



HAL
open science

Utilisation de nanotubes de carbone pour la préparation de catalyseurs confinés

Tuyet Trang Nguyen

► **To cite this version:**

Tuyet Trang Nguyen. Utilisation de nanotubes de carbone pour la préparation de catalyseurs confinés. Autre. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2013. Français. NNT : 2013INPT0062 . tel-04289772

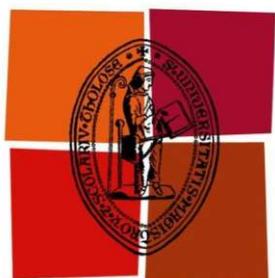
HAL Id: tel-04289772

<https://theses.hal.science/tel-04289772>

Submitted on 16 Nov 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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :
Chimie Organométallique et de Coordination

Présentée et soutenue par
Tuyet Trang NGUYEN

le mardi 23 juillet 2013

Titre :
Utilisation de nanotubes de carbone pour la préparation de catalyseurs confinés

Ecole doctorale :
Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), Equipe Catalyse et Chimie Fine

Directeurs de Thèse :

Prof. Philippe SERP, Professeur à l'INP - ENSIACET, Toulouse, France

Rapporteurs :

Prof. Joaquim Luís FARIA, Professeur à l'Université de Porto, Porto, Portugal

Prof. Maria del Carmen ROMAN MARTINEZ, Professeur à l'Université d'Alicante,
Alicante, Espagne

Membres du jury

Andrea FALQUI, Maître de conférences à l'Istituto italiano di Tecnologia, Genova, Italie
Prof. Constantin VAHLAS, Directeur de Recherche du CNRS à l'INP - ENSIACET, Toulouse,
France

Karine PHILIPPOT, Directeur de Recherche du CNRS au LCC, Toulouse, France

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Catalyse et Chimie Fine du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, UPR 8241, à l'ENSIACET (Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques), INPT (Institut National Polytechnique de Toulouse).

Je tiens tout d'abord à exprimer ma sincère reconnaissance à mon directeur de thèse, Professeur Philippe SERP pour m'avoir proposé et encadré ce sujet de thèse. Je le remercie de la confiance qu'il m'a accordée ainsi que de l'intérêt qu'il a toujours porté à mes travaux.

Je tiens à remercier Professeur Joaquim Luís FARIA, Professeur Maria del Carmen ROMAN MARTINEZ, Professeur Constantin VAHLAS, Andrea FALQUI et Karine PHILIPPOT pour m'avoir fait l'honneur d'être membre du jury de ma thèse.

Je remercie également Vincent COLLIERE pour m'avoir formé au MET (JEOL JEM 1011) et Ovidiu ERSEN (IPCMS, Université de Strasbourg) pour les images 3D cryo-MET.

Un grand merci à Laura VENDIER et Sonia LADEIRA pour les analyses de diffraction des Rayons X et à Jean-François MEUNIER pour les analyses thermo-gravimétriques.

J'adresse mes remerciements à tous les membres de l'équipe Catalyse et Chimie Fine, chercheurs, techniciens et secrétaire pour leur gentillesse et leur soutien.

Je remercie profondément Revathi BACSA, Bruno MACHADO et M. Rosa AXET pour leurs contributions scientifiques et techniques, merci pour leurs aides et leurs bons conseils.

Un grand merci à Jasmine DUGUET pour son aide à la réservation de la salle de soutenance et pour sa gentillesse.

J'adresse mes chaleureux remerciements à tous mes collègues : Duc Hanh NGUYEN, Delphine CROZET, Liping ZHANG, Xiaojian LI, Romain ADCOCK, Annas BENYOUNES, Meltem TUNCKOL, Mustapha OUBENALI, Florence GAYET, Julien BEAUSOLEIL, Kévin FOURMY, Jamal El KARROUMI, Pierre LONCHAMBON, Abdelouahd OUKHRIB,

Ganna GOGOLIEVA, Xueqiang QI,... pour leur accueil au sein de ce groupe et les moments que nous avons partagé.

Je tiens à remercier tous les personnels de l'ENSIACET, INPT, le service informatique, les services techniques et le service de l'administration pour leurs aides pendant ces trois années de ma thèse.

J'adresse mes remerciements également à tous ceux qui, en dehors du laboratoire, ont partagé des moments avec moi durant ces trois années : Hoa NGUYEN, Thanh Loan NGUYEN, Phuong Ly GIANG, Tan NGUYEN, Van Tuan VU,...

Je remercie l'Université des Sciences et des Technologies de Hanoï, le programme 322 du Gouvernement vietnamien et l'ambassade de France pour le soutien financier.

Enfin, je suis particulièrement reconnaissant à mes parents, mon frère, ma sœur, ma petite nièce Thuy Duong, mon fiancé Van Thuan et toute ma famille qui ne ménagent aucun effort pour me soutenir malgré la distance qui nous sépare.

Résumé :

Ce travail de thèse est d'utilisation de nanotubes de carbone (NTCs) comme support pour confiner de nanoparticules métalliques ou comme gabarit pour le confinement de la phase active. Le chapitre I présente l'état actuel des connaissances sur les effets de confinement dans les NTCs. Le chapitre II décrit la préparation et la caractérisation de catalyseurs métalliques à base de ruthénium, de cobalt et de palladium, confinées à l'intérieur de NTCs. Dans ce cadre, l'étude de l'influence de différents paramètres tels que les conditions opératoires, la nature du métal ou du précurseur, ou un prétraitement du support NTC, sur la sélectivité du confinement est présentée. Le chapitre III comporte deux parties : l'une est consacrée à l'utilisation de NTCs comme gabarit pour le synthèse de nanotubes de silice (NTSs, en présence ou non de particules de ruthénium confinées dans leur canal). L'autre partie concerne l'immobilisation du catalyseur (complexe métallique de rhodium) dans une phase liquide ionique comme phase catalytique active avant le remplissage dans les NTCs. Le chapitre IV concerne l'application tous les systèmes catalytiques à base de catalyseur confinées à l'intérieur de nanotubes dans les réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde et du 1-hexène. L'effet de confinement sur les performances catalytiques est présenté.

Mots clés :

Nanotubes de carbone multi-parois, nanoparticules métalliques, confinement, catalyseur, liquide ionique.

Abstract :

This thesis is refer of carbon nanotubes (CNTs) as a support to confine metal nanoparticles or as a template for the confinement of the active phase. Chapter I gives a comprehensive review of the state of knowledge on the effects of confinement in CNTs. Chapter II describes the preparation and characterization of the metals (ruthenium, palladium and cobalt) confined inside CNTs catalysts. In this context, the study of the influence of various parameters such as operating conditions, nature of the metal or precursor or nanosupport pretreatment, on the selectivity of confinement is presented. Chapter III consists of two parts: one is devoted to the using of CNTs as a template for the synthesis of silica nanotubes (SNTs in the presence or absence of ruthenium particles confined in their channel). The other part is the immobilization of the catalyst (rhodium metallic complex) in an ionic liquid phase as active catalytic phase before filling in CNTs. Chapter IV concerns the application all catalyst-filled CNTs systems in the hydrogenation of cinnamaldehyde and 1-hexene reaction. The confinement effect on the catalytic performance is presented.

Keywords :

Multi-walled carbon nanotubes, metallic nanoparticles, confinement, catalyst, ionic liquid.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Introduction bibliographique

I.1 EFFET DE CONFINEMENT EN CATALYSE	5
I.2 EFFET DE CONFINEMENT DANS LES NANOSUPPORTS.....	6
I.3 EFFET DE CONFINEMENT DANS LES NANOTUBES DE CARBONE.....	8
I.3.1 Généralités sur les nanotubes de carbone.....	8
I.3.2 Propriétés des nanotubes de carbone.....	9
I.3.2.1 Propriétés mécaniques.....	10
I.3.2.2 Propriétés électroniques	12
I.3.2.3 Propriétés thermiques.....	12
I.3.2.4 Propriétés d'adsorption	12
I.3.3 Effet de confinement dans les nanotubes de carbone	15
I.3.3.1 Restriction spatiale dans les canaux des nanotubes de carbone.....	16
I.3.3.2 Adsorption à l'intérieur des nanotubes de carbone	18
I.3.3.3 Diffusion à l'intérieur des nanotubes de carbone.....	22
I.3.4 Interaction entre les matériaux confinés et les nanotubes de carbone.....	28
I.3.5 Réactions catalysées par les NTCs en milieu confiné	34
I.3.6 Réactions catalytiques sur des particules métalliques confinées à l'intérieur des nanotubes de carbone	36
I.3.6.1 Réactions catalytiques en phase liquide.....	36
I.3.6.2 Réactions catalytiques en phase gazeuse	39
I.4 CONCLUSIONS	40
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	42

Chapitre II : Confinement de nanoparticules métalliques à l'intérieur de nanotubes de carbone

II.1 INTRODUCTION AUX MÉTHODES DE CONFINEMENT DANS LES NANOTUBES DE CARBONE.....	51
II.1.1 Remplissage de NTCs in-situ.....	51
II.1.1.1 Arc électrique.....	52
II.1.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur catalytique	53
II.1.2 Remplissage des NTCs ex-situ.....	55
II.1.2.1 Oxydation des nanotubes	56
II.1.2.2 Remplissage des nanotubes par imprégnation en phase vapeur	57
II.1.2.3 Remplissage des nanotubes par imprégnation en phase liquide	58
II.1.2.3.1 Imprégnation par voie fondue.....	59
II.1.2.3.2 Imprégnation par voie humide.....	60
II.2 FONCTIONNALISATION ET CARACTERISATION DES NANOTUBES DE CARBONE DE DEPART	67
II.2.1 Présentation des nanotubes de carbone Nanocyl	67
II.2.2 Activation des nanotubes de carbone	71
II.2.2.1 Synthèse de différents types de support NTCs	71
II.2.2.2 Caractérisation	72
II.2.2.2.1 Microscopie et adsorption d'azote	72
II.2.2.2.2 Analyse Raman des différents NTCs.....	75
II.2.2.2.3 Analyse de surface IR et ATG des différents NTCs	77
II.3 CONFINEMENT DE NANOPARTICULES METALLIQUES DANS DES NANOTUBES DE CARBONE MULTI-PAROIS : PREPARATION ET CARACTERISATION.....	81
II.3.1 Méthode de calcul de taux de confinement	82
II.3.2 Résultats et discussion	85
II.3.2.1 Influence du type de nanotubes de carbone	85
II.3.2.1.1 Précurseur de $Ru(NO)(NO_3)_3$	86
II.3.2.1.2 Précurseur $Co(NO_3)_2$ hexahydraté	88

II.3.2.1.3	<i>Précurseur Pd(NO₃)₂(H₂O)₂</i>	90
II.3.2.1.4	<i>Discussion</i>	92
II.3.2.2	Influence du métal	102
II.3.2.2.1	<i>Support de NTCOb</i>	102
II.3.2.2.2	<i>Support de NTCI</i>	106
II.3.2.3	Influence du précurseur métallique.....	110
II.3.2.3.1	<i>Précurseur de ruthénium</i>	111
II.3.2.3.2	<i>Précurseurs de palladium</i>	115
II.3.2.4	Influence du solvant.....	118
II.4	CONCLUSION	121
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	123

Chapitre III : Utilisation de nanotubes de carbone comme gabarit pour le confinement de phases catalytiques actives

III.1	INTRODUCTION	133
III.2	UTILISATION DE NANOTUBES DE CARBONE COMME GABARIT POUR LA SYNTHÈSE DE NANOTUBES DE SILICE	133
III.2.1	Revue bibliographique sur la synthèse des nanotubes de silice	133
III.2.2	Résultats et discussion	141
III.2.2.1	Caractérisation des nanotubes de carbone de départ	141
III.2.2.2	Synthèse et caractérisation des nanotubes de silice.....	142
III.2.2.2.1	<i>Synthèse</i>	142
III.2.2.2.2	<i>Caractérisation</i>	143
III.2.2.3	Synthèse de nanoparticules de ruthénium confinées dans des nanotubes de silice.....	150
III.2.2.3.1	<i>Synthèse</i>	150
III.2.2.3.2	<i>Caractérisation</i>	151
III.2.2.3.2.1	<i>Influence de l'approche préparatoire</i>	151
III.2.2.3.2.2	<i>Influence du précurseur de ruthénium</i>	154

III.3 PREPARATION DE NANOTUBES HYBRIDES A BASE DE LIQUIDES	
IONIQUES CONFINES (LIs@NTC).....	162
III.3.1 Revue bibliographique sur les systèmes catalytiques de LIs-NTC	162
III.3.2 Résultats et discussion	165
III.3.2.1 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone	165
<i>III.3.2.1.1 Synthèse</i>	<i>166</i>
<i>III.3.2.1.2 Caractérisation.....</i>	<i>167</i>
III.3.2.2 Confinement de la phase active à l'intérieur de nanotubes de carbone.....	170
<i>III.3.2.2.1 Confinement d'un LI à l'intérieur de NTCs</i>	<i>171</i>
<i>III.3.2.2.2 Confinement de [Rh]/LIs à l'intérieur de NTC</i>	<i>177</i>
<i>III.3.2.2.3 Confinement de nanoparticules bimétalliques à l'intérieur</i>	
<i>de NTCs</i>	<i>179</i>
III.4 CONCLUSION	181
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	182

Chapitre IV : Catalyse d'hydrogénation en milieu confiné

IV.1 CATALYSEURS A BASE DE NANOPARTICULES METALLIQUES.....	189
IV.1.1 Hydrogénation du cinnamaldéhyde	189
IV.1.2 Résultats et discussion	191
IV.1.2.1 Catalyseurs à base de ruthénium	191
IV.1.2.2 Catalyseurs à base de cobalt.....	198
IV.1.2.3 Catalyseurs à base de palladium.....	200
IV.1.2.4 Catalyseurs bimétalliques à base de palladium et de ruthénium.....	203
IV.1.2.5 Discussion	206
IV.2 CATALYSEURS A BASE DE COMPLEXES METALLIQUES.....	210
IV.2.1 Hydrogénation du 1-hexène	210
IV.2.2 Résultats et discussion	211
IV.3 CONCLUSION.....	214
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	215

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	219
--	------------

Chapitre V : Partie expérimentale

V.1 MATERIAUX	225
V.1.1 Nanotubes de carbone	225
V.1.2 Sels et précurseurs	225
V.1.3 Réactifs utilisés dans la réaction d'hydrogénation	226
V.1.4 Divers	226
V.2 PROCEDURES EXPERIMENTALES DE SYNTHESE	226
V.2.1 Purification des NTCs	226
V.2.2 Fonctionnalisation des NTCs.....	227
V.2.3 Titration acido-basique des NTCs.....	227
V.2.4 Synthèse des NTSs	227
V.2.5 Imprégnation par voie humide.....	228
V.2.5.1 Préparation des systèmes catalytiques métal@NTCs	228
V.2.5.2 Préparation des systèmes catalytiques Ru@NTSs	228
V.2.5.2.1 <i>Méthode in situ</i>	228
V.2.5.2.1.1 <i>Préparation des systèmes Ru/NTCs</i>	228
V.2.5.2.1.2 <i>Préparation des systèmes Ru@NTSs</i>	229
V.2.5.2.2 <i>Méthode ex situ</i>	229
V.2.5.3 <i>Préparation des systèmes LIs@NTCs</i>	230
V.2.5.4 <i>Préparation des systèmes [Rh]/LIs@NTCs</i>	230
V.2.5.5 <i>Préparation des systèmes Ru/G</i>	230
V.3 PROCEDURES CATALYTIQUES.....	230
V.3.1 Hydrogénation du cinnamaldéhyde.....	230
V.3.2 Hydrogénation du 1-hexène.....	231
V.4 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	232
V.4.1 Chromatographie en phase gazeuse	232
V.4.2 Microscopie électronique à transmission	232

V.4.3 Analyses thermo-gravimétriques	232
V.4.4 Spectroscopie infrarouge	233
V.4.5 Spectroscopie Raman	233
V.4.6 Diffraction des rayons X	233
V.4.7 Mesures de surfaces spécifiques	233
V.4.8 Désorption thermo-programmée	233
V.4.9 Analyse XPS	234
V.4.10 Analyse élémentaire	234
V.4.11 Calorimétrie différentielle à balayage	234
V.4.12 Dosage de métaux	234

Introduction générale

Les nanotubes de carbone (NTCs) constituent l'une des classes de nanomatériaux les plus intensivement étudiées en raison de leur utilisation potentielle dans un certain nombre d'applications. Récemment, l'effet de confinement provenant des interactions spécifiques de nanoparticules métalliques avec les parois des NTCs est devenu l'objet d'un domaine de recherche qui utilise les NTCs comme nanoréacteurs. Le but de ce travail de thèse est d'étudier et d'exploiter l'effet de confinement résultant de l'interaction entre des nanoparticules métalliques (Ru, Co, Pd) et la cavité interne de nanotubes de carbone de type multi-parois.

Une fonctionnalisation chimique des NTCs va induire des interactions attractives/répulsives qui devrait aider au guidage des nanoparticules à l'intérieur des nanotubes de carbone. L'approche générale consiste à introduire des nanoparticules métalliques mais également des complexes métalliques dans le canal central des nanotubes par la méthode d'imprégnation par voie humide. Les matériaux seront préparés puis caractérisés par analyses thermo-gravimétriques (ATG), microscopie électronique à transmission (MET), diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie Raman et spectroscopie infrarouge (IR).

L'effet de la localisation spatiale et du confinement des nanoparticules métalliques et des complexes métalliques seront évalués en catalyse. L'activité et la sélectivité des systèmes préparés seront évaluées dans des réactions catalytiques qui impliquent soit la chimiosélectivité soit la régiosélectivité. Au cours de cette thèse, nous avons étudié la réaction d'hydrogénation : i) du cinnamaldéhyde sur des catalyseurs à base de ruthénium, de palladium, et de cobalt confinés à l'intérieur de NTCs, mais également de nanotubes de silice et de graphène ; et ii) du 1-hexène sur des catalyseurs à base de liquide ionique immobilisant un complexe de rhodium, confiné à l'intérieur de nanotubes de carbone.

Le travail présenté se situe à l'intersection de la catalyse et des nanotechnologies, parfois défini comme nanocatalyse.

Les résultats de cette thèse sont décrits dans cinq chapitres :

Le premier chapitre consiste en une analyse bibliographique sur l'état actuel des connaissances sur les effets de confinement dans les nanosupports. Après une présentation des principales propriétés des nanotubes de carbone, nous nous focaliserons sur les effets de confinement dans ces nanostructures.

Le chapitre deux est dédié à la préparation et à la caractérisation de catalyseurs métalliques à base de ruthénium, de cobalt et de palladium, déposés sur les parois internes de nanotubes de carbone. L'étude de l'influence de différents paramètres tels que les conditions opératoires, le type de métal ou de précurseur, ou d'un prétraitement du nanosupport, sur la sélectivité du confinement est présentée.

Le troisième chapitre comporte deux parties : l'une est consacrée à l'utilisation de NTCs comme gabarit pour le confinement de la phase active. Dans cette partie, une étude expérimentale est présentée sur la synthèse et la caractérisation de nanotubes de silice, préparés en utilisant des nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés (en présence ou non de particules métalliques chargées en surface) comme gabarits. L'autre partie concerne l'immobilisation du catalyseur (complexe de rhodium) dans une phase liquide ionique comme phase catalytique active avant le remplissage dans les nanotubes de carbone.

Dans le chapitre quatre, nous aborderons l'utilisation des systèmes catalytiques dans la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde et du 1-hexène. L'effet de confinement sur les performances catalytiques sera évalué.

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

Chapitre I

Introduction bibliographique

I INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

À l'heure actuelle, les nanosciences constituent un domaine de recherche en pleine expansion, grâce aux nombreuses applications auxquelles elles peuvent être associées, et en particulier à la course à la miniaturisation des systèmes. De plus, il a rapidement été montré que les propriétés physico-chimiques des matériaux sous forme nanoscopique sont modifiées, parfois de manière drastique, du fait par exemple des effets quantiques apparaissant à des tailles aussi petites, mais aussi en raison des effets de confinement [1,2].

I.1 EFFET DE CONFINEMENT EN CATALYSE

La catalyse est impliquée dans de nombreux aspects de la vie moderne, du fait de son application pour la production de produits chimiques et la protection de l'environnement. Dans le domaine de la catalyse, les nanomatériaux et la nanotechnologie sont devenus incontournables. En effet, de nombreuses réactions chimiques sont réalisées dans des matériaux microporeux [3,4]. Ces matériaux peuvent modifier à la fois les vitesses de réaction et les rendements d'équilibre de différentes manières. Un effet bénéfique de l'utilisation de matériaux de faible taille de pores est une augmentation de la surface par unité de poids, ce qui augmente la surface de contact entre le catalyseur et le mélange réactif. Cependant, il y a d'autres effets qui peuvent influencer les réactions chimiques dans ces matériaux, tels que des changements dans les propriétés thermodynamiques du mélange de réaction due à l'adsorption, les contraintes géométriques dans les pores comparables aux dimensions moléculaires, l'adsorption sélective des réactifs et les changements d'énergie potentielle à la surface qui peuvent modifier le mécanisme de la réaction.

