurs supportés sur nanotubes et nanofibres de carbones**

Pour la préparation des catalyseurs imprégnés sur les nanostructures de carbone, nous avons utilisés deux précurseurs : le chlorure de ruthénium(III) (RuCl_3) et le

triruthenium dodecacarbonyl [Ru₃(CO)₁₂] et les nanotubes et nanofibres comme support. Les solvants utilisés sont l'acétone, l'hexane et l'isopropanol.

VI-2-1- imprégnation liquide

*** Catalyseurs supportés sur HAP**

L'imprégnation de l'Hydroxyapatite avec le métal (fer, cobalt ou nickel) est effectuée à température ambiante en introduisant le support dans une solution de nitrate de fer, de cobalt ou de nickel. Le mélange est chauffé jusqu'à évaporation totale. Le solide obtenu est séché à l'étuve à 110 °C puis calciné à 550 °C pendant une nuit. Des échantillons avec différentes teneurs en métal (1,25 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10% en poids) ont été ainsi préparés. Ils sont désignés par M(x)/HAP où x indique le pourcentage en poids du métal.

*** Catalyseurs supportés sur nanostructures carbonées**

Dans un becher de 250 ml, une masse appropriée de sel de la phase active est mise à dissoudre dans un solvant adapté (acétone, hexane ou isopropanol selon les cas). Après obtention d'une solution (dissolution complète), le support est ajouté (nanotubes ou nanofibres de carbone). La mise en contact, durant laquelle la solution pénètre et imprègne le support, est assurée par agitation de l'ensemble durant (12h) à température ambiante. Après filtration la poudre résultante est mise à l'étuve à 110 °C durant au moins 24 heures. Le catalyseur final est obtenu par réduction sous un flux d'argon et d'hydrogène (80/20) à 300 °C durant une heure et demi. Dans le cas de traitement d'activation, le catalyseur est chauffé sous un flux d'argon durant une heure et demi à la température désirée, soit à 700 soit à 900 °C.

VI-3- Synthèse de nanotubes ou nanofibres de carbone

La synthèse des nanotubes de carbone consiste en un dépôt chimique en phase vapeur catalytique en lit fluidisé (FB-CCVD).

Le réacteur (Figure VI.1) est composé d'une colonne de fluidisation en quartz de 2,5 cm de diamètre interne, de 1 m de longueur et dotée en son milieu d'une plaque distributrice (fritté en quartz) sur laquelle on place la quantité souhaitée de poudre catalytique. La colonne est portée à la température désirée, et contrôlée par un thermocouple à l'aide d'un four extérieur qui peut coulisser verticalement le long de la colonne de fluidisation. Le mélange gazeux réactif, contenant de l'azote, de l'hydrogène et la source de carbone, est envoyé dans la colonne de fluidisation par le bas, à l'aide de débitmètres massiques. La partie haute de la colonne de fluidisation est raccordée de façon étanche à un piège destiné à collecter d'éventuelles particules fines entraînées par le débit de gaz, qui en sortie est envoyé à l'évent.

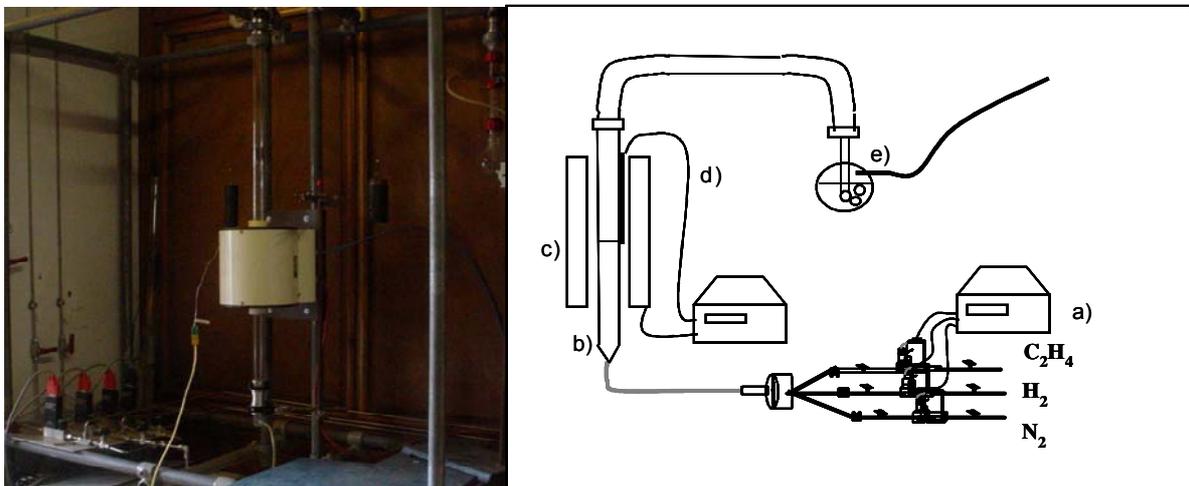


Figure VI.1 : Photo et schéma du réacteur de $\varnothing = 2,5$ cm pour la production de nanotubes de carbone par CVD catalytique en lit fluidisé :

- a) débitmètres massiques et lignes de gaz - b) réacteur en quartz de 2,5 cm de diamètre avec fritté à mi-hauteur - c) four électrique thermo-régulé (PID) - d) thermocouple type K - e) piège à particules et évacuation des gaz.

Le protocole pour la production de nanotubes de carbone par C-CVD en lit fluidisé est le suivant : une masse de catalyseur est introduite dans la colonne de fluidisation qui est alors fermée. Après avoir contrôlé l'étanchéité du réacteur, le four est allumé et la température de la colonne de fluidisation est amenée à la valeur désirée sous atmosphère d'argon et d'hydrogène. Lorsque la température de consigne est atteinte et stable dans le lit, la source de carbone, l'hydrogène et un complément de gaz neutre (l'argon) sont introduits dans le réacteur à un débit connu et contrôlé qui assure au lit un régime de fluidisation satisfaisant. A partir de ce moment, la croissance des nanotubes de carbone multi-parois commence. A la fin de la réaction, le système de chauffage est arrêté, les débits d'hydrogène et de la source de carbone sont arrêtés et le réacteur est refroidi naturellement sous atmosphère d'argon. Une fois le système revenu à température ambiante, le réacteur est démonté et le matériau obtenu est récupéré et stocké pour être caractérisé ou soumis à une étape de purification.