En général, il est difficile d'évaluer l'importance relative de chacun de ces effets. Les mesures expérimentales sont généralement le reflet d'une combinaison de tous, et il est la plupart du temps impossible d'effectuer des expériences pour étudier chaque effet séparément. En outre, l'importance relative de chaque facteur sera probablement très différente pour les différents types de réactions chimiques, et les expériences devront être répétées plusieurs fois. Ces difficultés rendent le problème attrayant pour des études de simulation moléculaire. Une bonne compréhension de l'influence de chaque facteur sur une réaction chimique particulière peut fournir des informations utiles pour la conception de meilleurs matériaux catalytiques,

qui peuvent non seulement améliorer les rendements des réactions mais aussi la séparation des produits de réaction et la stabilité du système.

En dépit de la multitude de facteurs qui peuvent affecter les réactions de confinement, on peut les classer en trois groupes principaux : i) les effets de la forme-catalytique, c'est-à-dire les effets de la forme du matériau de confinement et/ou la dimension réduite de l'espace poreux ; ii) les effets physiques (ou "doux"), y compris l'influence de la dispersion et des interactions électrostatiques avec le matériau de confinement ; et iii) les effets chimiques (ou "durs"), les interactions qui impliquent un réarrangement électronique significatif, y compris la formation et la rupture de liaisons chimiques avec le matériau de confinement. Ces derniers sont généralement considérés comme les effets catalytiques réels, et ils jouent un rôle décisif sur les rendements de réaction, car ils modifient le mécanisme de réaction. Cependant, le premier et le deuxième types d'effets peuvent également avoir une forte influence sur les vitesses et les rendements d'équilibre, comme cela a été démontrée dans plusieurs études récentes tant théoriques [1,2,5-8] qu'expérimentales [9,10].

I.2 EFFET DE CONFINEMENT DANS LES NANOSUPPORTS

Le confinement de molécules ou de particules à l'échelle nanoscopique nécessite la fabrication de matériaux hôtes possédant ce qu'il convient d'appeler des sites de confinement, c'est-à-dire des sites possédant une taille voisine de celle du système à insérer. Ce type de matériau est désormais relativement commun. En plus des zéolites et des aluminosilicates, deux familles monopolisent l'intérêt, à savoir la silice mésoporeuse et les nanostructures carbonées. Ces deux matériaux nanostructurés ont été choisis dans le but d'étudier différents types de confinement.

En effet, à l'intérieur des pores, des nanoparticules métalliques peuvent être piégées et stabilisées, empêchant ainsi leur agrégation possible grâce à l'énergie de surface élevée. En outre, les objets confinés présentent souvent un comportement (par exemple, la fusion et la solidification dans le cas de liquides confinés) différent de celui de l'objet non confiné [11]. Le comportement modifié de la phase confinée y compris l'adsorption, les transitions de phase, la structure et la diffusion pourrait affecter directement les réactions chimiques. Par exemple, Lesthaeghe a examiné la manière dont les effets de confinement dans une zéolite pourraient influencer la réactivité de molécules volumineuses dans le processus de transformation du méthanol en oléfines [12]. Le confinement dans les pores de la zéolite a

permis d'affiner la sélectivité d'une réaction chimique (sélectivité de forme) [13]. Du fait des dimensions moléculaires des pores et de l'interaction avec les parois des pores qui régissent le comportement et les propriétés des réactifs, des intermédiaires et des produits, la sélectivité de la réaction peut être modifiée.

Dans le cas de la silice, les avantages sont : i) la relative facilité de synthèse et une large surface spécifique, ce qui augmente d'autant plus les sites d'interactions entre l'hôte et le matériau confiné et ii) la possibilité - selon la méthode de synthèse - d'avoir à disposition une vaste gamme de matériaux avec des diamètres d'ouverture de pore différents, les silices ont des pores allant de 2 nm à une dizaine de nanomètres ou plus grands encore. Un autre avantage capital de la silice mésoporeuse est son inertie chimique, c'est-à-dire que les propriétés du matériau confiné, si elles peuvent être altérées du fait du confinement, ne sont pas modifiées à cause de la silice elle-même [14].

La silice mésoporeuse a très rapidement suscité un grand intérêt grâce à l'interconnection de ses pores et leur ouverture à l'air. En insérant dans ces pores des particules métalliques, il est possible d'obtenir des matériaux aux propriétés optiques particulières, telles que le phénomène de commutation optique et l'effet de mémoire [15,16]. La méthode de synthèse proposée par Cai en 1996 pour un matériau Ag@SiO_2 est une technique sol-gel : la silice mésoporeuse est préparée à partir du TEOS (tetraethyl orthosilicate) dans un mélange d'alcool et d'eau éminéralisée [17], traitée à haute température, puis la silice poreuse pré-formée est plongée dans une solution de nitrate d'argent, puis chauffée pour obtenir les particules d'argent. Les propriétés optiques des particules d'argent dispersées dans la silice poreuse monolithique sont gouvernées par les interactions entre les particules et l'atmosphère ambiante [18,19]. Une autre méthode consiste à synthétiser directement la silice autour des particules d'argent. Dans le cas présenté par Samarskaya et Dag, des ions Ag^+ portés par des oligomères d'oxyde d'éthylène, servent de précurseurs à la formation de la silice mésoporeuse [20].

L'autre grande famille de matériaux confinant est la famille des nanostructures carbonées et le membre le plus connu de cette famille est le nanotube de carbone.

I.3 EFFET DE CONFINEMENT DANS LES NANOTUBES DE CARBONE

I.3.1 Généralités sur les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone peuvent être décrits comme étant constitué d'un ou de plusieurs plans de graphène enroulés et refermés sur eux-même formant ainsi un ou des cylindres co-axiaux uniquement constitués d'atomes de carbone [21]. Ils ont été observés au microscope électronique à transmission (MET) en 1991 par S. Iijima lors de ses travaux sur les fullerènes [22].

Plusieurs types de carbone filamenteux existent suivant leurs dimensions et l'arrangement des plans de graphène. Ils sont classiquement classés en deux grandes familles (Figure 1.1) : les nanotubes de carbone, mono-paroi (SWNTCs) ou multi-parois (MWNTCs) et les nanofibres de carbone (NFCs). Des structures intermédiaires, comme des NTCs de type "bamboo" sont parfois aussi obtenus.

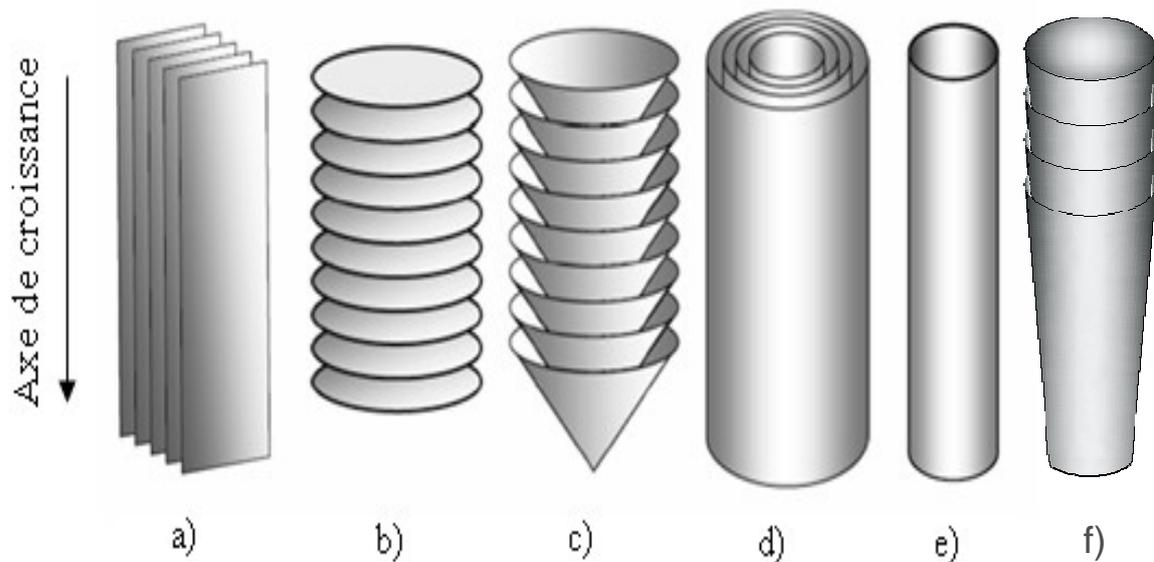


Figure 1.1 : Représentation schématique des principales formes de nanofibres et nanotubes de carbone : a) NFC-R (type "ruban"), b) NFC-P (type "plateau"), c) NFC-H (type "arêtes de poisson"), d) MWNTCs (multi-parois), e) SWNTCs (mono-paroi) et f) NTCs (type "bamboo").

Les nanotubes de carbone multi-parois (Figure 1.1 d) sont constitués d'au moins deux cylindres concentriques, parallèles à l'axe de croissance avec des interactions inter-tubes de type "lip-lip" (interaction- π) qui contribuent à stabiliser la structure globale.

Par ailleurs, les nanotubes de carbone mono-paroi (Figure 1.1 e) peuvent aussi interagir entre eux par interaction- π , conduisant à des réseaux très structurés à l'échelle nanoscopique. Ces réseaux, appelés fagots, sont quasiment cristallins. Ces fagots se forment lors de la synthèse des SWNTCs, et les énergies mises en jeu par ces interactions de type empilement- π sont très importantes, puisque les surfaces de contact sont considérables. Entre les fagots quasi-cristallins, des interactions existent aussi, mais les énergies mises en jeu sont moindres, les surfaces de contact étant moindres elles aussi.

De par leur structure très simple et très stable, les NTCs possèdent des propriétés physiques, mécaniques et électriques remarquables (excellentes conductivités thermiques et électriques et résistance mécanique élevée : un NTC est 100 fois plus résistant et 6 fois plus léger que l'acier) qui ont ouvert le champ à des applications nombreuses et prometteuses. Les NTCs peuvent ainsi être utilisés pour élaborer des matériaux composites haute performance, des polymères conducteurs ou encore des textiles techniques. Ils sont déjà employés dans les domaines des équipements sportifs, de l'aéronautique, de l'automobile, de la défense, de la médecine, etc. La poudre de nanotubes présente également des applications potentielles multiples comme le stockage de l'hydrogène et la fabrication de batteries pour les voitures électriques.

I.3.2 Propriétés des nanotubes de carbone

Les principales propriétés des nanotubes et nanofibres (NFCs) de carbone sont résumées sur le Tableau 1.1.

	SWNTCs	MWNTCs	NFCs
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 (M/K.m)	1000-6000 ^d	300-3000	800-2000

^a Valeurs typiques. ^b MWNTCs sans défaut. ^c Conductivité thermique à température ambiante. ^d Pour un seul faisceau de SWNTCs.

Tableau 1.1 : Propriétés physiques des nanotubes et des nanofibres de carbone [23].

I.3.2.1 Propriétés mécaniques

La présence de fortes liaisons chimiques C-C dans le graphite rend les propriétés des nanotubes de carbone exceptionnelles. En effet, une importante énergie, équivalente à 348 kJ.mol^{-1} , est nécessaire pour dissocier une telle liaison. Grâce à ces liaisons fortes entre les atomes, les nanotubes de carbone présente un module d'Young équivalent à celui du diamant.

De nombreux travaux théoriques entrepris montrent un module d'Young des nanotubes de carbone très élevé. Les calculs de Yakobson et son équipe [24] montrent un module d'Young de l'ordre de 1TPa pour une feuille de graphène. De plus, les tests de flexibilité réalisés sur les nanotubes montrent que ces derniers peuvent être soumis à d'importantes contraintes (longitudinales ou transverses) sans montrer de signe de déformation plastique, de fracture ou de réarrangement atomique. Sous l'effet de la contrainte, les défauts produits sont distribués sur l'ensemble de la structure et les atomes de carbone peuvent changer d'hybridation sp^2 et passer à une géométrie tétraogonale caractéristique d'une hybridation sp^3 et inversement. Le nanotube possède ainsi une grande facilité à se courber ou se tordre selon leur axe.



Figure 1.2 : Contrainte mécanique qui induit une flexion dans un nanotube de carbone.

Selon les calculs du module d'Young réalisés par l'équipe de Overney [25] sur un SWNTC, le résultat est similaire à celui de Yakobson. En utilisant un modèle empirique [26], Lu quant à lui, prévoit un module d'Young de 0.97 TPa pour les MWNTCs et de 1.1 TPa pour les SWNTCs. Il indique aussi que le module d'Young, ainsi que d'autres modules élastiques (cisaillement,...) sont indépendants des caractéristiques géométriques des tubes (chiralité, diamètre,...).

Avec une extrémité libre, les nanotubes vibrent sous l'effet du mouvement brownien. En étudiant leur vibration par MET, il est possible de remonter à leur module d'Young. Krishnan *et al.* [27] obtiennent par cette méthode une valeur de 1.25 TPa avec une marge d'erreur de 0.5 TPa pour des nanotubes mono-paroi.

Récemment, Huang *et al.* [28] ont montré expérimentalement que des SWNTCs pouvaient présenter des caractéristiques de super-plasticité. Un nanotube peut ainsi s'étendre jusqu'à 80% de sa longueur.

I.3.2.2 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des SWNTCs 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 [29,30]. Les nanotubes mono-paroi 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 électrique de 3.10^4 S.cm^{-1} a été déterminée pour un faisceau de SWNTCs [31].

L'étude des propriétés électroniques des MWNTCs est beaucoup plus complexe. En effet, chaque paroi ayant sa propre hélicité, il est difficile de faire des calculs prédictifs. Cependant, à haute température, la conductivité de ces matériaux se rapproche des modèles semi-classiques utilisés pour le graphite et les fibres de carbone, tandis qu'à basse température, ils se comporte comme des conducteurs quantiques 2D [32].

I.3.2.3 Propriétés thermiques

La conductivité thermique d'un matériau résulte de l'échange de phonons (générés par vibrations moléculaires) et du déplacement d'électrons dans le matériau. Dans le cas des NTCs, c'est le déplacement d'électrons qui est le principal responsable de la conductivité thermique. Comme dans le cas de la conductivité électrique, la conductivité thermique des NTCs est linéaire et elle est liée à la courbure des NTCs. La chiralité est donc importante.

La conductivité thermique des NTCs (de 3000 à 6600 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est supérieure à celle du graphite ou du diamant, ce dernier étant connu pour être un excellent conducteur thermique (de 1000 à 2600 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [33,34].

I.3.2.4 Propriétés d'adsorption

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés chimiques très attrayantes. Il est en effet possible de fonctionnaliser leur surface par greffage moléculaire, d'intercaler des atomes ou molécules (dopage) entre les nanotubes mono-paroi d'un faisceau (intercalation inter-tubulaire) ainsi qu'entre les différentes parois d'un nanotube multi-parois (intercalation inter-planaire), et aussi de remplir par capillarité le canal central des nanotubes de carbone mono et multi-parois par des atomes ou des composés de façon à obtenir des nanofils encapsulés.

La surface spécifique des nanotubes de carbone est de surcroît élevée, ce qui leur confère de très bonne capacité d'adsorption. Elle est voisine de 1000 m²/g pour les SWNTCs et en générale inférieure à 500 m²/g pour les MWNTCs. Par ailleurs, les nanotubes de carbone présentent une excellente inertie chimique et une très bonne stabilité à haute température sous atmosphère inerte [35,36].

L'interaction des NTCs avec leur environnement, particulièrement avec des gaz ou des liquides adsorbés sur leurs surfaces internes ou externes, attire une attention croissante. Les NTCs sont généralement associés à d'autres nanotubes en faisceaux, fibres, films, papiers, et ainsi de suite, plutôt que comme une seule entité. Chacune de ces associations a une gamme spécifique de porosités qui détermine ses propriétés d'adsorption.

- L'adsorption sur des NTCs individuels parfaits

La structure électronique des NTCs dépend des caractéristiques des nanotubes, comme leur diamètre et leur hélicité, et il est prévu que ces caractéristiques affecteront aussi fortement l'adsorption. En outre, la possibilité d'adsorber des espèces sur la surface convexe ou concave doit être prise en compte.

La nature et l'intensité de l'adsorption sont directement corrélées à l'hybridation du carbone. Dans le graphite, les quatre électrons de valence du carbone forment trois liaisons σ hybridées sp^2 et une orbitale π , qui donne à la bande de conduction six points de Fermi et une dispersion linéaire autour de chacun d'eux. Si une feuille de graphène est enroulée en une structure comme un NTC, la structure orbitale du carbone est modifiée, du fait que la longueur de la liaison entre les atomes de carbone diminue et des changements d'angles des liaisons. Les orbitales σ et π ne sont plus perpendiculaires entre elles. Un recouvrement des orbitales π est introduit. En conséquence, les parties des orbitales π à l'intérieur et à l'extérieur d'un nanotube se réarrangent de manière à ce que la contribution extérieure soit plus grande que l'intérieure (Figure 1.3 a). La courbure induit un état mixte des orbitales σ et π , appelé réhybridation. En conséquence, l'orbitale π est toujours inclinée par l'angle d'hybridation $\delta = a/(2\sqrt{3}d)$ (a étant la longueur du vecteur unitaire de la maille et d le diamètre) par rapport à la direction normale à la surface du tube [37]. Cet angle d'inclinaison est fortement dépendant du diamètre et de l'hélicité du NTC [38]. La courbure dans le nanotube introduit un désalignement des orbitales π au sein de la feuille de graphène (Figure 1.3 b). Les orbitales π d'un nanotube ne sont pas pointé directement vers l'axe central du nanotube, et certaines

orbitales π des atomes de carbone adjacents présentent un angle de désalignement, ϕ , entre elles. Les orbitales π des atomes de carbone adjacents dans un nanotube (10,10) et (5,5) présentent des désalignements de l'orbitale π des deux différentes liaisons C-C de $\phi = 0^\circ$ et $10,4^\circ$ pour le nanotube (10,10) et 0° et $21,3^\circ$ pour le nanotube (5,5), respectivement.

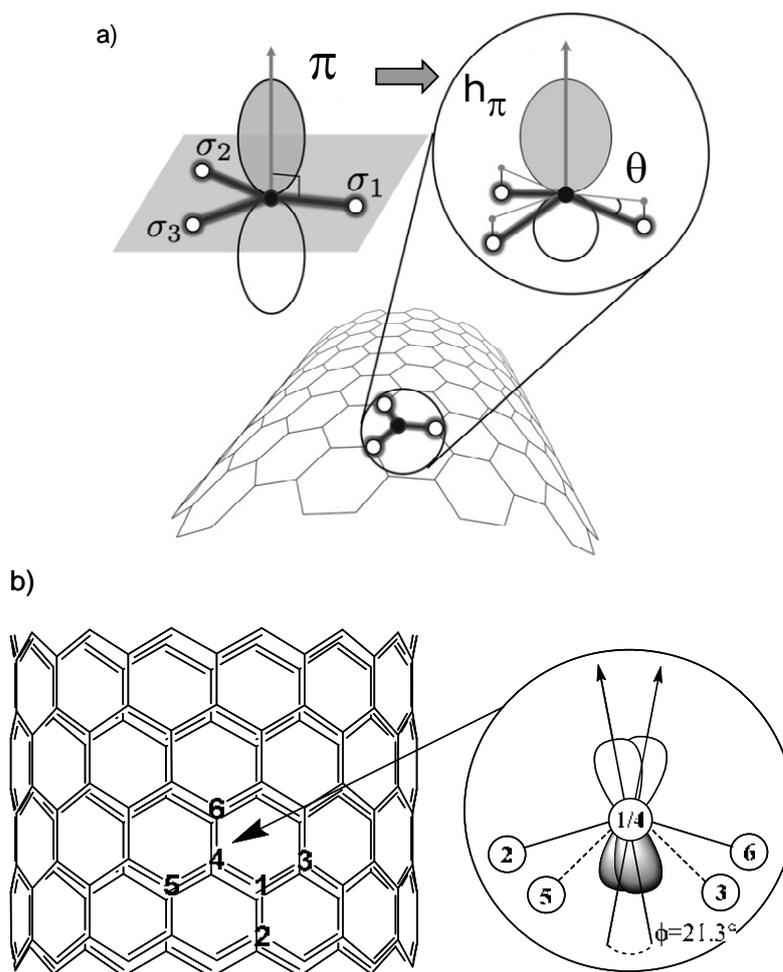


Figure 1.3 : a) Schéma de l'orbitale π dans le plan de graphène et sa transformation en h_π en flexion ainsi que l'angle de pyramidalisation θ , b) Angle de désalignement ϕ le long du C_1-C_4 .

La réhybridation peut également s'expliquer par un mélange des orbitales sp^2 et sp^3 . Bien que les seules orbitales sp^2 et sp^3 soient saturées, l'état mixte contient des orbitales insaturées. Le mélange d'une orbitale tétravalente sp^3 et d'une orbitale trivalente sp^2 laisse une orbitale hybride libre pour la liaison. Plus la contribution sp^3 augmente, plus les liaisons libres existent et plus la réactivité augmente. Comme indice de la réactivité locale, un angle de pyramidalisation θ est utilisé, qui est suffisant pour décrire la modification de la courbure induite dans l'hybridation sp^2 . θ est l'angle entre les orbitales σ et π moins 90° ($\theta = 0^\circ$ pour

l'hybridation sp^2). L'orbitale sp^3 tétraédrique présente un angle de pyramidalisation de $109,5^\circ$. Cet angle change en fonction du mélange local des orbitales sp^2 et sp^3 . Le degré d'hybridation $sp^{2+\eta}$ pourrait être obtenu, η étant un nombre compris entre 0 et 1. La comparaison entre les différents angles de pyramidalisation permet la comparaison de la réactivité, où un angle plus élevé a pour résultat une réactivité plus grande. Ainsi, le degré d'hybridation est fortement dépendant de la courbure, de sorte qu'il est encore possible d'augmenter la seule réactivité en pliant un NTC.

Pour résumer, la contrainte dans les parois latérales du nanotube sans défaut se manifeste par la pyramidalisation et le désalignement de l'orbitale π , ce qui peut être soulagée par l'ajout d'un atome ou d'un groupe fonctionnel à la surface externe du NTC. Comme le diamètre du nanotube augmente, les deux angles de pyramidalisation et de désalignement de l'orbitale π diminuent, l'abaissement de la réactivité chimique des liaisons C-C, approchant finalement le plan de graphite pour des nanotubes de grands diamètres.

Enfin, la surface convexe du SWNTC (externe) est réactive chimiquement parce que l'arrangement convexe des atomes de carbone pyramidalisés sp^2 est disposé correctement pour la formation de liaisons chimiques avec les espèces réactives. Pour la même raison, la surface concave (interne) devrait être plus inerte et peut résister à la présence d'espèces très réactives encapsulées dans les nanotubes.

I.3.3 Effet de confinement dans les nanotubes de carbone

La morphologie tubulaire unique à l'échelle nanométrique des NTCs a attiré une grande attention pour l'étude de réactions chimiques dans leurs canaux [39-42]. La modification de l'adsorption et de la diffusion ou de propriétés structurelles ont été rapportées pour une grande variété de molécules et nanomatériaux insérés dans les canaux, par rapport à leurs homologues déposés sur les parois externes. Ainsi, plusieurs études montrent que le confinement à l'intérieur de nanotubes de carbone peut affecter les réactions chimiques à l'égard de ce qui se produit sur la surface externe [43,44]. Une telle différence de comportement provient à la fois de raisons physiques (restriction spatiale dans les canaux sans bloquer la diffusion des molécules) et chimiques (interaction des espèces confinées avec les parois).

I.3.3.1 Restriction spatiale dans les canaux des nanotubes de carbone

L'effet de confinement le plus évident est représenté par la restriction spatiale dans les canaux des NTCs. Les canaux, de taille nanométrique, relativement rigides, peuvent donc être utilisés comme des modèles ou des espaces restreints pour la synthèse de nanomatériaux ou pour créer de nouveaux matériaux composites présentant de nouvelles structures et de nouvelles propriétés [45-50]. Par exemple, ces canaux fournissent une restriction spatiale sur les particules métalliques qui peut entraver leur agrégation dans des conditions réactionnelles. Ceci est important parce que l'agrégation des nanoparticules entraîne souvent la désactivation des catalyseurs.

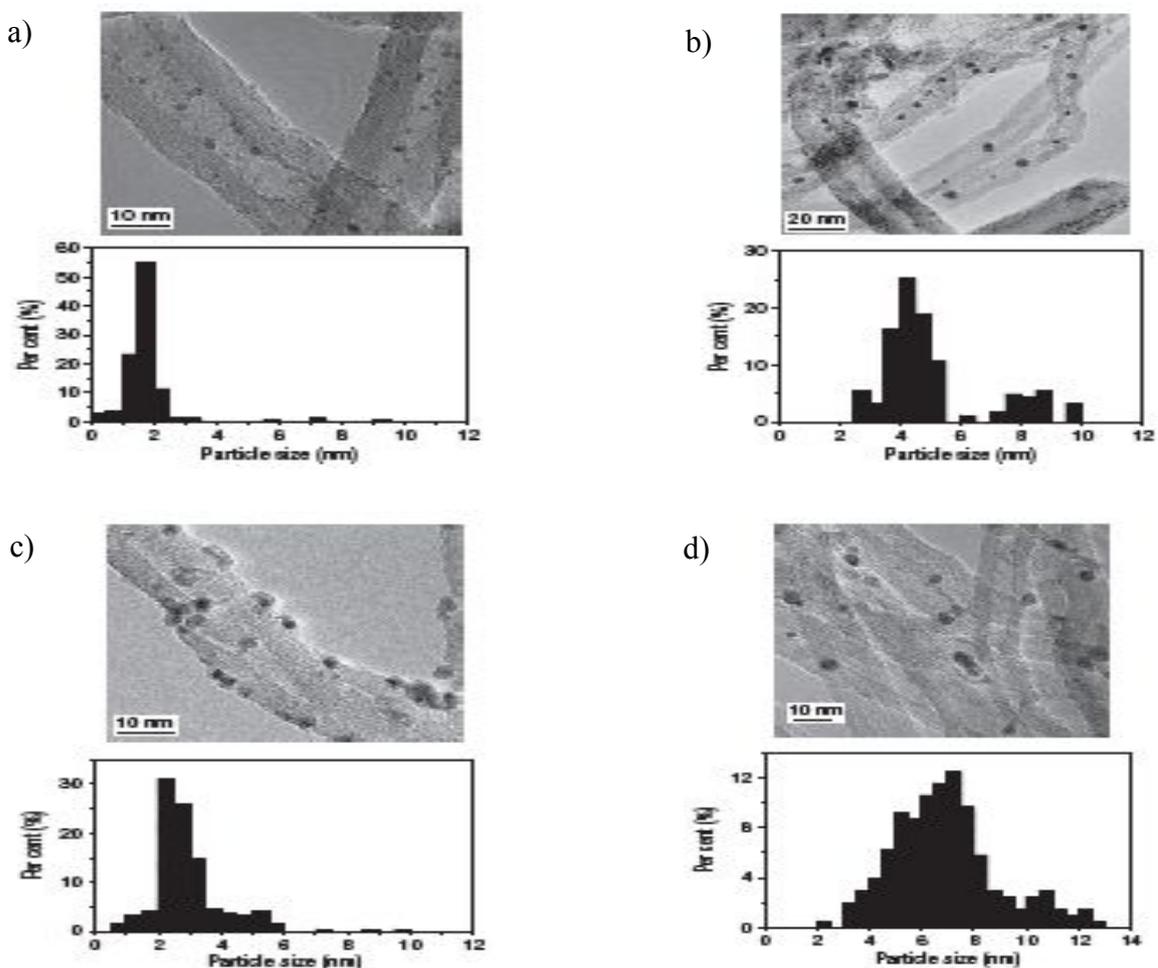


Figure 1.4 : Clichés MET et distributions de tailles de particules de RhMn déposées sur les parois internes et externes de NTCs. a,b, RhMn-in a) avant réaction et b) après 112h de réaction à 320°C et 3MPa ; c,d, RhMn-out c) avant réaction et d) après 120h de réaction à 320°C et 3MPa [46].

X. Pan *et al.* [46] ont utilisé des particules de RhMn déposées sur les parois internes (RhMn-in) ou externes (RhMn-out) de NTCs comme catalyseurs dans la réaction de conversion du mélange CO/H₂ en éthanol. Avant réaction, des distributions de tailles de particules de 1-3 nm (Figure 1.4 a) et de 2-4 nm (Figure 1.4 c) sont obtenues pour les RhMn-in et les RhMn-out, respectivement. Par contre, après 112h de réaction à 320°C et 3MPa, la plupart des particules RhMn-in se situent dans la gamme 4-5 nm (Figure 1.4 b), ce qui montre que les canaux des NCTs ont limité la croissance des particules à l'intérieur des NCTs. Tandis que les particules de RhMn-out, après 120h de réaction, ont tendance à s'agréger nettement comme indiqué par une distribution de taille plus large de 5-9 nm (Figure 1.4 d) en raison de l'absence de restriction spatiale.

De façon similaire, dans la synthèse Fischer-Tropsch sur un catalyseur à base de fer, la stabilité élevée des nanoparticules confinées a également été observée [47]. Les particules à l'intérieur sont restées dans la gamme de 6-11 nm, tandis que les particules à l'extérieur ont grossi et les plus grosses particules atteignent 24 nm après 125h de réaction à 270°C et 2 MPa.

En outre, la disponibilité de nanotubes présentant des diamètres intérieurs différents permet un réglage de la taille des particules. Par exemple, à l'intérieur de tubes de petit diamètre tels que des nanotubes de carbone bi-parois, des particules de dioxyde de titane de 1-1,5 nm de diamètre ont été bien dispersées [48]. La capacité de création de particules métalliques de différentes tailles et le maintien de leur haute dispersion dans les conditions réactionnelles, permettent de considérer les NTCs comme un support intéressant, et devrait déclencher de nouvelles recherches fondamentales en nanocatalyse.

R. Kitaura *et al.* ont synthétisé des nanofils ultra-minces d'euporium avec des diamètres d'environ 1,7 nm dans les canaux de NTCs [49]. La susceptibilité magnétique de ces composites est supérieure à celle de cristaux d'Eu massiques. En outre, les parois des nanotubes de carbone peuvent fournir une protection efficace pour les nanofils d'Eu confinés contre l'oxydation dans des conditions ambiantes (les nanofils d'Eu confinés peuvent conserver leur structure lors de l'exposition à l'air pendant un mois). En plus, cette protection provenant des parois des NTCs permet non seulement d'étudier leur structure détaillée et les propriétés des nanofils mais aussi de traiter les nanofils pour former différents types de dispositifs électronique utilisant des nanofils ultra-minces.

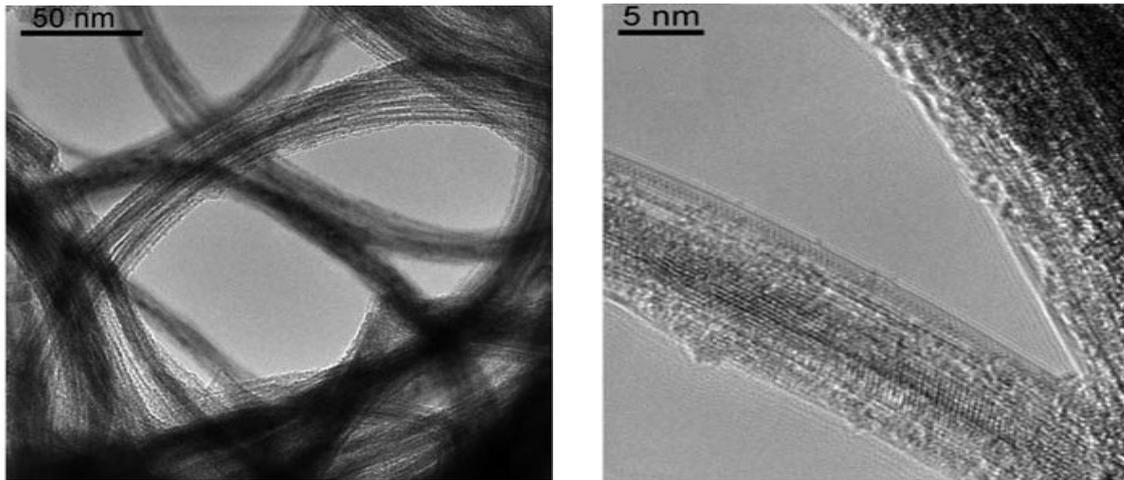


Figure 1.5 : Clichés MET de nanofils d'Eu confinés à l'intérieur de SWNTCs [49].

Ainsi, en utilisant l'effet de la restriction spatiale des canaux des NTCs de tailles différentes, une variété de nanomatériaux, y compris des nanofils ultra-minces et des particules de taille subnanométrique peuvent être synthétisés. De tels objets seraient intrinsèquement instables, particulièrement sous température et pression élevées, ou difficiles à obtenir dans des conditions douces.

I.3.3.2 Adsorption à l'intérieur des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone présentent des propriétés d'adsorption particulières, principalement en raison de leur morphologie. Ces propriétés d'adsorption dépendent de la présence ou non de défaut dans la structure, de l'ouverture ou la fermeture des tubes, de la nature des traitements chimiques subis et de la présence ou non d'impuretés.

En effet, les NTCs sont des structures cylindriques constituées par des feuillets de graphène où les atomes de carbone présentent une hybridation sp^2 . En conséquence, comme nous l'avons vu les NTCs seront déformés selon l'axe radial lors de l'adsorption entraînant une redistribution des charges et une polarisation de surface : une réhybridation des orbitales du carbone (configuration non planaire sp^2) et un changement de la densité π au niveau des parois [50]. Il en résulte, par exemple une augmentation des énergies d'adsorption entre adsorbat et nanotubes de 25 à 75% [51,52] ou une modification des propriétés de mouillage des adsorbats [53] par rapport au graphite. Des résultats expérimentaux, en accord avec ces prédictions théoriques, ont été obtenus pour différentes espèces chimiques tels que le méthane, le xénon et l'hélium [54] où les énergies de liaison avec des SWNTCs sont de 65 à

75% supérieures à celles des mêmes espèces avec du graphite. Dans certains cas, la structure particulière des nanotubes de carbone peut entraîner des modifications dans le type d'adsorption : une étude sur l'acétone a montré que l'adsorption sur les nanotubes est une chimisorption tandis que celle sur du graphite est une physisorption [55].

L'interaction des NTCs avec des gaz ou des liquides adsorbés sur leurs surfaces internes ou externes, retient particulièrement l'attention en raison de la possibilité d'utiliser ces matériaux pour le stockage des gaz, ou de l'influence possible de l'adsorption sur les propriétés catalytiques et électroniques des NTCs.

Le volume poreux des NTCs souvent élevé, ainsi que leur faible densité laissent entrevoir des performances de stockage élevées. Pour les MWNTCs, les pores peuvent être répartis principalement entre les cavités internes des tubes de petit diamètre (3-10 nm) et les pores formés par l'interaction entre MWNTCs de grand diamètre (20-100 nm). La grande porosité des NTCs permet d'adsorber de nombreux gaz dont l'hydrogène [56]. Lorsque les molécules d'hydrogène entrent en contact avec un matériau, elles auront tendance à être entraînées dans les pores de la structure. Tel qu'illustré sur la Figure 1.6, on distingue deux types de pores dans les faisceaux de SWNTCs. Les espaces disponibles à l'intérieur des tubes forment les pores intratubes tandis que ceux compris entre les parois externes de nanotubes adjacents constituent les pores intertubes.

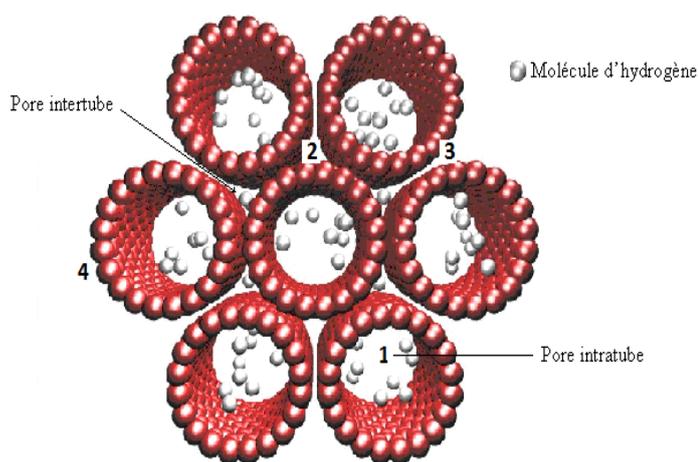


Figure 1.6 : Sites d'adsorption dans un faisceau de nanotubes mono-paroi : 1) intérieur des tubes, 2) interstice entre trois tubes, 3) rainure entre deux tubes et 4) surface des tubes.

Comme il a été discuté précédemment dans la partie sur les propriétés électroniques des SWNTCs, la variation dans les combinaisons (*chiralité*) d'un SWNTC, dépendante des

défauts de structure, détermine son caractère métallique ou semi-conducteur. Or, de telles modifications d'états électroniques ont une importance essentielle, notamment dans les effets stéréochimiques lors de l'adsorption d'hydrogène. À diamètre égal, il ne semble pas que l'adsorption soit favorisée sur les nanotubes métalliques comparativement aux nanotubes semi-conducteurs [57].

Des sites d'adsorption avec des énergies d'adsorption différentes ont ainsi été identifiés sur les nanotubes de carbone par simulations théoriques. De fait, de nombreuses études récentes ont utilisé les faisceaux de SWNTCs comme système moléculaire hôte pouvant stocker des atomes ou des molécules à différents endroits du faisceau. Ces sites d'adsorption peuvent être regroupés en plusieurs catégories (voir Figure 1.6) [56]. À la surface extérieure des faisceaux, on distingue deux types de sites : la surface des tubes (4) et les rainures entre deux tubes (3). À l'intérieur des faisceaux, on a deux autres sites : les interstices entre trois tubes (2) et l'intérieur des tubes (1) à la condition que ces derniers soient ouverts. On verra plus loin que les sites (1) peuvent être à leur tour subdivisés en sites de surface intérieure et en sites axiaux. De telles surfaces, aux morphologies variées, rendent les nanotubes particulièrement attractifs pour des études de physisorption, d'autant plus que l'arrangement des atomes de carbone de surface est très voisin de celui d'un plan de graphène. Une situation similaire se présente pour les MWNTCs, où l'adsorption peut se produire soit à l'intérieur des tubes soit entre les agrégats de tubes. Comparativement aux nanotubes mono-paroi, les nanotubes multi-parois sont de moins bons adsorbants. Le fait que l'espace interparoi de ces tubes est inaccessible aux molécules d'hydrogène constitue un lourd handicap car la fraction de volume que peuvent occuper les molécules d'hydrogène est réduite. Par conséquent, ce matériau n'est pas le plus approprié pour le stockage de l'hydrogène.

L'adsorption de divers gaz tels que le Kr, le CH₄, le Xe, le SF₆, [58-60], l'Ar et l'He a déjà été étudiée sur des SWNTCs. Pour les petites molécules (CH₄, Kr, Xe), des isothermes d'adsorption comportant deux marches distinctes ont été observées : ces marches correspondent à l'adsorption dans les interstices et sur la surface extérieure des nanotubes (Figure 1.7 a). Les grosses molécules (SF₆) ne donnent des isothermes qu'à une seule marche : SF₆ possède un trop grand diamètre pour pouvoir entrer dans les canaux interstitiels entre tubes au sein des fagots (Figure 1.7 b).

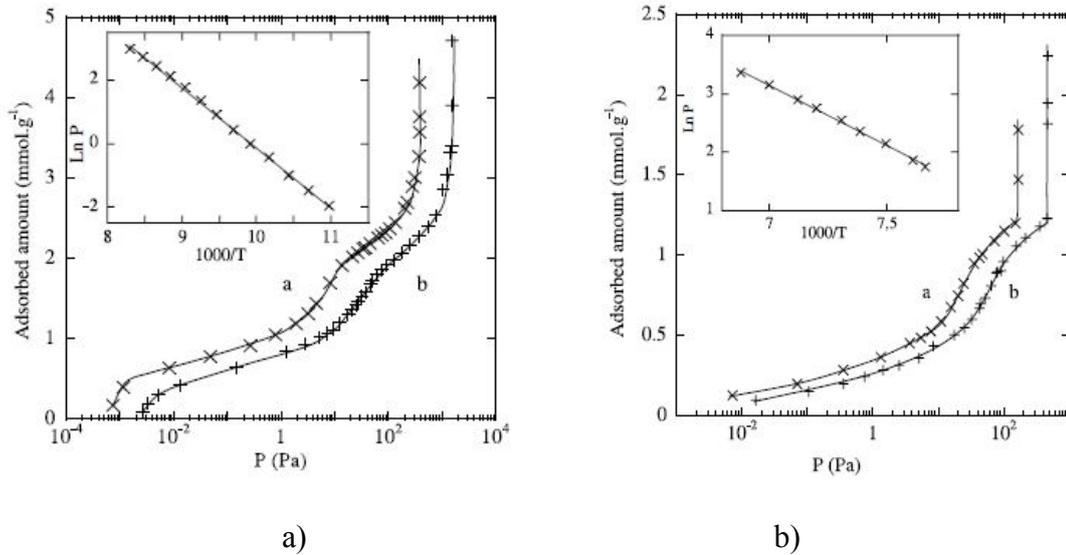


Figure 1.7 : a) Isothermes d'adsorption du Xe sur des SWNTs à (a) 110,6K et (b) 120,3K. Insert : Dépendance de $\ln P$ en fonction de l'inverse de la température entre 90K et 130K ; b) Isothermes d'adsorption de SF_6 sur des SWNTs à (a) 142,6K et (b) 150,1K. Insert : Dépendance de $\ln P$ en fonction de l'inverse de la température entre 130K et 150K [58].