VI-3-1- Purification et fonctionnalisation des nanotubes de carbone

Après la synthèse des nanotubes et nanofibres de carbone, la purification consiste en première étape à éliminer le support HAP par un simple lavage avec HCl (37 %) dilué avec de l'eau (50 % v/v). Pour cela une masse déterminée de CNTs ou CNFs brute est mise en suspension dans un volume (HCl/H₂O) de telle sorte que la quantité de CNTs soit en suspension. Le mélange est alors mis sous agitation à une température ambiante (12h). La deuxième étape consiste en une filtration de la solution obtenue sur un fritté suivie d'un rinçage à l'eau distillée jusqu'à élimination totale de l'acide et obtention d'une solution de pH neutre. Le matériau obtenu est mis

à sécher à l'étuve pendant deux jours à une température de 110 °C afin d'éliminer complètement l'eau.

La fonctionnalisation consiste à générer des groupes à la surface des supports : Pour cela une masse de CNTs ou CNFs déjà purifiée est mise en suspension dans HNO₃ (68 %) puis chauffée sous reflux à une température de 120 °C durant 4h ou à 70 °C durant 2h pour les CNTs et CNFs, respectivement. L'étape suivante consiste à filtrer puis laver jusqu'à un pH voisin de 6. Le matériau obtenu est mis à sécher à l'étuve pendant deux jours à une température de 110 °C afin d'éliminer complètement l'eau.

VI-4- Méthodes de calculs théoriques

VI-4-1- Calculs moléculaires

Tous les calculs moléculaires ont été réalisés en utilisant la série de programmes Gaussian03 [1]. L'optimisation de la géométrie et les calculs des propriétés électroniques résultantes ont été effectués en utilisant le PBE fonctionnel [2,3], dans le formalisme de spin sans restriction. Un double ζ d'un ensemble de base complété par un ensemble de fonctions de polarisation, nommées 6-31G (d,p) a été utilisé pour tous les atomes. Les optimisations de géométrie ont été réalisées dans la phase gazeuse sans contrainte de symétrie. La nature de chaque point fixe a été caractérisée par les calculs de Hessian alors que les énergies libres de Gibbs G° ont été calculées en utilisant les fréquences harmoniques, c'est à dire par une application directe de l'équation de thermodynamique statistique [4]. Dans la suite, et aux fins de comparaison avec les résultats PBC, seules ΔE (0K) sont données, de sorte que les termes endothermiques et exothermiques sont dans une certaine

mesure un abus de langage. Les valeurs de ΔG° (Figure VI.2), ne diffèrent pas sensiblement de ΔE et permettent les mêmes conclusions. Enfin, les voies de réaction ont été tracées dans des états de transition correspondant aux minima en utilisant la méthode des coordonnées intrinsèques de réaction (IRC) [5]. Dans la suite, les réactions (1)-(3) sont considérées comme sans barrières d'énergie. En effet pour la réaction (1) nous avons trouvé une barrière d'énergie faible ($\sim 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$), c'est à dire qu'elle ne subsiste pas après corrections du point zéro de vibration d'énergie. La réactivité des MWCNTs étant toujours supposée se produire sur la surface externe, nous n'avons pris en compte que les chemins réactionnels du même côté par rapport aux groupes fonctionnels précédemment greffés. Les fréquences de vibration données dans le texte n'ont pas été rééchelonnées. Les effets de solvation ont été évalués au moyen de la PCM [6], avec sa mise en œuvre [7] inclus dans les programmes Gaussian09 [8]. Nous n'avons considéré que les énergies calculées en un seul point, pour les structures stables obtenues dans la phase gazeuse. Nous avons choisi d'utiliser le paramétrage standard PCM (Polarisable Continuum Model) proposé en G09, bien que certains auteurs [9] suggèrent d'augmenter le facteur d'échelle électrostatique pour les anions. Nous avons vérifié que cela ne modifie pas significativement le profil de l'énergie, qui sera donné à la section suivante par les calculs en chimie quantique d'une réaction en plusieurs étapes.

57

1 / scf done: -1570.043668 / G°: -1569.679896 / IEF- PCM: -1570.048730

C 5.687622 -1.264331 -0.455877

C 5.019363 0.000000 -0.511755

C 3.591735 -0.000002 -0.527991

C	2.870565	-1.220132	-0.407057
C	3.555292	-2.448366	-0.163191
C	4.986164	-2.443067	-0.273625
C	2.870561	1.220130	-0.407086
C	1.435189	1.179659	-0.374010
C	1.435194	-1.179662	-0.373984
C	3.555287	2.448370	-0.163247
C	2.781401	3.558754	0.244709
C	1.392338	3.468202	0.462078
C	0.681064	2.250053	0.159471
C	0.639850	4.585341	0.954837
C	-0.720105	4.499895	0.987016
C	-1.447504	3.315577	0.586831
C	-0.734118	2.052800	0.340497
C	-1.512135	0.822074	0.108472
C	-2.885809	1.142315	-0.191298
C	-3.563172	2.391615	-0.108817
C	-2.819255	3.475169	0.369491
C	-3.673755	0.000000	-0.407495
C	-5.063365	-0.000002	-0.626486
C	-5.697078	1.284639	-0.682046
C	-4.969733	2.429505	-0.411529
C	-2.885792	-1.142314	-0.191354
C	-3.563147	-2.391621	-0.108916
C	-4.969704	-2.429515	-0.411652
C	-5.697061	-1.284647	-0.682120