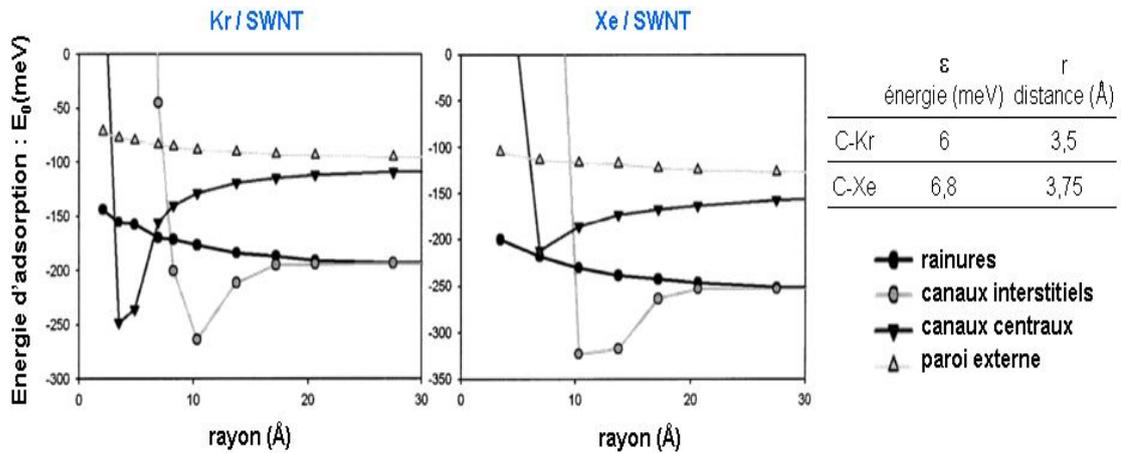


Figure 1.8 : Énergie d'adsorption de Kr/SWNTC et Xe/SWNTC [60].

Le calcul des énergies d'adsorption par sommation des potentiels de Lennard Jones (C-Kr ou C-Xe) [59,60] (Figure 1.8) montre que les parois externes sont moins attractives que les canaux centraux, les canaux interstitiels et les rainures. En particulier, le rôle de la courbure des plans de graphène sur la valeur des énergies d'adsorption est mis en évidence à partir d'échantillons de nanotubes ayant différents diamètres caractéristiques. Les résultats expérimentaux sont confirmés par ceux de simulations qui montrent notamment que pour de grands diamètres, les énergies d'adsorption dans les rainures ou les canaux interstitiels sont

les mêmes, et que plus le diamètre des tubes est grand, plus l'énergie d'adsorption est proche de celle d'un plan de graphène idéal [61].

Les molécules telles que l' H_2 , les alcanes, les alcènes et le CCl_4 se lient plus fortement sur la surface intérieure des NTCs [62]. En combinant des calculs et une simulation Monte-Carlo, J. Guan *et al.* [63] ont montré qu'à la fois les concentrations en CO et en H_2 sont plus élevées à l'intérieur des canaux des SWNTCs dans la gamme de pression 1-9 MPa (Figure 1.9).

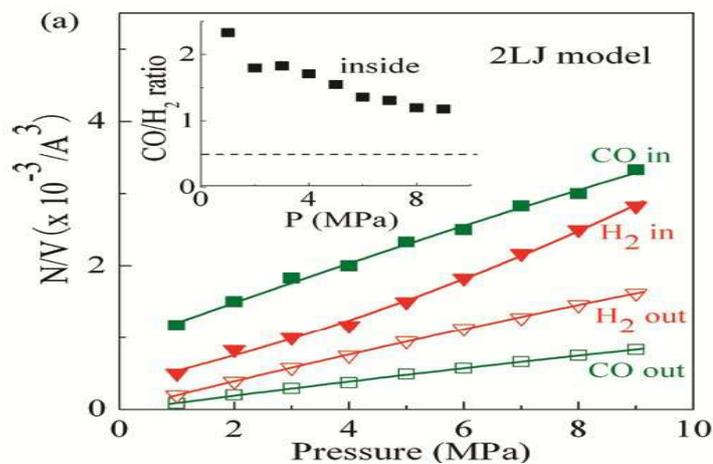


Figure 1.9 : Prédiction théorique de la densité moléculaire de CO et d' H_2 à l'intérieur ou à l'extérieur de SWNTCs (10,10) [63].

En outre, la concentration en CO est plus élevée que pour H_2 due à une plus forte interaction du CO avec la surface intérieure des NTCs entraînant un rapport de CO/ H_2 supérieur à celui de l'alimentation en gaz de synthèse. Cet enrichissement est généralement plus grand à l'intérieur de nanotubes de diamètre plus petit. L'augmentation de la concentration en CO et H_2 peut contribuer à accélérer la vitesse de réaction et le changement du rapport de CO/ H_2 peut également conduire à modifier la sélectivité en produits pour des réactions impliquant le gaz de synthèse.

1.3.3.3 Diffusion à l'intérieur des nanotubes de carbone

La diffusion dans les nanotubes de carbone a récemment fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales en raison de leurs applications potentielles pour la séparation, les réactions chimiques, la pharmacologie et les capteurs de gaz.

La diffusion dans les matériaux mésoporeux est principalement régie par l'écoulement visqueux de type Poiseuille, la diffusion de Knudsen et la diffusion de surface. Dans les mécanismes de séparation de gaz, la diffusion de surface peut avoir lieu en parallèle avec la diffusion de Knudsen. Dans ce mécanisme, les molécules de gaz sont adsorbées sur les parois et migrent le long de la surface. La diffusion de surface augmente la perméabilité du gaz adsorbé. En même temps, si le diamètre efficace des pores diminue, le transport du gaz non adsorbé est réduit et la sélectivité de la séparation des gaz augmente. Ce mécanisme de diffusion de surface ne fonctionne qu'à des températures et diamètres de pores bien définis. Dans les matériaux microporeux, les molécules de gaz se déplacent entre des sites d'adsorption par translation, en essayant de franchir la barrière énergétique imposée par la structure et la dimension des pores. A l'état gazeux, les molécules se déplacent avec un libre parcours moyen de l'ordre du diamètre des pores comme pour la diffusion de Knudsen d'où le nom de diffusion par translation de gaz ou diffusion de type Knudsen activée.

Dans le cas des nanotubes de carbone, lorsque le libre parcours moyen des molécules est plus grand que le diamètre des tubes et si la densité des gaz est faible, le transport suit le mécanisme de diffusion de Knudsen, qui se caractérise par un taux de diffusion de 2 à 3 ordres de grandeur plus faible que celui dans la phase gazeuse [64]. Cela peut entraîner une résistance sévère dans le transport des réactions catalytiques. La diffusion du méthanol à l'intérieur de nanotubes de carbone a été étudiée en employant la résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide en utilisant du ^{129}Xe hyperpolarisé (HP) comme molécule sonde [65]. La Figure 1.10 montre les spectres RMN-MAS du HP ^{129}Xe à 253K. Un signal à 0 ppm est attribué au Xe situé à l'extérieur des canaux (OUT-Xe) et un autre à moindre champ provient du Xe à l'intérieur des SWNTCs (IN-Xe). Lorsque les SWNTCs, où le ^{129}Xe a été pré-adsorbé, sont exposés à des vapeurs de méthanol, l'intensité du IN-Xe diminue rapidement, indiquant que le méthanol conduit le ^{129}Xe vers l'extérieur des canaux. Lorsque l'alimentation en méthanol est stoppée, le signal IN-Xe réapparaît et devient plus intense en fonction du temps ce qui indique la désorption du méthanol et l'entrée du ^{129}Xe dans les canaux des SWNTCs.

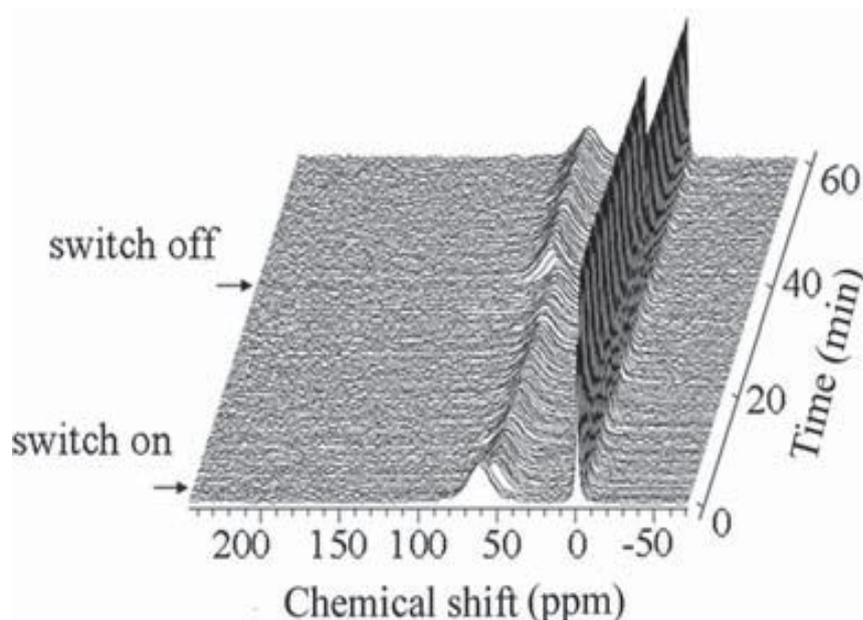


Figure 1.10 : Spectres RMN-MAS du HP ^{129}Xe enregistrés en fonction du temps pendant l'adsorption et la désorption de méthanol dans des SWNTCs à 253K [65].

A partir de ce changement d'intensité au cours de l'adsorption et de la désorption du méthanol, le taux de diffusion du méthanol a été estimée à dix fois plus élevé que celui à l'intérieur du MCM-41, qui présente une taille de pores comparable (~ 3 nm) aux NTCs. Le taux de diffusion plus rapide dans les nanotubes de carbone est probablement dû à une friction faible et des liaisons hydrogène entre les molécules de méthanol affaiblies. La simulation Monte-Carlo et la dynamique moléculaire ont confirmé que le coefficient de diffusion du méthanol est plus grand dans un SWNTC (10,10) que dans les pores d'une zéolithe VFI (1,5 nm de diamètre). Une diffusion plus rapide d'autres molécules dans les nanotubes de carbone par rapport à d'autres matériaux poreux a également été reportée [66]. Des diffusions plus rapides des gaz adsorbés ont également été prédites théoriquement dans des SWNTCs par rapport à des zéolithes ayant les mêmes tailles de pores. Par exemple, en utilisant des simulations atomistiques, Sholl *et al.* [67] ont indiqué que les gaz légers tels que l' H_2 et le CH_4 diffusent beaucoup plus rapidement dans des SWNTCs (10,10) qu'une ZSM-12. Une comparaison avec un autre SWNTC (12,8) a indiqué que la chiralité n'est pas importante pour la diffusion des gaz légers, car les deux SWNTCs présentant une chiralité différente ont montré à peu près les mêmes diffusivités. Le taux de diffusion renforcé a été souvent attribué à la surface lisse des nanotubes de carbone, de sorte que la présence de défauts peut ralentir le processus de diffusion [68].

En outre, plusieurs études présentent une description théorique des propriétés de transport exceptionnelles des liquides dans les NTCs. La perméabilité de ces canaux, qui possèdent un diamètre de quelques nanomètres, dépasse largement ce qui est prévue par les équations de l'hydrodynamique et la condition limite de non-glissement. Au cours des dernières années, plusieurs groupes ont effectué des expériences d'écoulement de l'eau et d'autres liquides dans des membranes de NTCs. Le groupe de K. Falk a observé une perméabilité des nanotubes à l'eau qui excède de plusieurs ordres de grandeurs celle d'autres types de matériaux poreux [69]. Ces études confirment la réduction du frottement de l'eau à l'intérieur des nanotubes, et cela d'autant plus que leur diamètre est petit. L'écoulement de l'eau au voisinage d'une paroi dépend de nombreux paramètres, et notamment des effets de confinement, du fait du faible espace disponible dans un nanotube, et des effets associés à la courbure plus ou moins importante des parois. Pour faire la part de ces effets, les physiciens ont étudié le frottement à l'interface entre de l'eau et une surface graphitique dans diverses configurations géométriques : entre deux plans de graphène, à l'intérieur de NTCs de différents diamètres et à l'extérieur de ces mêmes tubes (Figure 1.11). La modélisation du comportement de quelques milliers de molécules d'eau (de 800 à 15000) dans un volume de 25 à 500 nm³ (l'unité pertinente la plus proche étant le zepto-litre = 10⁻²¹ litre) a ensuite permis de déterminer la viscosité de l'eau et le coefficient de frottement entre l'eau et la surface. La première conclusion est que la réduction du frottement est due à une sorte d'incommensurabilité entre la structure de l'eau et celle du graphite. Les physiciens ont en outre montré le rôle crucial de la courbure des surfaces. Le frottement de l'eau entre deux plans de graphène ne dépend pas de leur espacement. En revanche, ce frottement augmente lorsque l'écoulement a lieu en dehors d'un nanotube et diminue lorsque l'eau est à l'intérieur, et cela d'autant plus que le diamètre est petit. Un résultat remarquable est que l'eau coule sans frottement à l'intérieur des nanotubes étudiés les plus petits. Ces travaux donnent ainsi une assise théorique solide à ce comportement tout-à-fait nouveau.

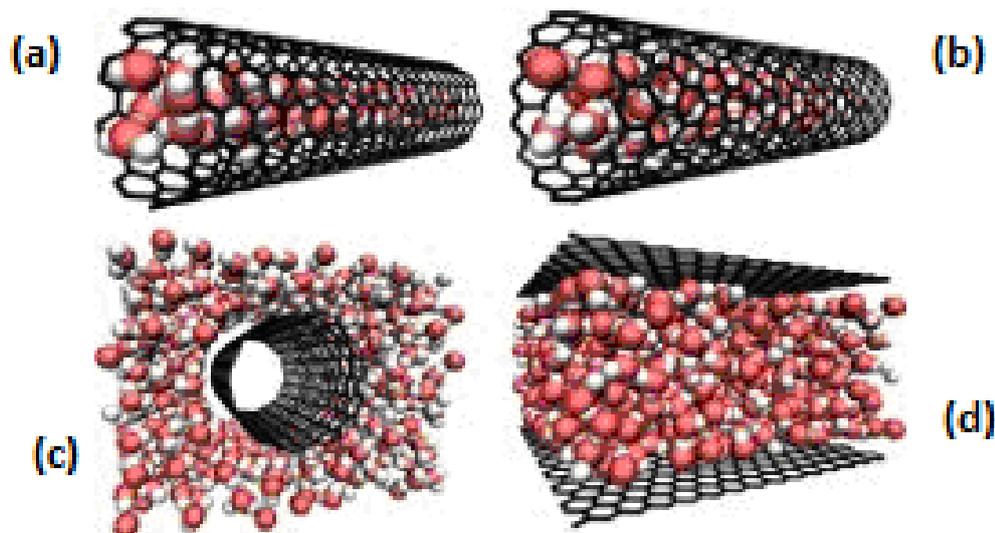


Figure 1.11 : Simulation numérique de l'écoulement de molécules d'eau dans des nanotubes de carbone en configuration armchair (a) ou zigzag (b), à l'extérieur de nanotubes zigzag (c) et entre deux plans de graphène (d) [69].

Des chercheurs [70] ont prouvé que des membranes dont les pores sont des NTCs ont une perméabilité aux gaz ou à l'eau nettement supérieure à celle de membranes commerciales en polycarbonate. Plus surprenant : une membrane poreuse de nitrure de silicium constituée de nanotubes alignés, dont le diamètre est inférieur à 2 nm, laisse passer des débits 10 à 1000 fois supérieurs à ce que prévoient les modèles théoriques habituellement utilisés. De ce fait, grâce à des pores en nanotubes de carbone, le débit des membranes est au moins multiplié par dix. Selon les chercheurs, le comportement de ces membranes semble lié au caractère exceptionnellement lisse de la surface des nanotubes et à des phénomènes d'ordonnement moléculaire. Grâce à ces propriétés spécifiques à l'échelle nanométrique, il est très avantageux d'utiliser des nanotubes de carbone comme de simples "tuyaux" à condition de parvenir à les aligner pour former des pores dans une structure membranaire et à les ouvrir pour laisser passer les fluides. Le procédé basé sur des technologies de dépôt chimique en phase vapeur et de gravure a permis de créer des membranes dont les pores sont constitués de nanotubes double parois. La première étape consiste à faire croître les nanotubes sur un support en silicium. La "forêt" de nanotubes bien alignés est noyée dans une matrice de nitrure de silicium. Les phases suivantes, par plusieurs procédés de gravure, permettent de dégager les têtes de nanotubes avant de les couper pour ouvrir les canaux. La densité des pores de nanotubes obtenue est $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et l'épaisseur de la membrane est de 3 μm .

Aujourd'hui, les chercheurs s'efforcent à maîtriser la sélectivité des membranes, en jouant sur le diamètre des NTCs et en greffant des fonctions chimiques sur leurs parois. Ainsi, dans une étude sur l'utilisation de NTCs comme membrane d'osmose inverse, B. Corry [71] présente un examen détaillé d'une solution aqueuse contenant des ions Na^+ et Cl^- qui se déplacent au travers de NTCs de différents diamètres et longueur. Il a été constaté que l'eau remplit tous les nanotubes de carbone, les nanotubes les plus larges présentant un débit plus élevé. Des colonnes mono-fil de molécules d'eau sont formées dans des nanotubes (5,5) et (6,6), alors que les nanotubes (7,7) et (8,8) plus larges, présentent deux et quatre rangées de molécules d'eau, respectivement. Il a été constaté qu'un ion Na^+ ne pouvait entrer dans les nanotubes de carbone (5,5) qu'en réduisant son nombre d'hydratation de 6 à 2, ce qui rend le processus très endothermique et donc peu probable. Toutefois, les NTCs avec des diamètres supérieurs exigent qu'un plus petit nombre de molécules d'eau soient perdues à partir de la première couche d'hydratation de Na^+ , avec des valeurs de 3 pour les nanotubes (6,6), à 1-2 et à 0 pour les nanotubes (7,7) et (8,8), respectivement. Le stripping de la couche d'hydratation crée une barrière à l'entrée qui est un ordre de grandeur supérieur à la barrière d'entrée de l'eau. Lorsqu'une pression hydrostatique est appliquée pour forcer le flux des molécules d'eau, des rejets de 100% des sels ont été mesurés pour les nanotubes (5,5) et (6,6), alors que pour les nanotubes (7,7) le rejet est de 95% et pour les nanotubes (8,8) de 48%. Ces résultats indiquent que des NTCs de faible diamètres pourraient être utilisés pour produire des membranes d'osmose inverse présentant une haute efficacité, une haute sélectivité, et de hauts flux.

La modification chimique des NTCs est souvent réalisée à partir d'acides forts et permet d'introduire divers groupes fonctionnels contenant de l'oxygène [72,73]. Z.E. Hughes *et al.* [74] se sont intéressés particulièrement à l'effet de la présence de groupes hydroxyle, acide carboxylique et carboxylate sur le transport de l'eau à travers une membrane de nanotubes de carbone fonctionnalisés, tel que déterminé par modélisation. Les résultats obtenus montrent que la présence des groupes acide carboxylique et carboxylate a la plus grande influence sur la pénétration de l'eau au travers des nanotubes. L'augmentation à la fois de la polarité des groupes fonctionnels et de leur nombre conduit à une réduction du coefficient de diffusion de l'eau à travers le nanotube, qui peut être réduit de moitié. Ceci s'accorde avec le mécanisme de retardement électrostatique proposé par B. Corry [75] pour le cas du tube fonctionnalisé. Le plus grand effet est obtenu lorsque les groupes acides carboxyliques sont soumis à des conditions basiques. Bien que les contre-ions sodium ne soient pas fortement coordonnés avec

les groupes carboxylates, ils restent dans la région interfaciale, réduisant la mobilité de l'eau et créant une barrière d'activation au renforcement local osmotique. Étant donné que l'eau de mer est en général légèrement alcaline, des applications pour le dessalement pourraient être envisagées.

I.3.4 Interaction entre les matériaux confinés et les nanotubes de carbone

En plus des effets physiques de confinement à l'intérieur des NTCs, la nature chimique des parois des pores peut influencer la structure et les propriétés des matériaux confinés par des interactions avec les couches de graphène des NTCs. Ceci a été observé pour les fullerènes, les molécules organiques, les métallocènes, les atomes et les clusters métalliques et les composés ioniques.