Jmol

C	-1.512128	-0.822067	0.108469
C	-0.734114	-2.052793	0.340533
C	-1.447503	-3.315578	0.586813
C	-2.819241	-3.475179	0.369402
C	5.687620	1.264334	-0.455909
C	4.986160	2.443072	-0.273683
C	0.681067	-2.250048	0.159512
C	1.392340	-3.468196	0.462132
C	0.639844	-4.585334	0.954879
C	-0.720112	-4.499896	0.987013
C	2.781405	-3.558745	0.244777
C	0.798213	-0.000007	-0.739214
H	-5.470685	3.402978	-0.395673
H	-3.287501	4.448196	0.550982
H	-1.320537	5.367138	1.280851
H	1.162271	5.502357	1.243660
H	3.281040	4.510461	0.457336
H	-5.470645	-3.402995	-0.395840
H	5.523626	3.392912	-0.184649
H	-3.287489	-4.448211	0.550855
H	-1.320550	-5.367144	1.280820
H	1.162261	-5.502350	1.243715
H	3.281045	-4.510448	0.457421
H	5.523633	-3.392904	-0.184567
H	6.781686	1.282788	-0.499423
H	6.781688	-1.282785	-0.499388

H	-6.770230	-1.350749	-0.888862
H	-6.770249	1.350737	-0.888777

58

2 / scf done: -1645.263825 / G°: -1644.895357 / IEF-PCM: -1645.278119

C	-5.759529	-1.262432	0.053041
C	-5.088274	-0.000003	0.213317
C	-3.687223	-0.000003	0.408968
C	-2.950955	-1.231334	0.343057
C	-3.615253	-2.440736	-0.021145
C	-5.050933	-2.436810	-0.083754
C	-2.950957	1.231330	0.343065
C	-1.539626	1.203732	0.468115
C	-1.539624	-1.203735	0.468109
C	-3.615257	2.440734	-0.021128
C	-2.795707	3.537182	-0.342487
C	-1.391489	3.435528	-0.402082
C	-0.706820	2.208432	-0.024287
C	-0.626567	4.584855	-0.779436
C	0.727575	4.521772	-0.705985
C	1.447666	3.315723	-0.362556
C	0.760680	2.028821	-0.142090
C	1.591629	0.822689	-0.050348
C	2.991352	1.140271	0.032182
C	3.652557	2.394010	-0.017905
C	2.835800	3.491623	-0.272115



Jmol

C	3.803794	0.000002	0.124700
C	5.201757	0.000004	0.219464
C	5.842119	1.286384	0.240529
C	5.087273	2.434990	0.115328
C	2.991354	-1.140268	0.032192
C	3.652559	-2.394007	-0.017883
C	5.087276	-2.434984	0.115353
C	5.842120	-1.286376	0.240543
C	1.591630	-0.822688	-0.050343
C	0.760684	-2.028821	-0.142085
C	1.447672	-3.315723	-0.362545
C	2.835805	-3.491622	-0.272091
C	-5.759531	1.262426	0.053051
C	-5.050937	2.436806	-0.083735
C	-0.706816	-2.208433	-0.024293
C	-1.391483	-3.435528	-0.402096
C	-0.626558	-4.584853	-0.779447
C	0.727583	-4.521772	-0.705981
C	-2.795702	-3.537182	-0.342509
C	-0.994596	-0.000002	1.116171
H	5.575892	3.414623	0.099768
H	3.258510	4.491366	-0.417132
H	1.334401	5.405825	-0.925519
H	-1.145061	5.503022	-1.071293
H	-3.254685	4.498206	-0.600420
H	5.575896	-3.414617	0.099804

H	-5.573372	3.378033	-0.283401
H	3.258517	-4.491365	-0.417101
H	1.334411	-5.405825	-0.925511
H	-1.145049	-5.503019	-1.071313
H	-3.254678	-4.498204	-0.600447
H	-5.573366	-3.378036	-0.283427
H	-6.850805	1.266595	-0.037732
H	-6.850803	-1.266602	-0.037743
H	6.931471	-1.347580	0.330022
H	6.931470	1.347589	0.330006
O	-0.245380	-0.000003	2.092287

62

3 / scf done: -1722.014405 / G^o: -1721.613325 / IEF-PCM: -1722.070237

C	5.811976	1.273532	-0.168802
C	5.131894	0.013806	-0.047957
C	3.735061	0.021095	0.202977
C	3.011934	1.248738	0.229936
C	3.680411	2.476860	-0.046946
C	5.111804	2.461756	-0.182680
C	2.985011	-1.188293	0.144059
C	1.577624	-1.160306	0.361321
C	1.604249	1.239999	0.439637
C	3.621050	-2.406029	-0.236521
C	2.783675	-3.502277	-0.489381
C	1.371463	-3.398538	-0.485877



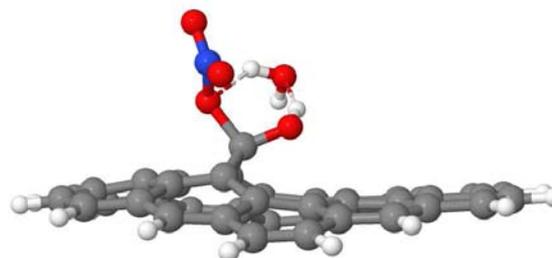
Jmol

C	0.708095	-2.169261	-0.101710
C	0.599466	-4.546334	-0.842555
C	-0.754984	-4.462465	-0.775185
C	-1.454331	-3.235449	-0.474053
C	-0.750999	-1.954804	-0.245567
C	-1.568573	-0.722188	-0.177545
C	-2.976145	-1.018300	-0.184767
C	-3.657344	-2.262839	-0.272027
C	-2.853627	-3.380409	-0.452427
C	-3.776359	0.132140	-0.121799
C	-5.176394	0.149851	-0.106835
C	-5.840755	-1.126263	-0.147288
C	-5.100500	-2.284673	-0.232462
C	-2.945021	1.263245	-0.115971
C	-3.594940	2.526662	-0.129064
C	-5.036174	2.582213	-0.094019
C	-5.808402	1.440855	-0.075759
C	-1.548238	0.936441	-0.120302
C	-0.699813	2.145273	-0.089823
C	-1.367649	3.452225	-0.238225
C	-2.761681	3.631709	-0.229644
C	5.781306	-1.250270	-0.266096
C	5.053140	-2.415690	-0.374474
C	0.759747	2.308087	0.073458
C	1.456763	3.547585	-0.204356
C	0.718762	4.741362	-0.467603