La molécule la plus souvent étudiée à l'intérieur des NTCs est le fullerène ou ses dérivés, qui sont bien connus comme peapods [76]. La cohésion de la structure d'un peapods est gouvernée par les forces de Van der Waals. Ces forces maintiennent les tubes en fagot, et les fullerènes à l'intérieur des tubes sur une structure unidimensionnelle. Plusieurs études théoriques ont été utilisées pour déterminer l'organisation, la position ainsi que l'orientation des fullerènes à l'intérieur des nanotubes de carbone [77-80]. Elles montrent que la dynamique des fullerènes (par exemple, des peapods de C_{60}) dans les NTCs était différente de celle dans la phase cristal. Notamment, il a été observé que les fullerènes possédaient des mouvements de ré-orientations rapides jusqu'à des températures inférieures d'au moins 60 K à la transition ordre-désordre dans le cristal. De plus, il a été mis en évidence un désordre orientationnel des fullerènes à très basse température. Ce résultat a été interprété d'une part en raison de la faible interaction entre le tube et les fullerènes et d'autre part par le fort caractère unidimensionnel des chaînes de fullerènes. Par exemple, les peapods de C_{70} présente un intérêt particulier de par la nature même du fullerène. En effet, le C_{70} est un molécule ovoïde. Par conséquent, ce dernier peut adopter des orientations différentes dans le nanotube de carbone en fonction du diamètre du nanotube et en supposant les molécules localisées sur l'axe du nanotube. On rencontre deux orientations majoritaires [81] : l'orientation du fullerène dite "lying" quand l'axe le long du fullerène est parallèle à l'axe du nanotube et l'orientation "standing" quand l'axe le long du fullerène est perpendiculaire à l'axe du nanotube. La Figure 1.12 est une représentation schématique des peapods de C_{70} lying et standing.

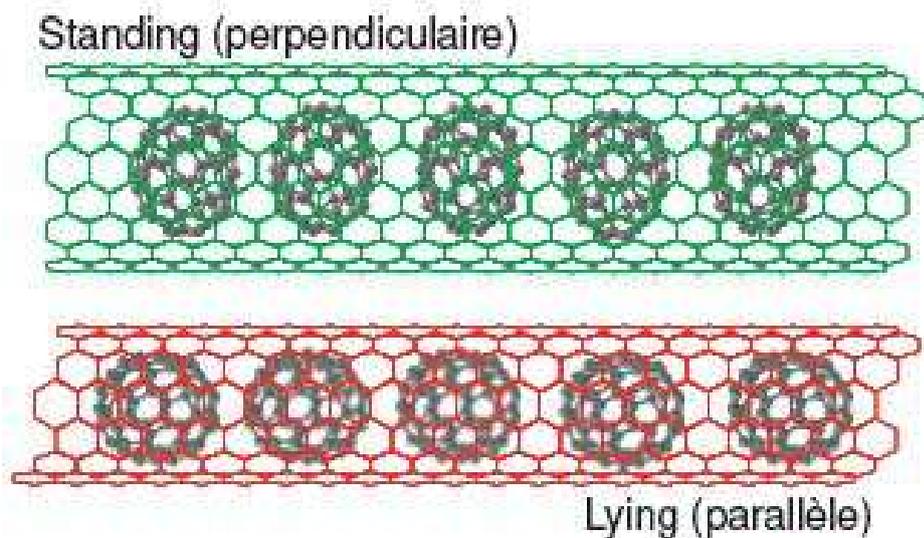


Figure 1.12 : Représentation schématique des peapods de C_{70} lying et standing [81].

En ce qui concerne les mécanismes de coalescence des fullerènes dans les peapods qui permettent de synthétiser des nanotubes de carbone bi-parois, plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer comment les fullerènes fusionnent les uns avec les autres. Un point de départ aux différents mécanismes est la création de liens covalents entre les molécules, le plus connu est la cycloaddition [2+2] [82]. S. Bandow *et al.* [83] ont fait appel à la présence d'atomes de carbone libres dans les nanotubes qui joueraient le rôle de précurseurs à la polymérisation des molécules. La formation de tubes internes dont les rayons sont proches de celui de la molécule de C_{60} a permis aux auteurs de conclure que les nanotubes de carbone internes croissent par la fusion de capsules dont les pentagones inertes se font face mais en faisant intervenir des unités de carbone libres C_2 qui favoriseraient la création de liens covalents entre capsules. D'autres mécanismes évoquent la collision des molécules. Smith *et al.* [84] observent la mise en mouvement des molécules de C_{60} dans les NTCs sous l'effet de l'irradiation du faisceau d'électron du microscope électronique. Ils expliquent la création de nanocapsules à l'intérieur des NTCs par collision des fullerènes. Finalement, on peut citer les travaux de Y. Zhao *et al.* [85] qui montrent à partir de considérations topologiques que la coalescence peut être expliquée par des rotations de liaisons C-C de type Stone-Wales (défaut de Stone-Wales).

Au delà des peapods, une autre famille de molécules qui a été fréquemment étudié est les métallocènes, tels que le bis-(cyclopentadiényle) cobalt [$CoCp_2$]. Les métallocènes sont des complexes organométalliques dans lesquels un métal de transition (Fe, Co...) est pris en

sandwich entre deux ligands cyclopentadiényles (Cp) disposés parallèlement. Khlobystov *et al.* [86] ont montré que l'énergie d'interaction entre le [CoCp₂] et les NTCs est prévue à seulement ~0.1 eV, ce qui est nettement inférieur à celle de l'interaction fullerène-nanotube. Cependant, la nature de l'interaction [CoCp₂]-NTC semble être plus complexe que des forces de Van der Waals pures. Le spectre obtenu par l'analyse de spectroscopie d'adsorption UV-Vis révèle que l'état d'oxydation du Co est changé de +2 à +3 du fait du transfert d'électrons au nanotubes lors de l'insertion de [CoCp₂] dans des SWNTCs [87]. Le transfert de charge à partir de molécules métallocènes a également été mis en évidence par le déplacement de la bande G du NTC en spectroscopie Raman, ce qui a été attribué à des vibrations des atomes de carbone le long de l'axe du nanotube [88]. Normalement les SWNTCs dopés de type "p" (déficit d'électrons, donc excès de trous) dans les conditions ambiantes retirent un électron de valence de l'ion Co, créant une charge positive sur la molécule et une charge négative sur le nanotube. Les molécules organiques ayant une grande affinité électronique ou un petit potentiel d'ionisation peuvent également produire un dopage de type "p" ou "n" (excès d'électrons) des SWNTCs, par transfert d'électrons entre la molécule et le nanotube, ou inversement [89]. En plus de la composante de van der Waals, les métallocènes et les autres molécules à activité redox devraient présenter une composante électrostatique importante dans leurs interactions avec les SWNTCs.

Plusieurs chercheurs ont également étudié l'insertion d'autres éléments tels que l'iode, des métaux et des nanofils de structures originales dans les nanotubes. Des simulations théoriques ont montré que les interactions des métaux de transition avec les parois intérieures des NTCs diffèrent de celles avec les couches planes de graphite en ce qui concerne les sites de liaison, les moments magnétiques et la direction du transfert de charge [90].

X. Fan *et al.* [91] ont utilisé la méthode de remplissage par un composé fondu pour insérer de l'I₂ dans les SWNTCs. Ils ont montré que les atomes d'iode dans les SWNTCs peuvent s'assembler en chaînes hélicoïdales (Figure 1.13). Les atomes se stabilisent dans la cavité interne du nanotube sous la forme de deux chaînes en forme d'hélices qui s'entrelacent. La structure hélicoïdale s'oriente suivant des directions privilégiées à l'intérieur du nanotube de sorte que la distance entre les atomes d'une même chaîne soit commensurable avec la périodicité des atomes de carbone dans l'enroulement du nanotube [92].

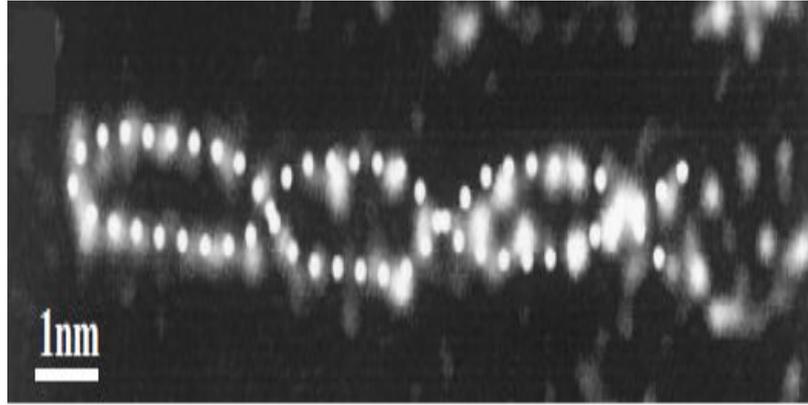


Figure 1.13 : Cliché MET en fond noir d'un SWNTC rempli avec I_2 [91].

Par la suite, un grand nombre d'halogénures de faibles tensions de surface ont été insérés à l'intérieur de SWNTCs tels AgI, AgBr [93], KI [94,95], CoI_2 [96] $GdCl_3$ [97] ou $ZrCl_4$ [98]. Ces composés sont particulièrement intéressants pour synthétiser des fils de basse dimensionalité composés seulement de quelques plans atomiques. Au cours du remplissage, les composés des chlorures et des iodures attaquent chimiquement les nanotubes au niveau des défauts structuraux de manière analogue à l'acide nitrique ou à l'oxydation à l'air. Ces matériaux sont des systèmes modèles pour étudier l'effet de confinement dans le nanotube sur la structure du cristal encapsulé [99,100]. La Figure 1.14 présente une étude de MET d'un monocristal de KI composé seulement de deux plans atomiques dans un SWNTC de 1,4 nm de diamètre [94]. Chaque plan est composé d'une succession d'atomes de K et de I et tous les atomes sont en contact avec la surface du SWNTC (Figure 1.14 a). Le fil de KI s'oriente préférentiellement suivant l'axe du nanotube selon l'orientation $\langle 001 \rangle$ du composé à l'état massif. La distance entre deux atomes de K et de I dans le plan perpendiculaire à l'axe du nanotube est plus grande que le long du nanotube. La modification des distances cristallographiques selon le plan perpendiculaire à l'axe du SWNTC provient du confinement dans le nanotube (Figure 1.14 b).

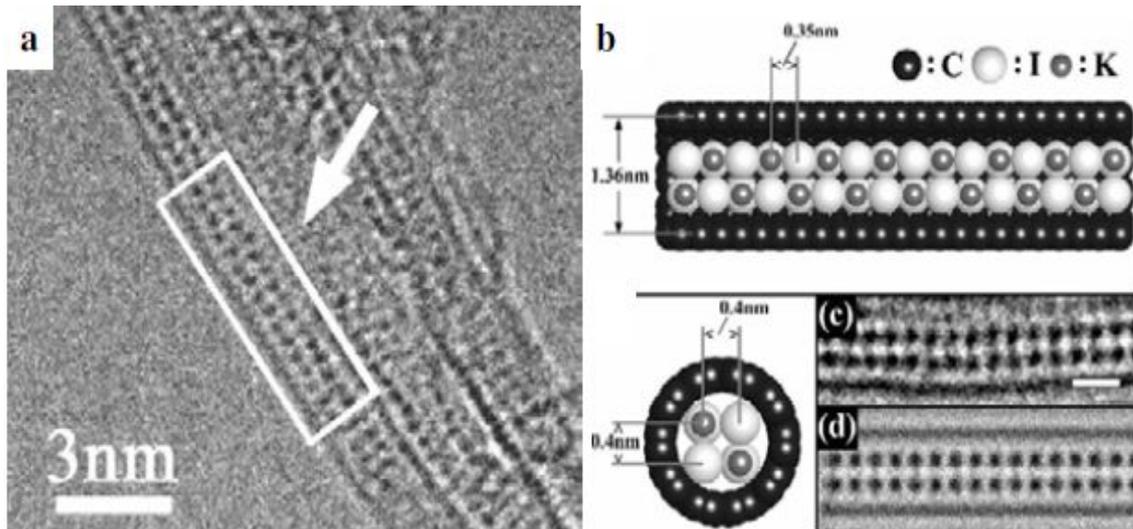


Figure 1.14 : (a) Cliché MET haute résolution de SWNTCs remplis de KI. Chaque point noir correspond à la surperposition d'un atome de K et d'un atome de I. (b) Modélisation de l'empilement des atomes de K et de I dans un nanotube (10,10) de 1,4 nm de diamètre. (c) Agrandissement de la région indiquée par la flèche et le rectangle blanc sur l'image MET en (a). (d) Simulation de l'image MET (c) correspondant à la structure de la figure (b) [94].

En outre, les différentes études théoriques portant sur l'insertion de matériaux ferromagnétiques dans les nanotubes prédisent une forte interaction entre le métal ferromagnétique et le nanotube, conduisant à des polarisations de spin élevées, ainsi qu'à des moments magnétiques importants [101,102]. A. Leonhardt *et al.* [103] montrent des propriétés magnétiques inhabituelles obtenues pour des systèmes nanotubes de carbone remplis de fer ayant une structure cubique face centrée. Les ensembles de croissance de nanotubes alignés peuvent atteindre une valeur de coercivité jusqu'à 130 mT (fer en vrac 0.09 mT).

La morphologie tubulaire des plans de graphène fait que les NTCs sont différents en comparaison avec les autres supports carbonés. Les études de W. Chen *et al.* [104] montrent que la déviation à la planarité des plans de graphène provoque un déplacement de la densité d'électron π de la surface intérieure concave à la surface extérieure convexe ; ce qui conduit la surface intérieure à être pauvre en électrons et la surface extérieure enrichie en électrons [104-106]. Cette caractéristique peut influencer la structure et les propriétés des métaux mis en contact avec les différentes surfaces des NTCs.

Ainsi, les propriétés redox de nanoparticules de métal et d'oxyde métallique ont été modifiées lorsqu'ils sont confinés à l'intérieur des canaux de nanotubes de carbone [104]. Par exemple, la Figure 1.15 représente les profils de désorption à température programmée sous He de NTCs de différents diamètres intérieurs remplis avec des particules de Fe_2O_3 , ainsi que leur spectres Raman. Les résultats montrent que la réduction de l'oxyde de fer confiné par le carbone a été facilitée par rapport à des particules d'oxyde déposées à l'extérieur et qu'elle est devenue plus facile avec une diminution de diamètre du canal des NTCs.

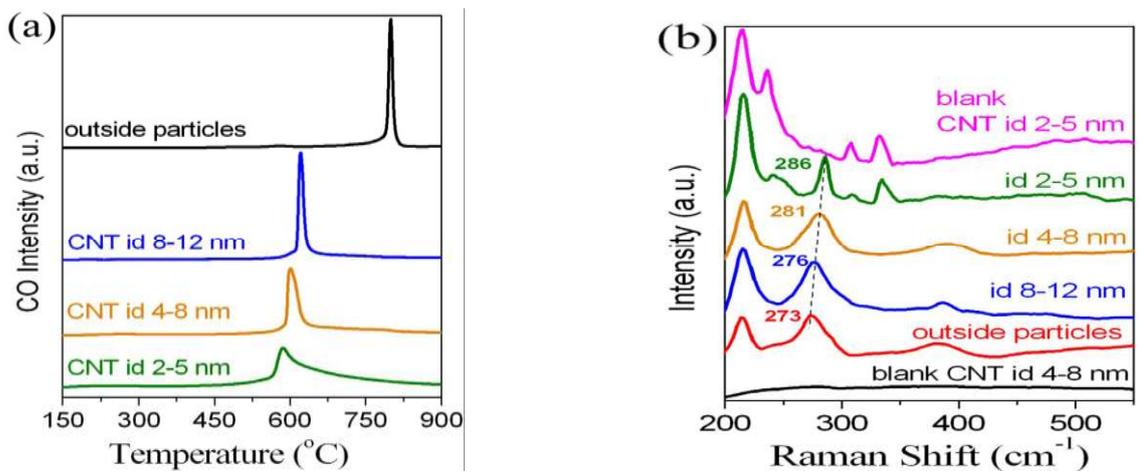


Figure 1.15 : (a) Profils de désorption à température programmée sous He de NTCs de différents diamètres intérieurs remplis avec des particules de Fe_2O_3 et (b) leur spectres Raman [104].

D'autre part, la réoxydation du fer métallique présent à l'intérieur des nanotubes de carbone a été retardée par rapport à celle des particules dispersées sur la surface extérieure des NTCs. Les auteurs ont proposé que cela était peut-être le résultat d'interactions entre les nanoparticules métalliques et la surface des NTCs. L'étude théorique de H.L. Gao *et al.* [107] indique que les clusters métalliques localisés à l'intérieur des NTCs donnent plus d'électrons aux parois des NTCs que ceux sur la surface extérieure, du fait du potentiel électrostatique causé par l'effet de la courbure. L'amélioration du transfert d'électrons due au métal ferromagnétique inséré dans les NTCs pourrait servir à fabriquer des émetteurs de champ à base de NTCs [108]. Le transfert d'électrons des métaux confinés vers les parois des NTCs peut être maximisé par un contact ohmique intime entre les métaux et les canaux internes des NTCs, ce qui conduit à une haute densité d'électrons sur la surface des NTCs.

De façon similaire, les études de A. Tavasoli [109] sur des NTCs remplis de cobalt montrent que la taille des particules à l'intérieur des NTCs est plus petite (4-11 nm) que celle des particules déposées sur la surface extérieure (> 40 nm). L'agglomération de l'oxyde de cobalt à l'intérieur des canaux des NTCs est faible, un phénomène lié à la fois à l'interaction métal-surface intérieure des tubes et à la restriction spatiale dans les canaux des NTCs. On peut conclure que, dû à une faible densité en électrons des sites intérieurs des NTCs, l'interaction entre les oxydes de cobalt et le support peut être plus forte, ce qui conduit à des taux de frittage inférieurs à ceux des particules localisées sur la surface externe des NTCs. En outre, étant donné que les particules à l'intérieur des tubes sont relativement moins mobiles, le frittage est considérablement limité.

Des premières études de catalyseurs à base de ruthénium supporté sur des NTCs ont révélé des effets de modification importants sur la structure locale du Ru, en particulier sa densité électronique. Les travaux de sortie des nanotubes de carbone mono-, double- et multiparois varient de 4.7 à 4.9 eV [110]. Lors de la décoration par des nanoparticules de Ru, le travail de sortie du composite a été abaissé en raison du transfert d'électrons du Ru vers les NTCs [111]. Il est probable que le Ru à l'extérieur transfère moins d'électrons étant donné que la surface extérieure du NTC a déjà une forte densité d'électrons. En comparaison, il pourrait être plus facile pour le Ru localisé à l'intérieur à donner plus d'électrons car il est localisé sur la surface relativement pauvre en électrons. Par conséquent, il est proposé que les catalyseurs à base de Ru supporté à l'intérieur et à l'extérieur des NTCs présentent une densité électronique différente, résultant des interactions Ru-NTC, qui peut être la raison d'une activité catalytique différente dans la réaction de synthèse de l'ammoniac [44].

1.3.5 Réactions catalysées par les NTCs en milieu confiné

Comme la plupart des matériaux carbonés, en plus de leur utilisation comme supports, les NTCs ont été aussi utilisés comme catalyseur pour certaines réactions spécifiques, comme la déshydrogénation oxydante de l'éthylbenzène en styrène [112], du propane en propène [113], l'oxydation sélective de H₂S [114], l'esterification [115] et l'hydroxylation [116].

La modification de l'adsorption, de la diffusion et de la structure électronique des molécules confinées devrait se traduire par une réactivité différente. Des études théoriques prédisent que les réactions chimiques peuvent être influencées par le confinement dans les canaux des NTCs en raison du volume réduit de façon significative et de l'interaction des

molécules avec les parois des NTCs [5,117-119]. Santiso *et al.* [5] ont identifié une série d'effets différents, y compris : a) des changements dans l'état thermodynamique du système dûs aux interactions avec les parois des pores ; et b) l'adsorption sélective, et les contraintes géométriques qui peuvent affecter l'équilibre chimique, les rythmes cinétiques et le mécanisme de la réaction. L'importance relative de chaque facteur pourrait être très différente pour différentes réactions chimiques. Par exemple, la réaction d'échange de D et H₂ pour former HD et H a été prédite pour être considérablement améliorée à l'intérieur de NTCs en comparaison avec la même réaction en phase gazeuse [117]. En outre, les probabilités de réaction étaient considérablement plus élevées à l'intérieur des NTCs de plus faible diamètre. Cette amélioration a été attribuée à un effet stérique impliquant l'alignement de la molécule H₂ le long de l'axe du tube. Une autre étude théorique a suggéré que les réactions d'isomérisation du n-butane, du 1-butène et du 1,3-butadiène peuvent être modifiées de manière significative par l'encombrement stérique à l'intérieur des NTCs, avec une taille des pores comparable aux dimensions moléculaires [118].