C	-0.638080	4.682354	-0.428681
C	2.871436	3.612428	-0.202949
C	1.065209	0.029299	0.963917
H	-5.600905	-3.256237	-0.287528
H	-3.289454	-4.372447	-0.607513
H	-1.372865	-5.339679	-0.987426
H	1.106410	-5.471427	-1.129263
H	3.224559	-4.468087	-0.758759
H	-5.511014	3.568039	-0.090836
H	5.554750	-3.362322	-0.596772
H	-3.170566	4.643048	-0.316767
H	-1.232716	5.588593	-0.574551
H	1.251367	5.674707	-0.667938
H	3.338173	4.585538	-0.390271
H	5.637389	3.410626	-0.326423
H	6.866119	-1.266204	-0.407202
H	6.896895	1.274308	-0.309711
H	-6.899963	1.509829	-0.054777
H	-6.933872	-1.167800	-0.128726
O	0.168180	0.074264	1.906129
H	-0.153305	-0.859081	2.232087
O	-0.670918	-2.155968	2.854277
H	-1.262859	-2.005929	3.614399
H	-1.206649	-2.630602	2.189015

4 / scf done: -2002.233815 / G^o -2001.822031 / IEF-PCM: -2002.251320

C	0.873311	-4.503210	-1.107317
C	1.606209	-3.329307	-0.698366
C	0.950653	-2.017886	-0.505017
C	-0.534674	-2.121816	-0.468703
C	-1.216588	-3.322550	-0.959273
C	-0.467283	-4.494252	-1.298919
C	-2.615410	-3.414580	-1.031447
C	-3.440936	-2.313471	-0.758727
C	-2.795082	-1.146557	-0.263664
C	-1.404578	-1.151519	0.052348
C	-1.004363	0.025900	0.895177
C	-1.334541	1.227756	0.032540
C	-2.722224	1.307553	-0.285292
C	-3.505114	0.102415	-0.283480
C	-3.296660	2.509587	-0.786593
C	-2.408156	3.562345	-1.051347
C	-1.015685	3.399262	-0.956458
C	-0.407770	2.158773	-0.466249
C	-4.713369	2.559179	-1.019582
C	-5.477228	1.417997	-0.927588
C	-4.869598	0.142709	-0.659393
C	-5.554741	-1.094987	-0.909906
C	-4.857651	-2.279838	-0.989370
C	1.070870	1.971901	-0.480621
C	1.799890	3.249169	-0.637003



Jmol

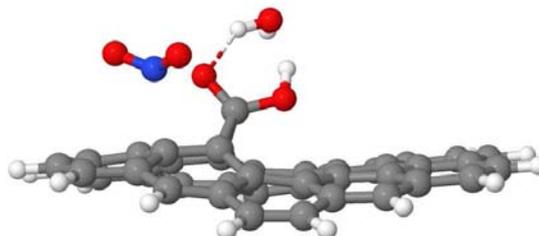
C	1.138549	4.466823	-1.041515
C	-0.196559	4.532578	-1.265643
C	3.182221	3.401349	-0.449200
C	3.968181	2.285735	-0.177280
C	3.279274	1.048605	-0.200413
C	1.879291	0.761944	-0.365124
C	4.053638	-0.114552	-0.085284
C	3.213477	-1.227637	-0.235088
C	1.831998	-0.861569	-0.383315
C	5.442364	-0.156356	0.091965
C	6.110836	1.113986	0.176156
C	5.393929	2.286074	0.038026
C	6.038762	-1.463095	0.134539
C	5.255017	-2.587652	-0.037802
C	3.831839	-2.501067	-0.246807
C	2.979916	-3.562723	-0.536455
O	0.193081	-0.067614	1.529255
O	-2.047505	0.253369	2.032670
N	-2.095709	-0.802155	3.034386
O	-1.700927	-1.910410	2.727058
O	-2.570364	-0.393881	4.081071
O	-0.097710	2.224445	2.920454
H	5.908206	3.251798	0.076168
H	3.625322	4.397545	-0.550585
H	1.773527	5.343853	-1.199668
H	-0.675726	5.448511	-1.623861

H	-2.794561	4.532216	-1.383487
H	5.713731	-3.581733	-0.029436
H	-5.165790	3.510911	-1.315857
H	3.363814	-4.580423	-0.662360
H	1.456607	-5.410781	-1.290195
H	-1.003776	-5.379097	-1.653875
H	-3.057807	-4.361951	-1.357790
H	-5.365479	-3.206047	-1.276842
H	-6.549019	1.451337	-1.149148
H	-6.626582	-1.067408	-1.131719
H	7.118845	-1.561241	0.283864
H	7.194452	1.145902	0.329097
H	0.320469	0.800017	2.021542
H	-0.191245	2.915278	2.238208
H	-1.014384	1.898686	3.044318

66

TS1 / scf done: -2002.189427 / G°: -2001.781496 / IEF-PCM:

C	0.724259	-4.336135	-1.343658
C	1.531783	-3.249622	-0.871874
C	0.955046	-1.911504	-0.595770
C	-0.524323	-1.891104	-0.550338
C	-1.284808	-3.040347	-1.032845
C	-0.622775	-4.228251	-1.468915
C	-2.702684	-3.122833	-1.015957
C	-3.490315	-2.046216	-0.639204



Jmol

C	-2.789545	-0.914595	-0.109192
C	-1.344010	-0.911617	0.094126
C	-0.947897	0.049172	1.185095
C	-1.142381	1.239203	-0.139069
C	-2.524200	1.463309	-0.374252
C	-3.414638	0.364694	-0.272772
C	-3.028405	2.713926	-0.832586
C	-2.068999	3.700182	-1.100729
C	-0.693753	3.451275	-0.974943
C	-0.155491	2.151682	-0.539085
C	-4.442199	2.861443	-1.031339
C	-5.294609	1.785579	-0.894885
C	-4.782947	0.481070	-0.586852
C	-5.550002	-0.729446	-0.739460
C	-4.916312	-1.948836	-0.811509
C	1.308279	1.955579	-0.440922
C	2.092817	3.207456	-0.488683
C	1.498699	4.456710	-0.891714
C	0.181328	4.566265	-1.189152
C	3.463881	3.297441	-0.196168
C	4.190702	2.138998	0.077330
C	3.450141	0.939988	-0.030798
C	2.053195	0.728290	-0.291172
C	4.154733	-0.267265	0.045429
C	3.261298	-1.315224	-0.221020
C	1.916368	-0.845030	-0.395811

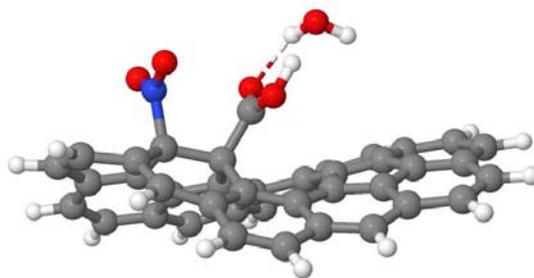
C	5.529626	-0.398661	0.265764
C	6.253518	0.829976	0.454608
C	5.602985	2.047431	0.355137
C	6.047150	-1.741457	0.229098
C	5.209539	-2.803615	-0.057746
C	3.800684	-2.619883	-0.309114
C	2.887069	-3.590210	-0.709174
O	0.341757	-0.066373	1.616643
O	-1.860771	0.371124	2.064933
N	-3.273011	-1.289490	2.104458
O	-2.691326	-2.282521	2.497703
O	-4.328086	-0.790564	2.432465
O	-0.111901	1.387692	3.804637
H	6.168733	2.978045	0.467483
H	3.948417	4.278887	-0.229854
H	2.163541	5.321886	-0.974363
H	-0.252527	5.512442	-1.526449
H	-2.386768	4.697102	-1.424743
H	5.614413	-3.819418	-0.110332
H	-4.829026	3.838666	-1.337742
H	3.198789	-4.620422	-0.910370
H	1.235280	-5.269457	-1.598546
H	-1.229852	-5.061707	-1.833323
H	-3.165332	-4.049147	-1.372016
H	-5.475005	-2.852843	-1.073036
H	-6.365249	1.901016	-1.091896

H	-6.628497	-0.655151	-0.911329
H	7.113174	-1.916536	0.406697
H	7.330231	0.799722	0.650891
H	0.395437	0.487412	2.460074
H	-0.087651	2.323056	3.532542
H	-0.991275	1.071099	3.454789

66

5 / scf done: -2002.274649 / G°: -2001.862185 / IEF-PCM: -2002.294424

C	0.503631	-3.947935	-1.975129
C	1.387317	-2.932286	-1.503337
C	0.826617	-1.683993	-0.935955
C	-0.588068	-1.649434	-0.637016
C	-1.365584	-2.794049	-0.935443
C	-0.831097	-3.880614	-1.698624
C	-2.726513	-2.994716	-0.486481
C	-3.419586	-2.061754	0.209450
C	-2.753888	-0.766199	0.533208
C	-1.192277	-0.495031	0.208391
C	-0.418182	-0.357055	1.557572
C	-1.270046	0.916653	-0.490194
C	-2.636146	1.204728	-0.757610
C	-3.499707	0.256641	-0.227789
C	-3.168242	2.356493	-1.403433
C	-2.225465	3.359605	-1.672671
C	-0.888945	3.210067	-1.262609



Jmol

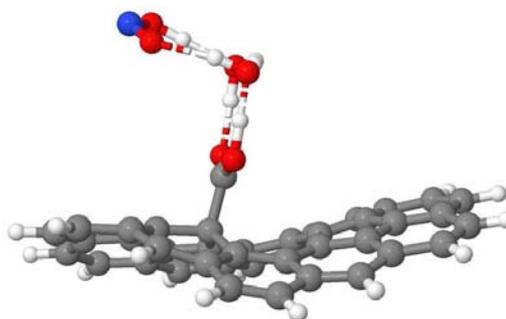
C	-0.342144	1.955728	-0.723346
C	-4.590336	2.404980	-1.580333
C	-5.416345	1.393487	-1.104080
C	-4.880831	0.267802	-0.397136
C	-5.592574	-0.915174	0.066768
C	-4.880903	-2.057874	0.334090
C	1.079442	1.930348	-0.357415
C	1.768342	3.221026	-0.190999
C	1.131240	4.428198	-0.647844
C	-0.086576	4.403743	-1.252485
C	3.093212	3.352014	0.274787
C	3.892508	2.209541	0.464424
C	3.235678	0.995284	0.192389
C	1.870776	0.766363	-0.186175
C	3.993665	-0.166404	0.009046
C	3.143384	-1.160753	-0.505333
C	1.800004	-0.694836	-0.573789
C	5.378824	-0.265034	0.134195
C	6.032621	0.948476	0.559654
C	5.315923	2.131162	0.710975
C	5.935378	-1.537327	-0.268124
C	5.128986	-2.538661	-0.792344
C	3.698244	-2.380563	-0.948334
C	2.767822	-3.245702	-1.536000
O	0.192856	-1.466275	1.951393
O	-0.430156	0.705528	2.188511

N	-3.029356	-0.526730	2.111770
O	-2.704076	-1.466096	2.842398
O	-3.535342	0.535067	2.456870
O	1.348888	-0.301775	3.991389
H	5.851221	3.048507	0.977895
H	3.513439	4.358991	0.371877
H	1.690251	5.364790	-0.557961
H	-0.527682	5.319329	-1.658505
H	-2.538622	4.319224	-2.097939
H	5.587083	-3.478978	-1.116184
H	-5.028902	3.270787	-2.086538
H	3.073178	-4.197360	-1.984480
H	0.930858	-4.818363	-2.482535
H	-1.505573	-4.692081	-1.987728
H	-3.230564	-3.912678	-0.809871
H	-5.395066	-3.006971	0.514157
H	-6.497303	1.458108	-1.265805
H	-6.686707	-0.925986	0.082361
H	7.014652	-1.704991	-0.189504
H	7.115953	0.954887	0.719528
H	0.684432	-1.226153	2.818860
H	2.204694	-0.003668	3.629959
H	0.711826	0.386453	3.665993