H. Yu *et al.* [120] ont démontré que les NTCs peuvent permettre une excellente activité pour l'oxydation aérobie du cyclohexane. Les performances catalytiques de matériaux carbonés, dont le charbon actif (AC), les NTCs multi-parois et de catalyseurs métalliques typiques, montrent que les matériaux carbonés sont actifs pour l'oxydation de C₆H₁₂. Dans des conditions similaires, les NTCs permettent une activité de 2 à 10 fois plus élevée que celle des catalyseurs Au/ZSM-5 [121] et FeAlPO [122]. En effet, une conversion de 34,3% a été obtenue sur les NTCs, ce qui est remarquablement plus élevée que celle des catalyseurs AC (15,5%), Au/ZSM-5 (15,0%) et FeAlPO (3,9%). Lorsque des atomes d'azote sont introduits pour doper les domaines graphitiques, la réaction permet la production d'acide adipique avec des sélectivités aussi élevées que 60% et une conversion supérieure à 40%.

Halles *et al.* [123] ont montré par la théorie de la fonctionnelle hybride de la densité que la polarisabilité des NTCs était responsable d'un mécanisme d'interaction pour une réaction impliquant des espèces dipolaires. L'enthalpie et l'énergie d'activation de la réaction de Menshutkin ($\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3\text{CH}_3^+ + \text{Cl}^-$), dans lequel le produit chargé $[\text{NH}_3\text{CH}_3]^+[\text{Cl}]^-$ a été formé, sont modifiées. Les espèces produites ont été stabilisées à l'intérieur des NTCs dans un volume de réaction réduit significativement par rapport à la phase gazeuse, ce qui rend la réaction globale plus favorable. Par exemple, l'endothermicité de la réaction a été réduit de plus de 23 kcal/mol dans des nanotubes (9,0). L'énergie d'activation est également significativement diminuée par rapport à celle de la phase gazeuse. Il a été proposé que l'effet

de confinement dans les NTCs sur l'enthalpie de réaction, ressemblait à celui de la solvation dans les solvants de faible constante diélectrique [123].

En plus de calculs théoriques qui montrent les effets du confinement à l'intérieur des NTCs, Kondratyuk *et al.* [124] ont réalisé une étude expérimentale intéressante sur la réaction entre le 1-heptène et les atomes d'hydrogène. Une faible réactivité du 1-heptène physisorbé pour l'hydrogène atomique a été observée à l'intérieur des SWNTCs, par rapport aux molécules de 1-heptène adsorbées sur des sites externes des SWNTCs. Cela a été attribué à un effet de blindage des parois des nanotubes, qui empêche les espèces hydrogène atomiques réactives d'entrer pour réagir avec la double liaison du réactif confiné.

I.3.6 Réactions catalytiques sur des particules métalliques confinées à l'intérieur des nanotubes de carbone

Bien que des métaux ou des oxydes métalliques aient été introduits avec succès dans les canaux des NTCs peu après leur découverte [125,126], la catalyse sur les espèces métalliques confinées n'a été étudiée que récemment. Ceci est largement dû à la difficulté d'obtenir en grande quantité des nanotubes remplis pour les applications catalytiques, en particulier à l'intérieur de nanotubes présentant des diamètres intérieurs inférieurs à 10 nm. Néanmoins, il y a un intérêt croissant pour ce sujet, et un certain nombre d'études ont montré que l'activité, la sélectivité et même la stabilité des particules pourraient être modifiées par le confinement, par rapport à des réactions effectuées sur des catalyseurs métalliques greffés sur les parois extérieures des NTCs, ou sur d'autres matériaux carbonés.

I.3.6.1 Réactions catalytiques en phase liquide

Z. Chen *et al.* [127] ont étudié des réactions d'hydrogénation asymétriques utilisant des nanoparticules de Pt confinées dans les canaux de NTCs. L'activité et l'énantiosélectivité des nanocatalyseurs au Pt confiné à l'intérieur des nanocanaux des NTCs (dénote Pt/NTCs, Figure 1.16) sont énormément améliorées pour l'hydrogénation asymétrique d' α -cétoesters en utilisant la cinchonidine comme inducteur de chiralité. La valeur du TOF obtenue sur Pt/NTCs est supérieure à $1,0 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$, ce qui est parmi les valeurs de TOF les plus élevées jamais rapportées pour les hydrogénations asymétriques hétérogènes [128-130]. Cette valeur du TOF est encore beaucoup plus élevée que celle des nanocatalyseurs de Pt chargés sur la

surface extérieure des NTCs ($1,5 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$). L'analyse par microscopie électronique en transmission, les études d'adsorption et cinétiques révèlent que l'activité et l'énantiosélectivité élevées des nanoparticules de Pt confinées à l'intérieur des NTCs sont associées avec l'enrichissement très élevé d'inducteur de chiralité et des réactifs à l'intérieur des canaux des NTCs. Ces résultats montrent les potentialités importantes et uniques de la catalyse asymétrique dans les nanotubes, et indiquent que les nanocanaux des NTCs sont des nanoréacteurs très efficaces pour les hydrogénations asymétriques hétérogènes.

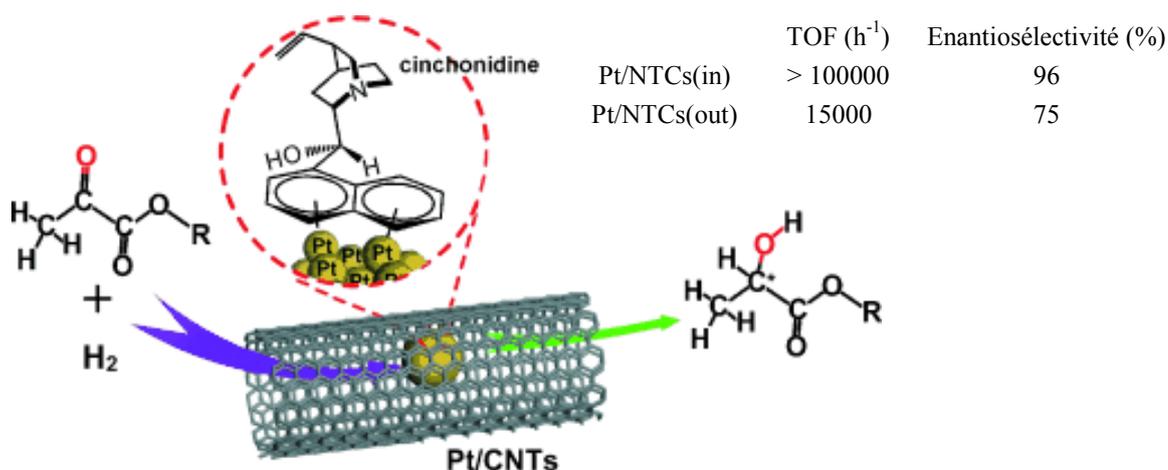


Figure 1.16 : Hydrogénation asymétrique d' α -cétoesters sur des nanoparticules de Pt encapsulées dans des NTCs, avec la cinchonidine comme inducteur de chiralité [127].

Des particules de Cu confinées à l'intérieur de NTCs de différents diamètres ont été utilisées comme catalyseurs pour l'hydrogénation de l'acétate de méthyle (MeOAc) [131]. Les résultats ont montré que les NTCs avec les diamètres intérieurs les plus petits (environ 12 nm) permettaient un effet d'auto-réduction plus fort sur les nanoparticules de Cu confinées. En outre, le catalyseur à base de Cu confiné à l'intérieur des NTCs a montré des performances catalytiques (conversion 11.3%) plus élevées que celles du catalyseur à base de nanoparticules de Cu chargées à l'extérieur des NTCs (conversion 7.4%).

Des particules de Pd de tailles de 4-6 nm ont également été introduites à l'intérieur de MWNTCs de plus grands diamètres intérieurs (40 nm) [132]. Ce catalyseur (Pd/MWNTCs) a montré de bonnes performances pour l'hydrogénation sélective du cinnamaldéhyde, qui contient à la fois les liaisons C=O et C=C. Une conversion de 100% a été obtenue après 25h par rapport à 27h pour un catalyseur Pd/AC de plus grande surface spécifique. En outre, une sélectivité beaucoup plus élevée (90% par rapport à environ 50%) pour

l'hydrocinnamaldéhyde (en raison de l'hydrogénation sélective de liaison C=C) a été obtenue. Les interactions particulières métal-support et l'absence de micropores et de groupes oxygénés de surface sur le support de NTC ont été proposées pour être responsable de ces résultats.

P. Serp *et al.* [43] ont rapporté une meilleure performance catalytique pour la même réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde, mais avec une sélectivité inverse, en utilisant des particules de PtRu confinées à l'intérieur de MWNTCs de 40 nm de diamètres intérieurs moyens (PtRu@NTCs) comme catalyseurs. Le catalyseur PtRu@NTCs présente 80% de particules de 2 nm de diamètres situées à l'intérieur des NTCs et le reste de 2,5 nm de diamètre situé sur les parois extérieures. La valeur du TOF sur ce catalyseur PtRu@NTCs est près de 3 fois plus élevée et la sélectivité en alcool cinnamique (résultant de l'hydrogénation sélective de la liaison C=O) est de 95%, soit plus du double que celles obtenues sur un catalyseur de PtRu non supporté avec une taille de particules similaire (2,2 nm). De plus, la sélectivité peut être linéairement corrélée au pourcentage de nanoparticules situées à l'intérieur des NTCs. Ces résultats peuvent être attribués au confinement à la fois de la phase active et des réactifs dans la cavité interne des NTCs.

X. Yang *et al.* [133] ont utilisé des NTCs remplis avec du Fe comme catalyseurs pour la réaction d'oxydation aérobie du cyclohexane. Cette réaction est catalysée par le carbure de surface (Figure 1.17). Une activité sans précédent (une conversion d'environ 37%) et une sélectivité en acide adipique d'environ 60% sont obtenues en remplissant les NTCs avec environ 20% en poids de Fe métallique. Cette amélioration est due à un transfert d'électrons accru du Fe vers les nanotubes de carbone, ce qui suggère une méthode prometteuse pour améliorer la catalyse des surfaces externes des nanotubes de carbone à partir de l'intérieur.

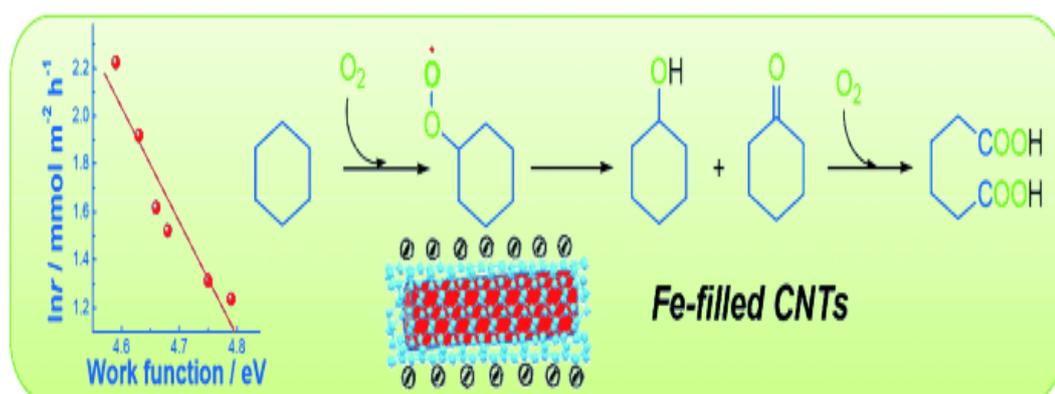


Figure 1.17 : Oxydation du cyclohexane par des NTCs contenant du Fe confiné [133].

I.3.6.2 Réactions catalytiques en phase gazeuse

Plusieurs études visent à utiliser des nanotubes de carbone contenant des particules métalliques comme catalyseurs dans la conversion du gaz de synthèse. La conversion d'un gaz de synthèse (mélange de CO et H₂) en éthanol sur des catalyseurs à base de Rh a été étudiée. Dans les études de X. Pan *et al.* [46], des nanoparticules d'un mélange de Rh, Mn, Li et Fe avec une proportion en poids de 1:1:0.075:0.05, ont été introduites dans des NTCs (4-8 nm de diamètres intérieurs) (dénomé RMLF-in-NTCs) par une méthode par voie humide en utilisant les forces de capillarité des tubes et assistée par un traitement aux ultrasons et une agitation. A titre de comparaison, la même composition de métaux a été dispersée sur un support de silice conventionnel pour obtenir un catalyseur RMLF-on-SiO₂. La Figure 1.18 (a) montre que l'activité de RMLF-in-NCTs est nettement améliorée, en particulier à des températures élevées. Le rendement en C₂ oxygénés (selectivité pour l'éthanol >76%) à 330°C est de 84,4 mol mol⁻¹Rh h⁻¹, soit plus du double de celui de RMLF-on-SiO₂. Plus remarquable, la sélectivité pour le sous-produit indésirable, le CH₄, est réduite à environ 15%, alors qu'elle est de 41% pour RMLF-on-SiO₂. En outre, aucune désactivation évidente de RMLF-in-NTCs n'est observée sur une période de 180h.

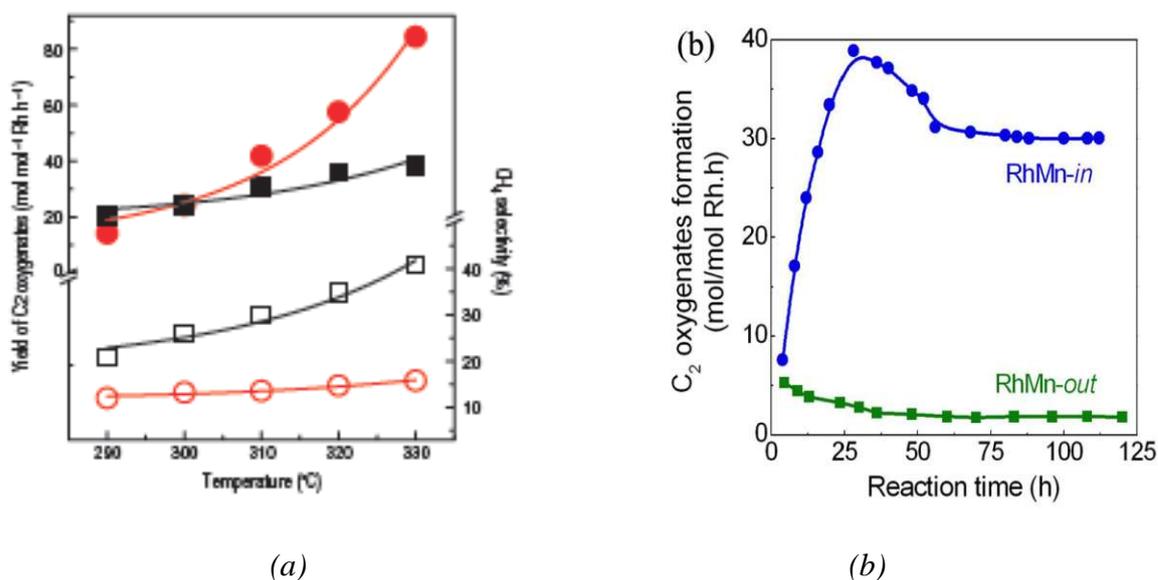


Figure 1.18 : (a) Rendement en C₂ oxygénés et sélectivité en CH₄ en fonction de la température. Cercles: RMLF-in-NTCs; Carrés: RMLF-on-SiO₂. Les symboles remplis indiquent le rendement en C₂ oxygénés et les symboles ouverts indiquent la sélectivité en CH₄. (b) Rendement en C₂ oxygénés sur RhMn-in et RhMn-out en fonction du temps [46].

Pour déterminer l'effet du canal des NTCs, deux mélanges de métaux à base de Rh et Mn ont été déposés à la fois à l'intérieur et à l'extérieur de NTCs, notés RhMn-in et RhMn-out, respectivement. L'analyse MET a indiqué que la taille des particules n'était pas le seul facteur influant sur l'activité, car les deux catalyseurs frais avaient des distributions de taille similaire (1-4 nm). Après 112 h de réaction, la taille des particules à l'intérieur des canaux se situe à environ 4-5 nm, en fonction du diamètre intérieur moyen des NTCs, tandis que celle des particules sur la surface extérieure a augmenté à environ 8 nm. Evidemment, les canaux des NTCs ont limité la croissance des particules à l'intérieur, et la taille de 3-4 nm correspond à l'activité maximale. En outre, la conversion en C₂ oxygénés (Figure 1.18 (b)) a montré que l'activité de RhMn-out diminue de façon continue à partir de la valeur initiale en fonction du temps de réaction, au contraire de RhMn-in. Après 120 h de réaction, le rendement en C₂ oxygénés sur RhMn-out est 16 fois inférieur à celui sur RhMn-in. Cela démontre une amélioration remarquable de l'activité pour les particules à l'intérieur par rapport à celle des particules déposées à l'extérieur des NTCs.

M. Trépanier *et al.* [134] ont rapporté les propriétés catalytiques intéressantes de catalyseurs à base de cobalt supportés sur les NTCs (Co/NTCs) préparés par les différentes méthodes. Les résultats obtenus montrent que la plupart des particules de petits diamètres (2-6 nm) sont situées à l'intérieur des NTCs. Du point de vue de l'activité catalytique, les rendements de synthèse Fischer-Tropsch et le pourcentage de la conversion du CO (environ 40-50%) obtenus pour les catalyseurs Co/NTCs étaient plus élevés que ceux obtenus pour les catalyseurs à base de cobalt supportés sur d'autres supports [135,136]. L'utilisation des NTCs a également entraîné une légère diminution de la distribution des produits de la synthèse Fischer-Tropsch et conduit à abaisser les poids moléculaires des hydrocarbures [134].

1.4 CONCLUSIONS

La morphologie tubulaire des nanotubes de carbone avec des diamètres de l'ordre du nanomètre a créé de grandes opportunités pour les études chimiques dans des espaces confinés, non seulement parce que les parois minces de carbone offrent une protection contre la dégradation, mais aussi parce que les tubes présentent des effets de confinement fascinants. L'encapsulation de molécules et de matériaux hôtes a démontré un potentiel exceptionnel pour produire des nanostructures unidimensionnelles qui peuvent susciter de nouvelles propriétés électroniques, magnétiques et catalytiques.

Un nombre croissant d'études montrent que le confinement pourrait permettre un excellent réglage des performances catalytiques sans modifier beaucoup la composition du catalyseur. Si l'on considère la nature des effets de confinement, ils peuvent être soit physiques, soit chimiques. Les effets physiques sont simples, et liés à la géométrie des canaux des NTCs, c'est-à-dire à la restriction spatiale sur l'orientation et la conformation des molécules ou des nanoparticules confinées. Les facteurs chimiques sont dues à la nature chimique des pores qui influe sur l'interaction de la phase confinée avec les parois des pores. En outre, la nature chimique des pores peut être réglée en introduisant des hétéroatomes dans le réseau de graphène, tels que le bore ou l'azote. Ceci est souvent concomitant avec une structure électronique modifiée. Cela peut en outre affecter l'adsorption, la diffusion et la stabilisation sélective de certains réactifs, des intermédiaires ou des produits à travers des interactions, et peut donc avoir un effet profond sur les équilibres et les taux de conversion des réactions. L'interaction peut également modifier la structure des catalyseurs et peut changer complètement les mécanismes réactionnels.