70

5' / scf done: -2079.044120 / G^a: -2078.606722 / IEF-PCM: -2079.103852

C	0.700636	-3.718170	-1.857500
C	1.487860	-2.630066	-1.367655
C	0.846545	-1.336923	-1.004525
C	-0.585022	-1.300836	-0.966886
C	-1.310651	-2.529853	-1.219677
C	-0.655715	-3.686072	-1.761643
C	-2.683215	-2.724547	-0.913927
C	-3.522051	-1.671414	-0.522904
C	-2.872336	-0.425375	-0.486181
C	-1.385510	-0.111864	-0.407205
C	-1.134748	-0.051769	1.181690
C	-1.364127	1.374258	-0.951416
C	-2.716753	1.734963	-1.155048
C	-3.605169	0.688595	-0.834655
C	-3.246087	2.959595	-1.612020
C	-2.290984	3.953813	-1.834171
C	-0.938730	3.721154	-1.497879
C	-0.412917	2.427003	-1.031275
C	-4.683740	3.037849	-1.764322
C	-5.531999	1.974992	-1.481425
C	-5.006254	0.719360	-1.020528
C	-5.690561	-0.522568	-0.809372
C	-4.964813	-1.688218	-0.598678
C	0.984968	2.370723	-0.576291
C	1.672556	3.661620	-0.390199
C	1.107597	4.877191	-0.907883



Jmol

C	-0.105849	4.890784	-1.514687
C	2.942488	3.808517	0.207722
C	3.693528	2.678286	0.558812
C	3.061079	1.456886	0.261129
C	1.753856	1.203854	-0.273900
C	3.832520	0.288596	0.281384
C	3.060330	-0.744921	-0.266114
C	1.739942	-0.291138	-0.563437
C	5.181453	0.206659	0.617964
C	5.786576	1.440763	1.047360
C	5.065176	2.627160	1.011228
C	5.788787	-1.092039	0.405230
C	5.067162	-2.132849	-0.154281
C	3.675853	-1.988763	-0.530229
C	2.855097	-2.917973	-1.177378
O	-0.878206	-1.220384	1.688560
O	-1.248813	1.032401	1.765679
N	-4.177753	0.054806	5.309671
O	-3.454410	-0.785119	4.804271
O	-3.630184	1.299925	5.433948
O	-0.707994	-1.272548	4.161388
H	5.558425	3.563891	1.288824
H	3.355549	4.817378	0.310667
H	1.700524	5.792378	-0.822894
H	-0.516540	5.813397	-1.933844
H	-2.578351	4.948831	-2.187889

H	5.558343	-3.093647	-0.334751
H	-5.113100	3.975068	-2.132965
H	3.234440	-3.895248	-1.491688
H	1.217767	-4.612482	-2.215982
H	-1.264143	-4.551657	-2.036868
H	-3.109621	-3.715153	-1.111604
H	-5.479703	-2.652867	-0.561698
H	-6.608935	2.087699	-1.635956
H	-6.779956	-0.568550	-0.896287
H	6.842373	-1.243813	0.659719
H	6.834864	1.455072	1.360592
H	-0.791490	-1.216375	2.786390
H	-0.562464	-0.328788	4.447935
H	-1.625503	-1.425208	4.482580
O	-1.086328	1.346880	4.404500
H	-0.536367	2.109696	4.658764
H	-1.146645	1.350172	3.400738
H	-2.684788	1.317374	5.051212

2

NO+ / scf done: -129.406938 / -129.420769 / IEF-PCM: -129.527380

N	0.000000	0.000000	-0.578683
O	0.000000	0.000000	0.506347

3

NO2+ / scf done: -204.540188 / G^o: -204.549505 / IEF-P CM: -204.654386

N	0.000000	0.000000	0.000000
O	0.000000	0.000000	1.141296
O	0.000000	0.000000	-1.141296

3

NO2- / scf done: -204.919114 / G° -204.934632 / IEF-P CM: -205.025544

N	0.000000	0.000000	0.477343
O	0.000000	1.087820	-0.208838
O	0.000000	-1.087820	-0.208838

4

NO3- / scf done: -280.070687 / G° -280.080758 / IEF-P CM: -280.170452

N	0.000000	0.000000	0.000000
O	0.000000	1.275527	0.000000
O	1.104639	-0.637764	0.000000
O	-1.104639	-0.637764	0.000000

4

H3O+ / scf done: -76.618722 / G° -76.604056 / IEF-PC M: -76.742702

O	0.000027	0.000069	-0.076763
H	0.506788	-0.801154	0.204632
H	0.440330	0.839148	0.204818
H	-0.947332	-0.038543	0.204655

Figure VI.2: Coordonnées cartésiennes et valeurs DFT pour ΔG° (modèle M42).*

DFT-PBE electronic and free energies and cartesian coordinates in gas phase IEF-PCM energies of the corresponding fully optimized compounds in water (they do not significantly differ from gas-phase geometries).

VI-4-2- Calculs PBC

Les calculs en utilisant des conditions périodiques aux limites (CPL, en anglais periodic boundary conditions - PBC) ont été faits en utilisant le logiciel 'Vienna Ab-initio Simulation Package' (VASP), [10,11], qui emploie le formalisme PAW (Projector Augmented Wave – Ondes augmentées) [12,13]. Les effets d'échange-corrélation ont été estimés en utilisant le PBE fonctionnel et appliqués dans les calculs à spin polarisé. Une énergie cinétique de 400 eV a été jugée suffisante pour parvenir à une convergence totale d'énergie avec plusieurs meV, considérant des échantillonnages point-k. Tous les atomes ont été entièrement assouplis afin d'avoir des forces plus petites que 0,02 eV/Å pour des atomes individuels

VI-5- Techniques de caractérisation

VI-5-1- Ionisation Chimique par Plasma couplée à la Spectrométrie de Masse (ICP-MS)

Les analyses par ionisation chimique par plasma couplées à la spectrométrie de masse ont été réalisées par la société « Antellis géochimie et environnement » de Toulouse. Après une étape de dissolution appropriée de l'échantillon, le dosage est effectué sur un appareil Perkin Elmer Elan 6000. Ces analyses nous permettent d'obtenir le pourcentage massique en phase active des catalyseurs.

VI-5-2- Microscopie Electronique à Balayage à effet de Champ (MEB-FEG)

Les analyses MEB-FEG ont été réalisées sur un appareil JEOL JSM 6700 F au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Paul Sabatier

(TEMSCAN) avec l'aide précieuse de M. Vincent Collière. Les échantillons à observer sont préparés en posant quelques milligrammes de catalyseur sur du scotch double face au carbone qui est ensuite placé sur le porte objet.

VI-5-3- Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'appareil utilisé lors de cette étude est un Leo 435 VP disposant de trois détecteurs : un détecteur à électrons secondaires, un détecteur à électrons rétrodiffusés et enfin un détecteur refroidi à l'azote liquide permettant de réaliser l'analyse de l'échantillon en énergie dispersive à rayons X. Les échantillons à observer sont préparés en posant quelques milligrammes de produit sur du scotch double face qui est ensuite placé sur le porte objet. Ces analyses ont été réalisées au CIRIMAT avec l'aide précieuse de Mme Christèle Combes.

VI-5-4- Microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM et analyse STEM).

Les mesures HRTEM, HAADF (High Angular Annular Dark Field), STEM (Scanning TEM) et EFTEM (Energy Filtered TEM) ont été réalisées sur un microscope JEOL JEM-2200FS équipé d'un canon à émission de champ (200 KV), et d'un correcteur d'aberration sphérique. Ces analyses ont été réalisées en Italie à l'institut de technologie de Genoa par Andrea Falqui.

VI-5-6- Microscopie électronique à transmission

Les analyses ont été réalisées sur un appareil JEOL JEM 1011 auprès du Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Paul Sabatier (TEMSCAN). Les clichés ont été obtenus sur un microscope JEOL JEM 1011 caractérisé par une tension accélératrice de 100 kV et une résolution en routine de 4,5 Å. Les

échantillons de nanotubes bruts ou purifiés à observer ont été préparés en trempant une grille TEM en cuivre recouverte par un film de carbone amorphe dans de l'éthanol absolu contenant les nanotubes. Ces solutions ont préalablement été soniquées afin d'obtenir une bonne dispersion des nanotubes.

VI-5-7- Spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer ont été réalisés sur un spectromètre à accélération constante avec une source de 25 mCi de ^{57}Co dans une matrice de rhodium à une température constante de $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'adsorbent est l'échantillon catalytique finement broyé et déposé sur du scotch double face collé dans une pastille en plexiglass. Les spectres obtenus ont été déconvolués à l'aide d'un logiciel pour en extraire les paramètres Mössbauer. Les analyses ont été réalisées au Service de Mesures Magnétiques au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) à Toulouse par M. Jean François Meunier.

VI-5-8- Analyses ESCA

Les analyses ESCA ont été réalisées sur un appareil Escalab MKII de Vacuum Generators. Les échantillons à observer sont obtenus en posant quelques milligrammes de produit sur du scotch double face qui est ensuite placé sur le porteobjet. Les analyses ESCA ont été faites au service ESCA du CIRIMAT de Toulouse par M. Gérard Châtaigner.

VI-5-9- Analyses Thermo-Gravimétriques (ATG)

Pour les nanotubes de carbone, les analyses ont été réalisées sur un thermogravimètre SETARAM 92-16.18. Une quantité connue de matériau à analyser (de l'ordre de 5 à 15 mg) est déposée dans un creuset en platine. Celui-ci est ensuite

posé sur une microbalance sensible au μg installée dans une chambre thermo-régulée et étanche permettant un balayage gazeux. Nos tests ont été conduits sous air avec des rampes thermiques de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{minute}$ allant de 20 à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ suivies par un palier de 30 minutes à cette température. Cette analyse nous permet de suivre la perte de masse de l'échantillon en fonction du temps, ce qui, au final, permet de calculer le taux de conversion de l'éthylène en carbone grâce à l'oxydation complète du carbone de l'échantillon en dioxyde de carbone. De plus, la courbe représentant la dérivée de la perte de masse donne une information sur la sélectivité avec la présence ou non de plusieurs paliers de décomposition sous-entendant plusieurs matériaux carbonés différents, avec des réactivités différentes vis-à-vis de l'oxydation à l'air.

VI-5-10- Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un spectromètre SEIFERT XRD 3000T équipé d'une anticathode en cuivre avec une radiation $K\alpha$ ayant une longueur d'onde de $0,15418\text{ nm}$. Le solide à analyser est déposé en fine couche uniforme sur une plaque de verre qui est placée sur le porte-échantillon. Les positions et les intensités des raies de diffraction sont comparées à celles données par les fiches de référence ICCD. Les mesures ont été réalisées au Service d'analyse structurale par diffraction des rayons X du LCC par Mlle Sonia Ladeira et Mme Laure Vendier.

VI-5-11- Mesures de surfaces spécifiques

La caractérisation des matériaux est basée sur les isothermes d'adsorption N_2 , obtenu avec un appareil Quantachrome NOVA 4200e à la température de $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Les surfaces spécifiques sont ensuite automatiquement calculées en utilisant le

modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) et la distribution de la taille des pores est déterminée en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité non locale (NLDFT) basée sur des données fournies par le fichier du logiciel Quantachrome, dans lequel un modèle de pores cylindriques est employé

VI-5-12- Spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été obtenus sur un spectromètre Una Labram HR800 de Jobin et Yvon avec une longueur d'onde excitatrice de 632,82 nm et sur un appareil Perkin Elmer avec une longueur d'onde excitatrice de 785 nm. Quelques milligrammes de produit ont été posés directement sur le porte-échantillon. Ces analyses ont été réalisées par Mme Corinne Routaboul du Service commun de spectroscopie Infra-rouge et Raman de l'université Paul Sabatier de Toulouse

VI-5-13- Réduction thermo-programmée (TPR)

Les expériences de TPR ont été réalisées sur un appareil AMI-200 (Altamira Instruments). Un échantillon de 100 mg est chauffé à 5 °C/min jusqu'à 900 °C sous un flux composé de 5% (v/v) H₂ dilué dans l'argon (débit total 25 cm³/min). La consommation d'hydrogène est suivie par spectrométrie de masse (Dymaxion 200 amu, Ametek) à partir du signal m/z = 2. Le méthane, le CO et le CO₂ peuvent être également suivis à partir des signaux à m/z = 15, m/z = 28 et m/z = 44, respectivement.