Il semble que tous les effets cités ci-dessus peuvent influencer plus ou moins les réactions catalytiques en fonction des métaux sélectionnés, des diamètres des nanotubes de carbone et des réactions spécifiques réalisées. L'effet de confinement est souvent un résultat collectif de plusieurs de ces paramètres. Bien que de larges efforts ont été faits pour évaluer l'importance relative de chaque facteur afin d'obtenir une vision globale, dans la plupart des cas il est encore très difficile de les distinguer. Il faudrait certainement pouvoir disposer de : a) NTCs avec une taille, une structure et des propriétés mieux définies ; ainsi que b) de techniques efficaces pour remplir les nanotubes de faible diamètre à grande l'échelle ; et c) de pouvoir disposer de techniques de caractérisation pour examiner le rôle catalytique des structures locales dans les conditions de travail. Dans le même temps, des simulations théoriques sur des modèles plus proches de systèmes réalistes pourraient offrir une meilleure compréhension des effets de confinement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E.E. Santiso, M.K. Kostov, A.M. George, M. Buongiorno Nardelli, K.E. Gubbins, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 5570-5579.
- [2] E.E. Santiso, A.M. George, M. Sliwinska-Bartkowiak, M. Buongiorno Nardelli, K.E. Gubbins, *Adsorption* 11 (2005) 349-354.
- [3] W.A. Solomonsz, G.A. Rance, M. Suyetin, A. La Torre, E. Bichoutskaia, A.N. Khlobystov, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 13180-13187.
- [4] D.M. Vriezema, M.C. Aragonès, J.A.A.W. Elemans, J.J.L.M. Comelissen, A.E. Rowan, R.J.M. Nolte, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1445-1489.
- [5] E.E. Santiso, A.M. George, C.H. Turner, M.K. Kostov, K.E. Gubbins, M. Buongiorno Nardelli, M. Sliwinska-Bartkowiak, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 766-777.
- [6] E.E. Santiso, A.M. George, K.E. Gubbins, M. Buongiorno Nardelli, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 084711.
- [7] M.K. Kostov, E.E. Santiso, A.M. George, K.E. Gubbins, M. Buongiorno Nardelli, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 136105.
- [8] M. Planck, *Appl. Surf. Sci.* 182 (2001) 192-195.
- [9] J. Pikunic, R.J.M. Pellenq, K.T. Thomson, J.-N. Rouzaud, P. Levitz, K.E. Gubbins, *Stud. Surf. Sci. Cata.* 132 (2000) 647-652.
- [10] O. Byl, P. Kondratyuk, J.T. Yates, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4277-4279.
- [11] H.K. Christenson, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 95-133.
- [12] D. Lesthaeghe, V.V. Speybroeck, M. Waroquier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 5222-5226.
- [13] B. Smit, T.L.M. Maesen, *Nature* 451 (2008) 671-678.
- [14] V. Leon, Thèse, Université d'Orléans (2006).
- [15] W. Cai, M. Tan, G. Wang, L. Zhang, *Appl. Phys. Letters* 69 (1996) 2980-2982.
- [16] W. Cai, L. Zhang, *J. Phys. Condensed Matter* 8 (1996) L591-L596.
- [17] W. Cai, L. Zhang, *J. Phys. Condensed Matter* 9 (1997) 7257-7267.
- [18] W. Cai, H. Hofmeister, T. Rainer, W. Chen, *J. Nanoparticle Research* 3 (2001) 443-453.
- [19] S.K. Mandal, R.K. Roy, A.K. Pal, *J. Phys. D. Appl. Phys* 35 (2002) 2198-2205.
- [20] O. Samarskaya, O. Dag, *J. Col. Inter. Sci* 238 (2001) 203-207.

- [21] M. Monthieux, P. Serp, E. Flahaut, C. Laurent, A. Peigney, M. Razafinimanana, W. Bacsa, J.M. Broto. In B. Chushan, Ed., Springer handbook of nanotechnology, 2nd rev. extend. Ed., Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, (2007) 43-112.
- [22] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56-58.
- [23] M. Oubenali, Thèse, Université de Toulouse (2011).
- [24] B.I. Yakobson, C.J Brabec, J. Bernholc, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 2511-2514.
- [25] G. Overney, W. Zhong, D. Tománek, Zeitschrift für Physik D - Atoms Molecules and Clusters. 27 (1993) 93-96.
- [26] J.P. Lu, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 1297-1300.
- [27] A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, M. Treacy, Phys. Rev. B 58 (1998) 14013-14019.
- [28] J.Y. Huang, S. Chen, Z.Q. Wang, K. Kempa, Y.M. Wang, S.H. Jo, G. Chen, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, Nature 439 (2006) 281-281.
- [29] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S.D. Vries, J. Gorman, Nature 363 (1993) 605-607.
- [30] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 45 (1992) 6234-6242.
- [31] T. White, T.N. Todorov, Nature 393 (1998) 240-242.
- [32] M. Ouyang, J.L. Huang, C.M. Lieber, Acc. Chem. Res. 35 (2002) 1018-1025.
- [33] Trends in Nanotechnology Research, Edited by Eugene V. Dirote, Nova Science Publishers, New York, 2004.
- [34] M.E. Itkis, F. Borondics, A. Yu, R.C. Haddon, Science 312 (2006) 413-416.
- [35] L. Chunhua, Y. Kefu, R. Dianbo, L. Ji, X. Cailu, W. Dehai, Science in China Series E: Technological Sciences Vol 46, N° 3 (2003).
- [36] S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V. Hadjiev, W. Holmes, B. Files, L. Yowell, Carbon 42 (2004) 1783-1791.
- [37] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical properties of carbon nanotubes. London : Imperial College Press, London (1998).
- [38] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, Rep. Prog. Phys. 60 (1997) 1025-1062.
- [39] P.M. Ajayan, S. Iijima, Nature 361 (1993) 333-334.
- [40] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, Nature 362 (1993) 522-525.

- [41] E.E. Santiso, A.M. George, C.H. Turner, M.K. Kostov, K.E. Gubbins, M. Buongiorno-Nardelli, M. Sliwinska-Bartkowiak, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 766-777.
- [42] D. Ugarte, A. Chatelain, W.A. de Heer, *Science* 274 (1996) 1897-1899.
- [43] P. Serp, E. Castillejos, *ChemCatChem* 2 (2010) 41-47.
- [44] X. Pan, X. Bao, *Acc. Chem. Res.* 44 (2011) 553-562.
- [45] M.A. Correa-Duarte, N. Sobal, L.M. Liz-Marzan, M. Giersig, *Adv. Mater.* 16 (2004) 2197-2184.
- [46] X. Pan, Z. Fan, W. Chen, Y. Ding, H. Luo, X. Bao, *Nat. Mater.* 6 (2007) 507-511.
- [47] R.M.M. Abbaslou, A. Tavassoli, J. Soltan, A.K. Dalai, *Appl. Catal. A: Gen.* 367 (2009) 47-52.
- [48] H. Zhang, X. Pan, J. Liu, W. Qian, F. Wei, Y. Huang, X. Bao, *ChemSusChem* 4 (2011) 975-980.
- [49] R. Kitaura, R. Nakanishi, T. Saito, H. Yoshikawa, K. Awaga, H. Shinohara, *Angew Chem Int. Ed.* 48 (2009) 8298-8302.
- [50] M.K. Kostov, H. Cheng, A.C. Cooper, G.P. Pez, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 146105.
- [51] H. Ulbricht, G. Moos, T. Hertel, *Phys. Rev. B.* 66 (2002) 075404(1-7).
- [52] H. Ulbricht, G. Kriebel, G. Moos, T. Hertel, *Chem. Phys. Lett.* 363 (2002) 252-260.
- [53] K. Masenelli-Varlot, E. McRae, N. Dupont-Pavlosky, *Appl. Surf. Sci.* 196 (2002) 209-215.
- [54] S. Talapatra, A.Z. Zambano, S.E. Weber, A.D. Migone. *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 138-141.
- [55] N. Charkrapani, Y.M. Zhang, S.K. Nayak, J.A. Moore, D.L. Carroll, Y.Y. Choi, P.M. Ajayan, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9308-9311.
- [56] P. Guay, B.L. Stansfield, A. Rochefort, *Carbon* 42 (2004) 2187-2193.
- [57] H. Dodziuk, G. Dolgonos, *Chem. Phys. Lett.* 365 (2002) 79-83.
- [58] M. Muris, N. Dufau, M. Bienfait, N. Dupont-Pavlovsky, Y. Grillet, J. P. Palmari, *Langmuir.* 16 (2000) 7019-7022.
- [59] M.R. Babaa, I. Stepanek, K. Masenelli-Varlot, N. Dupont-Pavlovsky, E. McRae, P. Bernier, *Surf. Sci.* 531 (2003) 86-92.
- [60] M. Muris, N. Dupont-Pavlovsky, M. Bienfait, P. Zeppenfeld, *Surf. Sci.* 492 (2001) 67-74.

- [61] M. Arab, F. Picaud, Ch. Ramseyer, M.R. Babaa, F. Valsaque, E. McRae, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 54709-54719.
- [62] P. Kondratyuk, J. T. Yates, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 995-1004.
- [63] J. Guan, X. Pan, X. Liu, X. Bao, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 21687-21692.
- [64] K. Malek, M.O. Coppens, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 2801-2811.
- [65] X. Pan, X. Bao, *Acc. Chem. Res.* 44 (8) (2011) 553-562.
- [66] H. Chen, D.S. Sholl, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 7778-7779.
- [67] A.I. Skoulidas, D.M. Ackerman, J.K. Johnson, D.S. Sholl, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 185901.
- [68] P. Kondratyuk, Y. Wang, J. Liu, J.K. Johnson, J.T. Yates, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 4578-4584.
- [69] K. Falk, F. Sedlmeier, L. Joly, R.R. Netz, L. Bocquet, *Nano. Lett.* 10 (10) (2010) 4067-4073.
- [70] J.K. Holt, H.G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A.B. Artyukhin, C.P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin, *Science* 312 (2006) 1034-1037.
- [71] B. Corry, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 1427-1434.
- [72] P. Diao, Z. Liu, B. Wu, X. Nan, J. Zhang, Z. Wei, *ChemPhysChem* 3 (2002) 898-901.
- [73] M.W. Marshall, S. Popa-Nita, J.G. Shapter, *Carbon*, 44 (2006) 1137-1141.
- [74] Z.E. Hughes, C.J. Shearer, J. Shapter, J.D. Gale, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 24943-24953.
- [75] B. Corry, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 751-759.
- [76] B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, *Nature* 396 (1998) 323-324.
- [77] L.A. Girifalco, M. Hodak, R.S. Lee, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 13104.
- [78] M. Hodak, L.A. Girifalco, *Chem. Phys. Lett.* 363 (2002) 93-98.
- [79] K.S. Troche, V.R. Coluci, S.F. Braga, D.D. Chinellato, F. Sato, S.B. Legoas, R. Rurali, D.S. Galvao, *Nano. Lett.* 5 (2005) 349-355.
- [80] M. Otani, S. Okada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 125424.
- [81] K. Hirahara, S. Bandow, K. Suenaga, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Iijima, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 115420.
- [82] E. Hernandez, Y. Meunier, B.W. Smith, R. Rurali, H. Terrones, M. Buongiorno Nardelli, M. Terrones, D.E. Luzzi, J.C. Charlier, *Nano Lett.* 3 (2003) 1037.

- [83] S. Bandow, T. Hiraoka, T. Yumura, K. Hirahara, H. Shinohara, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* 384 (2004) 320-325.
- [84] B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, *Chem. Phys. Lett.* 315 (1999) 31-36.
- [85] Y. Zhao, B.I. Yakobson, and R.E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 185501.
- [86] L.-J. Li, A.N. Khlobystov, J.G. Wiltshire, G.A.D. Briggs, R.J. Nicholas, *Nat. Mater.* 4 (2005) 481-485.
- [87] J. Lu, S. Nagase, D. Yu, H. Ye, R. Han, Z. Gao, S. Zhang, L. Peng, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 116804.
- [88] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Phys. Reports* 409 (2005) 47-99.
- [89] T. Takenobu, T. Takano, M. Shiraishi, Y. Murakami, M. Ata, H. Kataura, Y. Achiba, Y. Iwasa, *Nat. Mater.* 2 (2003) 683-688.
- [90] H.L. Zhuang, G.P. Zheng, A.K. Soh, *Comp. Mater. Sci.* 43 (2008) 823-828.
- [91] X. Fan, E.C. Dickey, P.C. Eklund, K.A. Williams, L. Grigorian, R. Buczko, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 4621-4624.
- [92] L. Grigorian, K.A. Williams, S. Fang, G.U. Sumanasekera, A.L. Loper, E.C. Dickey, S.J. Pennycook, P.C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 5560-5563.
- [93] J. Sloan, D.M. Wright, H.G. Woo, S. Bailey, G. Brown, A.P.E. York, *Chem. Commun.* 8 (1999) 699-700.
- [94] J. Sloan, M.C. Novotny, S.R. Bailey, *Chem. Phys. Lett.* 329 (2000) 61-65.
- [95] R.R. Meyer, J. Sloan, R.E. Dunin-Borkowski, A.I. Kirkland, M.C. Novotny, S.R. Bailey, J.L. Hutchison, M.L.H. Green, *Science* 289 (2000) 1324-1326.
- [96] E. Philp, J. Sloan, A.I. Kirkland, R.R. Meyer, S. Friedrichs, J.L. Hutchison, M.L.H. Green, *Nature Mater.* 2 (2003) 788-791.
- [97] B. C. Satishkumar, A. Taubert, D. E. Luzzi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 3 (2003) 159-163.
- [98] G. Brown, S.R. Bailey, J. Sloan, C.G. Xu, S. Friedrichs, E. Flahaut, R.E. Dunin-Borkowski, M.L.H. Green, *Chem. Commun.* 9 (2001) 845-846.
- [99] J. Sloan, S. Friedrichs, R.R. Meyer, A.I. Kirkland, J.L. Hutchison, M.L.H. Green, *Inorg. Chim. Acta.* 330 (2002) 1-12.
- [100] J. Sloan, A.I. Kirkland, J.L. Hutchison, M.L.H. Green, *Chem. Commun.* 13 (2002) 1319-1332.
- [101] C. K. Yang, J. Zhao, J. P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 257203.

- [102] M. Weissmann, G. Garcia, M. Kiwi, R. Ramirez, C.C. Fu, *Phys. Rev. B.* 73 (2004) 125435.
- [103] A. Leonhardt, S. Hampel, C. Müller, I. Monch, R. Koseva, M. Ritschel, D. Elefant, K. Biedermann, B. Büchner, *Chem. Vap. Deposition* 12 (2006) 380-387.
- [104] W. Chen, X. Pan, X. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 7421-7426.
- [105] X. Pan, Z. Fan, W. Chen, Y. Ding, H. Luo, X. Bao, *Nat. Mater.* 6 (2007) 507-511.
- [106] M. Menon, A.N. Andriotis, G.E. Froudakis, *Phys. Lett.* 320 (2000) 425-431.
- [107] H.L Gao, J.J Zhao, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 234704.
- [108] R. B. Rakhi, X. Lim, X. Gao, Y. Wang, A.T.S. Wee, K. Sethupathi, S. Ramaprabhu, C.H. Sow, *Appl. Phys. A.* 98 (2010) 195-202.
- [109] A. Tavasoli, M. Trépanier, A.K. Dalai, N. Abatzoglou, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 2757-2763.
- [110] P. Liu, Q. Sun, F. Zhu, K. Liu, K. Jiang, L. Liu, Q. Li, S. Fan, *Nano. Lett.* 8 (2008) 647-651.
- [111] C. Liu, K. S. Kim, J. Baek, Y. Cho, S. Han, S.-W. Kim, N.-K. Min, Y. Choi, J.-U. Kim, C. J. Lee, *Carbon* 47 (2009) 1158-1164.
- [112] T.J. Zhao, W.Z. Sun, X.Y. Gu, M. Rønning, D. Chen, Y.C. Dai, D.K. Yuan, A. Holmen, *Appl. Catal. A* 323 (2007) 135-143.
- [113] Z.J Sui, J.H. Zhou, Y.C. Dai, W.K. Yuan, *Catal. Today* 106 (2005) 90-94.
- [114] V.V. Shinkarev, V.B. Fenelonov, G.G. Kuvchinov, *Carbon* 41 (2003) 295-302.
- [115] F. Peng, L. Zhang, H. Wang, P. Lv, H. Yu, *Carbon* 43 (2005) 2405-2408.
- [116] Z. Kang, E. Wang, B. Mao, Z. Su, L. Gao, L. Niu, H. Shan, L. Xu, *Appl. Catal. A* 299 (2006) 212-217.
- [117] T. Lu, E.M. Goldfield, S.K. Gray, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 2654-2659.
- [118] E.E. Santiso, M.B. Nardelli, K.E. Gubbins, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 034704.
- [119] C.H. Turner, J.K. Brennan, J. Pikunic, K.E. Gubbins, *Appl. Surf. Sci.* 196 (2002) 366-374.
- [120] H. Yu, F. Peng, J. Tan, X. Hu, H. Wang, J. Yang, W. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 3978-3982.
- [121] R. Zhao, D. Ji, G.M. Lv, G. Qian, L. Yan, X.L. Wang, J.S. Suo, *Chem. Commun.* (2004) 904-905.

- [122] M. Dugal, G. Sankar, R. Raja, J.M. Thomas, *Angew. Chem.* 112 (2000) 2399-2402.
- [123] M.D. Halls, H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 1921-1925.
- [124] P. Kondratyuk, J.T. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8736-8739.
- [125] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature*. 362 (1993) 522-525.
- [126] D. Ugarte, A. Chatelain, W.A. de Heer, *Science*. 274 (1996) 1897-1899.
- [127] Z. Chen, Z. Guan, M. Li, Q. Yang, C. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 4913-4917.
- [128] T. Mallat, E. Orglmeister, A. Baiker, *Chem. Rev.* 107 (2007) 4863-4890.
- [129] E. Tálas, J.L. Margitfalvi, O. Egyed, *J. Catal.* 266 (2009) 191-198.
- [130] M. Studer, H.U. Blaser, C. Exner, *Adv. Synth. Catal.* 345 (2003) 45-65.
- [131] D.Wang, G. Yang, Q. Ma, M. Wu, Y. Tan, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *ACS Catal.* 2 (2012) 1958-1966.
- [132] J. Tessonnier, L. Pesant, G. Ehret, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A: Gen.* 288 (2005) 203-210.
- [133] X. Yang, H. Yu, F. Peng, H. Wang, *ChemSusChem* 5 (2012) 1213-1217.
- [134] M. Trépanier, A. Tavasoli, A.K Dalai, N.Abatzoglou, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 367-374.
- [135] A. Tavasoli, K. Sadagiani, F.A.A. Khorasheb, A. Seifkordib, A. Rohani, A. Nakhaeipoura, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 491-498.
- [136] A. Tavasoli, R.M. Malek Abbslou, M. Trépanier, A.K Dalai, *Appl. Catal. A* 345 (2008) 134-142.

Chapitre II

Confinement de nanoparticules métalliques à l'intérieur de nanotubes de carbone

II CONFINEMENT DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES À L'INTÉRIEUR DE NANOTUBES DE CARBONE

II.1 INTRODUCTION AUX MÉTHODES DE CONFINEMENT DANS LES NANOTUBES DE CARBONE

Grâce à sa structure tubulaire creuse, le nanotube de carbone est considéré comme un support idéal pour confiner d'autres composés ou éléments à l'intérieur de ses canaux [1-3]. Plusieurs méthodes de synthèse ont ainsi été étudiées, permettant de remplir les NTCs d'un grand nombre d'éléments sous différentes formes telles que des molécules, des atomes isolés, des particules ou des fils nanométriques [3]. La possibilité de remplissage des nanotubes par différents types de composés (métaux, métaux magnétiques, semi-conducteurs,...) ouvre des possibilités d'étude et d'application de nanotubes hybrides ayant éventuellement de nouvelles propriétés, très différentes de celles des nanotubes de carbone vides [4,5].

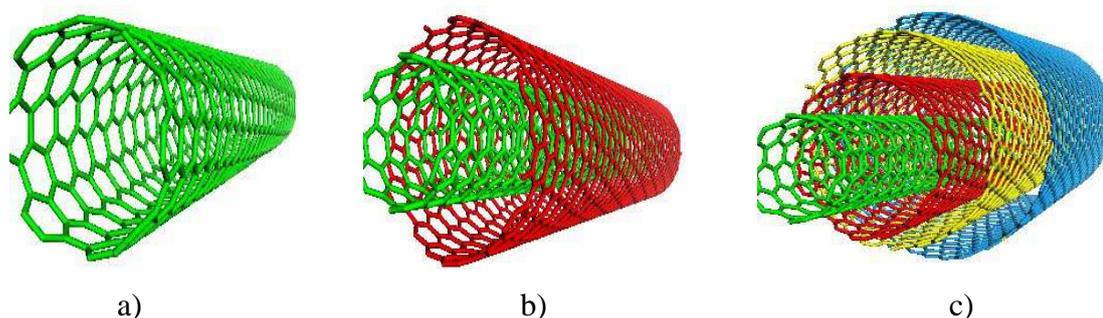


Figure 2.1 : Représentation de la structure tubulaire creuse de :
a) nanotube mono-paroi ; b) nanotube bi-parois et c) nanotube multi-parois.

Il y a deux voies principales permettant de remplir les nanotubes par un grand nombre de composés: le remplissage *in-situ* (durant la synthèse des NTCs) ou *ex-situ* (post-synthèse).

II.1.1 Remplissage de NTCs *in-situ*

Pour cette méthode, le remplissage s'effectue en même temps que la synthèse des nanotubes de carbone, principalement par la technique à arc électrique (prodédé à haute température) ou par le processus de dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD,

procédé à température modérée). Ces deux techniques conduisent en général à la synthèse et au remplissage de nanotubes multi-parois.

II.1.1.1 Arc électrique

Le principe de cette technique consiste à appliquer entre deux électrodes de graphite une différence de potentiel de l'ordre de la vingtaine de volts [6]. L'arc électrique qui se produit entre les deux électrodes permet d'élever la température à plusieurs milliers de degrés, entraînant une sublimation des éléments constituant l'anode au sein d'un plasma. Puis, ils se recondensent sur la cathode et sur les parois du réacteur.