VI-5-14- Désorption thermo-programmée (TPD)

La chimie de surface des matériaux carbonés est étudiée par désorption programmée en température (TPD) pour évaluer la quantité des groupes oxygénés contenus à la surface. Les profils TPD sont obtenus sur un appareil AMI-200

(Altamira). Le débit de gaz vecteur (He) est de $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, et la température varie de l'ambiante à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une montée de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Les quantités de CO ($m/z = 28$) et de CO_2 ($m/z = 44$) émises par une masse (100 mg) d'échantillons chauffés (MWCNTs) sont quantifiées avec un spectromètre de masse Dymaxion (Ametek Process Instruments). La procédure d'étalonnage permet de mesurer la quantité des gaz ainsi que de soustraire la contribution du signal de CO_2 dans le signal $m/z = 28$.

La quantité de chaque groupe de surface est déterminée à partir de la déconvolution des spectres (TPD) de CO et de CO_2 suivant une procédure précédemment élaborée pour le charbon activé [14,15].

En bref, et en particulier pour l'étude sur l'oxydation à l'acide nitrique nous avons fait les hypothèses suivantes :

- i) Une fonction Gauss multiple est utilisée pour traiter l'ensemble des spectres. L'utilisation des fonctions de Gauss est justifiée par la forme des pics de la TPD, qui résultent des distributions aléatoires continues des énergies de liaison des groupes de surface;
- ii) Les calculs numériques sont basés sur une routine non linéaire, ce qui minimise la somme des carrés des écarts, en utilisant la méthode de Levenberg-Marquardt pour effectuer les itérations;
- iii) Les spectres de CO_2 sont décomposés en trois contributions, correspondant aux acides carboxyliques (pic de CO_2 # 1), aux anhydrides carboxyliques (pic de CO_2 # 2) et aux lactones (pic de CO_2 # 3);
- iv) Les anhydrides carboxyliques se décomposent en libérant une molécule de CO et une de CO_2 . Ainsi, un pic de la même forme et de grandeur égale à l'ampleur de CO_2

(pic # 2) est inclus dans les spectres de CO (pic de CO # 2). Ce pic est prédéfini à partir de la déconvolution des spectres de CO₂. Pour les échantillons CNT90, CNT110 et CNT120 la position du pic n'est pas fixée;

v) En plus des anhydrides (pic de CO # 1), le spectre de CO comprend des contributions de phénols (pic de CO # 2) et de carbonyle / quinone (pic de CO # 3);

vi) Les réactions secondaires ont été négligées à des températures élevées;

vii) Dans les spectres de CO₂, nous choisissons une largeur à mi-hauteur identique pour les trois pics;

viii) De même, pour les phénols et les groupes carbonyles, la largeur à mi-hauteur est identique.

VI-5-15- Chromatographie en phase gaz

Les produits formés après réaction d'hydrogénation de p-halogénonitrobenzènes ont été analysés sur un chromatographe en phase gazeuse GC Clarus 500 Perkin Elmer muni d'un détecteur à ionisation de flamme et relié à un ordinateur. Les conditions d'analyse ont été les suivantes :

Température du détecteur : 250 °C

Injection « on column » : 0,2 µL

Colonne : Stabilwax^R-0,25 mm-0,25 µm

Gaz vecteur : Helium

Pression du gaz vecteur : 1 bar

Pression de l'air : 0,5 bar

VI-5-16- Point de zéro charge (pH_{PZC})

Pour déterminer le pH_{PZC} nous avons utilisé la méthode décrite par P. C. C. faria et all. [16]. En bref cette méthode consiste à ajouter à une solution de NaCl (0,01M) placée dans un Erlenmeyer des solutions de HCl (0,1M) ou de NaOH (0,1M) pour avoir des solutions avec pH variant de 2 à 12. Ensuite, une quantité de 0,05g est ajoutée à chaque solution. Le pH final est mesuré après agitation des solutions à température ambiante durant 48h. Ensuite, on trace l'évolution du pH final (après addition du matériau) en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout du matériau correspond au pH_{PZC} de notre échantillon.

VI-6- Références bibliographiques

- [1] M. J. Frisch, et al Gaussian 03 (Revision B.05), **2003**.
- [2] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (**1996**) 3865.
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78 (**1997**) 1396.
- [4] D. A. McQuarrie, Statistical Mechanics. University Science Books, Sausalito, California (USA), 2nd edition, **2000**.
- [5] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, J. Phys. Chem. 94 (**1990**) 5523.
- [6] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, Chem. Phys. 55 (**1981**) 117.
- [7] G. Scalmani, M. J. Frisch, J. Chem. Phys. 132 (**2010**) 114110.
- [8] M. J. Frisch, et al Gaussian 09 Revision A.1. Gaussian Inc. Wallingford CT **2009**.
- [9] E. S. Böes, J. de Andrade, H. Stassen, P. F. B. Gonçalves, Chem. Phys. Lett. 436 (**2007**) 362.
- [10] G. Kresse, J. Fürthmüller, Phys. Rev. B 54 (**1996**) 11169.
- [11] G. Kresse, J. Fürthmüller, Comput. Mater. Sci. 6 (**1996**) 15.

[12] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.

[13] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.

[14] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, Carbon 37 (1999) 1379.

[15] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 4110.

[16] P. C. C. Faria, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, Water Res. 38 (2004) 2043.