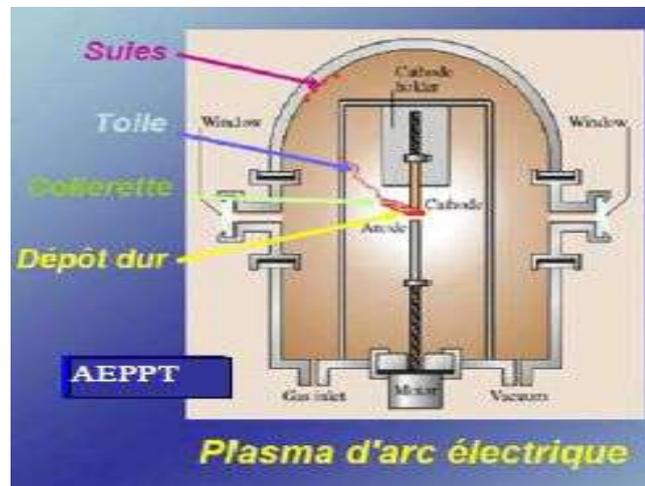


Figure 2.2 : Schéma de l'appareillage pour la synthèse par arc électrique de NTCs.

Pour la synthèse de SWNTCs, les électrodes doivent contenir quelques pour-cent d'un métal catalytique. Par contre, cette technique a uniquement permis de remplir, mais en faible quantité, des SWNTCs formés dans la toile ou la collerette avec du Bi [7] et avec des C_{60} (peapods) [8].

De fait, la technique à l'arc électrique reste essentiellement applicable au remplissage de MWNTCs. En utilisant des électrodes en graphite pur, seuls des MWNTCs sont obtenus [6,9]. Ainsi, la synthèse de MWNTCs remplis peut s'effectuer en dopant l'anode avec l'élément à confiner. Les MWNTCs se forment sur la cathode au sein d'un dépôt constitué de nombreux sous produits de synthèse (nanoparticules métalliques, carbone amorphe,...). Une partie des MWNTCs formés à la cathode est remplie de l'élément initialement utilisé pour doper

l'anode. Les taux de remplissage dépendent fortement de la nature des éléments confinés, ils peuvent s'agir de métaux de transition (Fe, Co, Ni, Ti, Cr..) [10-13], de terres rares (Dy, Gd, Yb [2,11,12]), de carbures métalliques [14,15], ou bien d'autres éléments (Se, S, Sb, Ge) [12,16]. La Figure 2.3 présente des MWNTCs remplis de différents éléments (Cr, Ni, Yb, Dy, S, Ge) produit par arc électrique à 20-30V, sous une atmosphère d'He de 0,6 bar, pendant 30-60 minutes [12]. Les nanotubes sont généralement remplis partiellement par des particules ou par des fils dont la longueur peut atteindre plusieurs micromètres. Les nanotubes synthétisés sont en général fermés à leurs deux extrémités et le matériau confiné est parfaitement protégé par plusieurs couches graphitiques vis-à-vis de l'oxydation par l'environnement extérieur.

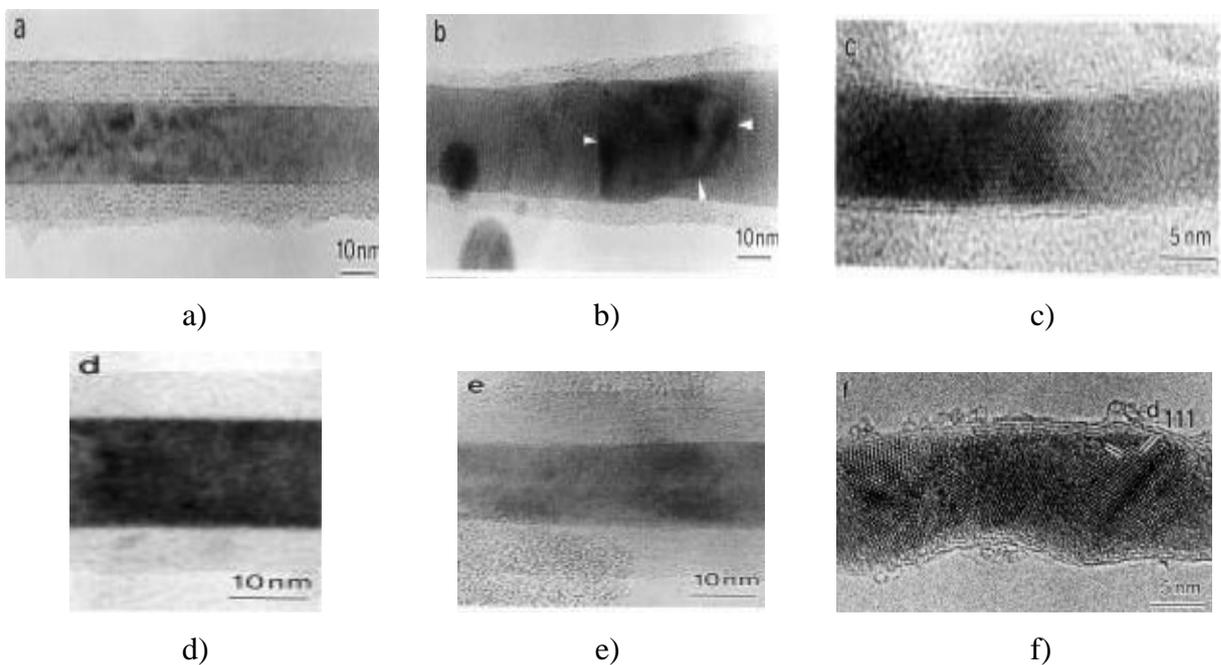


Figure 2.3 : Clichés MET de MWNTCs remplis de différents métaux préparés par l'arc électrique : (a) Cr, (b) Ni, (c) Yb, (d) Dy, (e) S, (f) Ge [12].

II.1.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur catalytique

Comme l'arc électrique, la C-CVD est une méthode catalytique qui nécessite la présence de métaux de transitions, tels que le Ni, le Fe, le Co ou le Mo pour la croissance de NTC. La température de synthèse est typiquement comprise entre 600 et 1200°C.

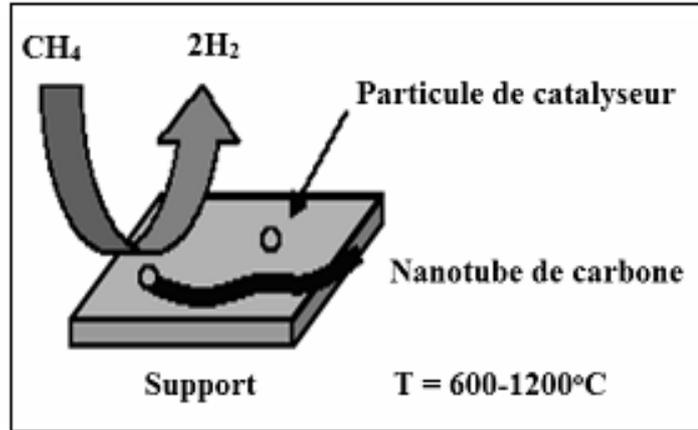


Figure 2.4 : Synthèse de NTCs par C-CVD.

Le principe de la synthèse consiste à décomposer une source de carbone en phase gazeuse, en général un hydrocarbure ou du monoxyde de carbone sur des particules métalliques. Le carbone nécessaire à la formation des nanotubes provient du gaz carboné. Les nanotubes croissent à partir des particules de catalyseur, il est par conséquent possible, en contrôlant le positionnement du catalyseur, de contrôler la localisation des nanotubes. L'excès de catalyseur nécessaire à la formation des nanotubes peut être confiné à l'intérieur des nanotubes pendant leur formation sous la forme de particules ou de fils continus. La Figure 2.5 présente des MWNTCs remplis de Co sous différentes formes (particules ou fils continus) par un procédé C-CVD assisté par catalyse, en utilisant l'aluminophosphate (AlPO₅) comme support de catalyseur [17]. Comme le composé confiné doit être aussi catalyseur de la croissance des nanotubes, le nombre d'éléments confinables par cette méthode est plus faible que pour l'arc électrique. Par contre, il conduit en general à moins de résidus de synthèse que l'arc électrique. Cette technique est plus appropriée pour remplir des MWNTCs avec des métaux de transition ferromagnétiques (Co, Fe, Ni) [17-21], des alliages Fe-Ni [22] ou d'autres métaux (Pd, Cu, Sn, Ge,...) [23-25].

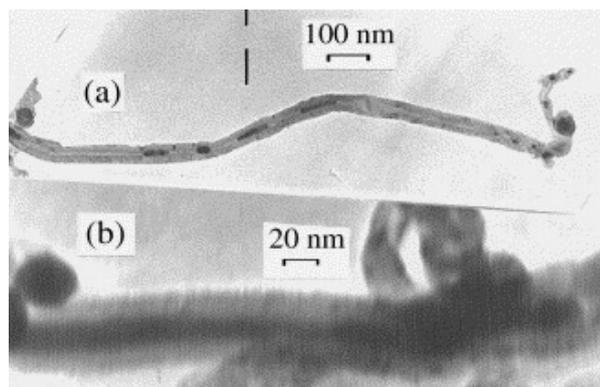


Figure 2.5 : Clichés MET de MWNTCs remplis de Co par C-CVD:
 a) particules de Co, b) fils continus de Co [17].

Les deux techniques de remplissage des NTCs *in-situ* présentent des avantages comme le fait de permettre de remplir les nanotubes en une seule étape, les parois des nanotubes ne subissent aucun traitement ultérieur et sont laissées intactes après la synthèse. Par contre, elles ont aussi plusieurs inconvénients tels que l'impossibilité de contrôler la forme et la quantité de l'objet confiné. De plus, la phase confinée est en général composée des éléments purs mais parfois aussi de carbures. Les températures élevées de synthèse ne permettent pas de remplir les NTCs avec des oxydes ou des sels métalliques.

II.1.2 Remplissage des NTCs *ex-situ*

Cette technique permet de remplir tous les types de NTCs (mono ou multi-parois) synthétisés au préalable par différentes méthodes (arc électrique, C-CVD,...). Elle ouvre beaucoup plus de possibilité dans la diversité des phases insérées (gazeuse ou liquide) et permet également de remplir des NTCs par une très grande diversité de composés (métaux, oxydes, sels métalliques, molécules,...).

En ce qui concerne l'utilisation des NTCs pré-synthétisés comme supports, l'absence de sites réactifs rend les NTCs relativement inertes. Une faible réactivité de surface empêche leur dispersion dans des milieux de confinement. En plus, les nanotubes primaires sont souvent fermés à leurs extrémités. Pour surmonter ces limites, il est nécessaire d'effectuer une étape d'oxydation, soit par voie thermique, soit par voie chimique en milieu acide, pour ouvrir, couper, purifier et même si nécessaire fonctionnaliser les nanotubes. Les nanotubes

traités sont ensuite prêts pour le remplissage par un élément ou un composé, insérés dans leur cavité interne sous forme gazeuse ou liquide.

II.1.2.1 Oxydation des nanotubes

- Oxydation thermique :

Le principe de cette méthode consiste à chauffer les nanotubes en présence d'oxygène (à l'air). L'ouverture et la coupure des NTCs par oxydation thermique se fait en général à des températures entre 350°C et 500°C pour les SWNTCs et environ 700°C pour les MWNTCs (20 minutes à 1-2 heures) [26,27]. L'ouverture se fait par écaillage feuillet par feuillet des extrémités des nanotubes, le rendement d'ouverture est alors d'environ 20% [26].

- Oxydation chimique :

L'oxydation chimique repose sur la mise en contact des nanotubes avec un agent chimique oxydant, typiquement un acide concentré comme HNO₃. L'attaque acide se fait de préférence au niveau des défauts et des points de flexion des nanotubes [28], ces défauts structuraux étant principalement localisés aux extrémités des NTCs. Ces extrémités sont donc des sites d'ouverture essentiels (Figure 2.6). Ces traitements oxydant introduisent des groupes oxygénés à la surface des nanotubes de carbone [29,30] (carbonyles (-CO), hydroxyliques (-COH),.... et, en particulier des quantités importantes de groupes carboxyliques (-COOH)). Par contre, ces groupes oxygénés peuvent être éliminés par des traitements thermiques ultérieurs à haute température sous atmosphère inerte [31].

Pour la plupart des applications, les NTCs doivent être intégrés dans une matrice pour obtenir de nouveaux matériaux aux propriétés adaptées. À cette raison, la présence à la surface des fonctions oxygénées obtenues par des modifications chimiques est très importante car elles peuvent : i) améliorer la miscibilité, l'adhésion et aussi la dispersion des NTCs dans des matrices organiques et inorganiques ou dans des solvants polaires [32,33] ; ii) donner de nouvelles propriétés ; iii) ouvrir la possibilité de traitements ultérieurs. En effet, les fonctions oxygénées qui ont un proton mobile peuvent facilement se transformer en d'autres fonctions *via* des réactions chimiques, qui sont importantes pour la préparation de catalyseurs [34-38]. Les fonctions oxygénées sont aussi d'un intérêt particulier car elles peuvent se comporter comme des sites de coordination pour les cations métalliques, ouvrant ainsi la voie pour la

dispersion de particules métalliques ou de complexes métalliques à la surface interne ou externe des NTCs [39,40].

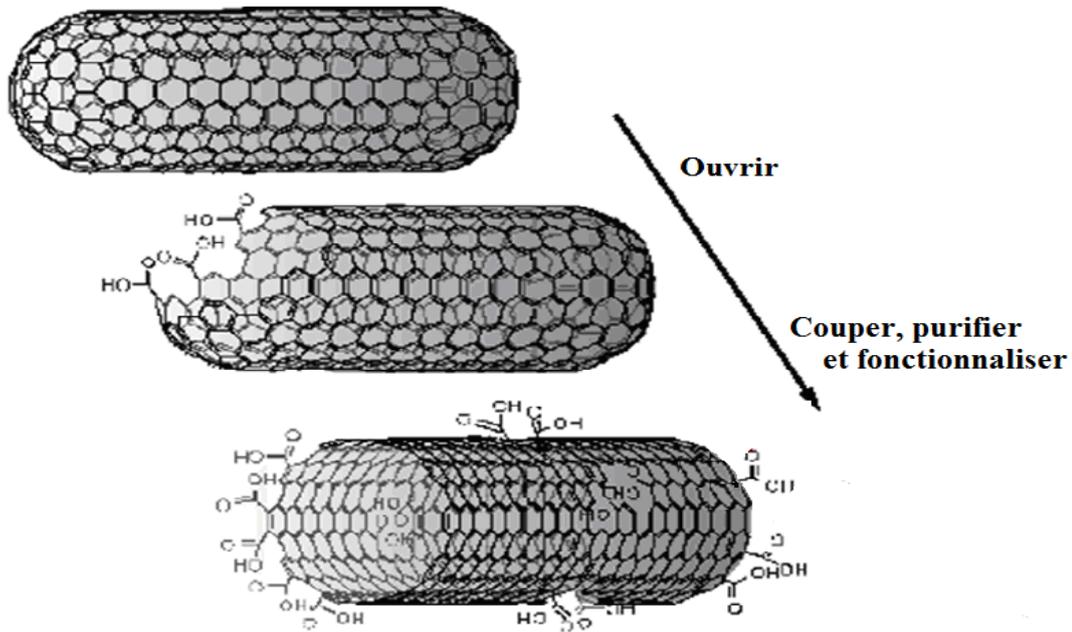


Figure 2.6 : Représentation de l'oxydation par l'acide nitrique des NTCs.

Toutefois, il est nécessaire de bien contrôler les procédés d'oxydation pour minimiser les dommages de l'oxydation sur la qualité structurale des nanotubes. Une oxydation trop violente pourrait conduire à une perte importante de leurs propriétés voire même à une destruction totale des nanotubes. Les procédés d'oxydation conduisent à une perte globale de masse de l'échantillon qui provient des nanotubes mais aussi de l'oxydation des résidus carbonés et des impuretés. Ils permettent donc de purifier l'échantillon en éliminant une partie des impuretés et d'augmenter la proportion de nanotubes.

II.1.2.2 Remplissage des nanotubes par imprégnation en phase vapeur

Dans cette méthode, des NTCs oxydés sont mis en contact avec la vapeur du composé à confiner. Ce composé, chauffé à une température supérieure à sa température de sublimation ou de vaporisation, rentre en phase vapeur et ensuite, se stabilise à l'intérieur des canaux des nanotubes. L'imprégnation en phase vapeur est intéressante par sa simplicité et conduit à des

taux de remplissage très élevés. Par contre, la limitation de cette méthode est qu'elle est uniquement applicable à des composés dont la température de sublimation ou d'évaporation est faible ($\leq 1000^{\circ}\text{C}$) [41]. Par ailleurs, la température de travail doit également être inférieure à la température de dégradation du composé à confiner, donc, le nombre d'éléments confinables par cette méthode reste limité (fullerène [42-44], Se [45] (Figure 2.7), métallocènes [46-48],...).

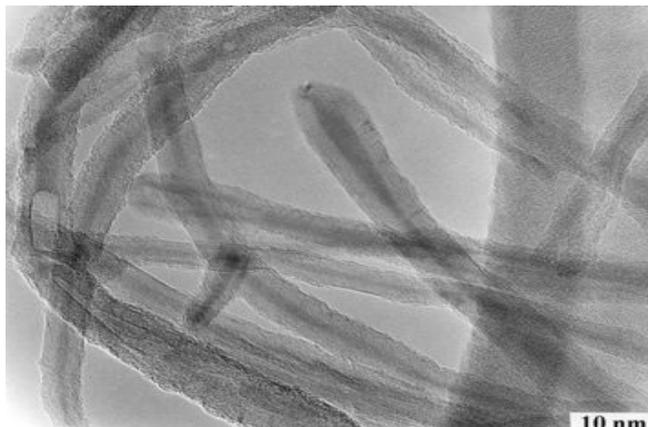


Figure 2.7 : Cliché MET de MWNTs remplis de Se par la méthode d'imprégnation en phase vapeur [45].

II.1.2.3 Remplissage des nanotubes par imprégnation en phase liquide

Grâce à leur structure tubulaire, les NTCs peuvent être considérés comme des capillaires de taille nanométrique [49]. Il ouvre la possibilité de remplir la cavité interne des NTCs par des matériaux sous forme liquide. Les matériaux préimprégnés peuvent être obtenus soit par voie humide, soit par voie fondue, voies qui se différencient par l'utilisation ou non de solvant. Le remplissage par capillarité dépend fortement des interactions de surface entre les NTCs et le matériau confiné. Lorsque la tension superficielle du liquide est suffisamment faible, il va mouiller la surface externe des nanotubes et peut entrer dans leur cavité interne par capillarité [50,51]. Le remplissage par l'imprégnation en phase liquide s'est déclaré très utile pour remplir des NTCs avec une grande variété de matériaux.

II.1.2.3.1 Imprégnation par voie fondue

Dans ce cas, les NTCs sont mélangés avec le composé à confiner puis sont chauffés sous atmosphère inerte au-delà de la température de fusion du composé. Lors de l'imprégnation, ce composé passe à l'état fondu et est ensuite confiné à l'intérieur des nanotubes par capillarité. Les taux de remplissage dépendent de la nature des matériaux confinés et des conditions de remplissage.

Cette méthode se limite à des matériaux dont les caractéristiques doivent satisfaire à certains critères comme : ses températures de fusion doivent être inférieure à 1000-1200°C afin que les NTCs ne soient pas endommagés ou détruits à haute température ; ils ne doit pas non plus attaquer chimiquement les NTCs. De plus, la tension superficielle du matériau à confiner doit être inférieure à 200 mN/m afin de mouiller la surface des NTCs.

De fait, les composés ou éléments présentant des tensions de surface élevées (par exemple, les métaux de transition) ne peuvent pas rentrer directement dans la cavité interne des nanotubes par capillarité. Par contre, grâce à cette technique, un grand nombre d'éléments et de composés présentant de faibles tensions de surface ont été confinés à l'intérieur de NTCs à l'état fondu tels que les oxydes (NiO, Bi₂O₃, V₂O₅, MoO₃, PbO,...) [52-57], les métaux alcalins (Cs, Rb,...) ou les semi-métaux (S, Se,...) [50], les halogénures ou les nitrates de métaux (Ag, Au, Co, Zr...) [58-62]. Particulièrement, les nitrates des métaux expose une basse température de fusion (quelques centaines de °C) et par conséquent, après insertion dans la cavité des NTCs, ils peuvent être facilement décomposés en métal pur ou en oxyde métallique par les prétraitements classiques de réduction et/ou de calcination. La Figure 2.8 représente des clichés de MET de MWNTCs remplis de nitrate d'argent ou de nitrate de cobalt à l'état fondu [58]. Après la première étape du remplissage, le AgNO₃ et le Co(NO₃)₂ insérés à l'intérieur des nanotubes sont observés sous la forme de tiges (Figure 2.8 a). Par contre, après un traitement thermique subséquent, le nitrate d'argent est décomposé en argent pur (Ag) (Figure 2.8 b) tandis que le nitrate de cobalt est décomposé en oxyde de cobalt (CoO) (Figure 2.8 c).

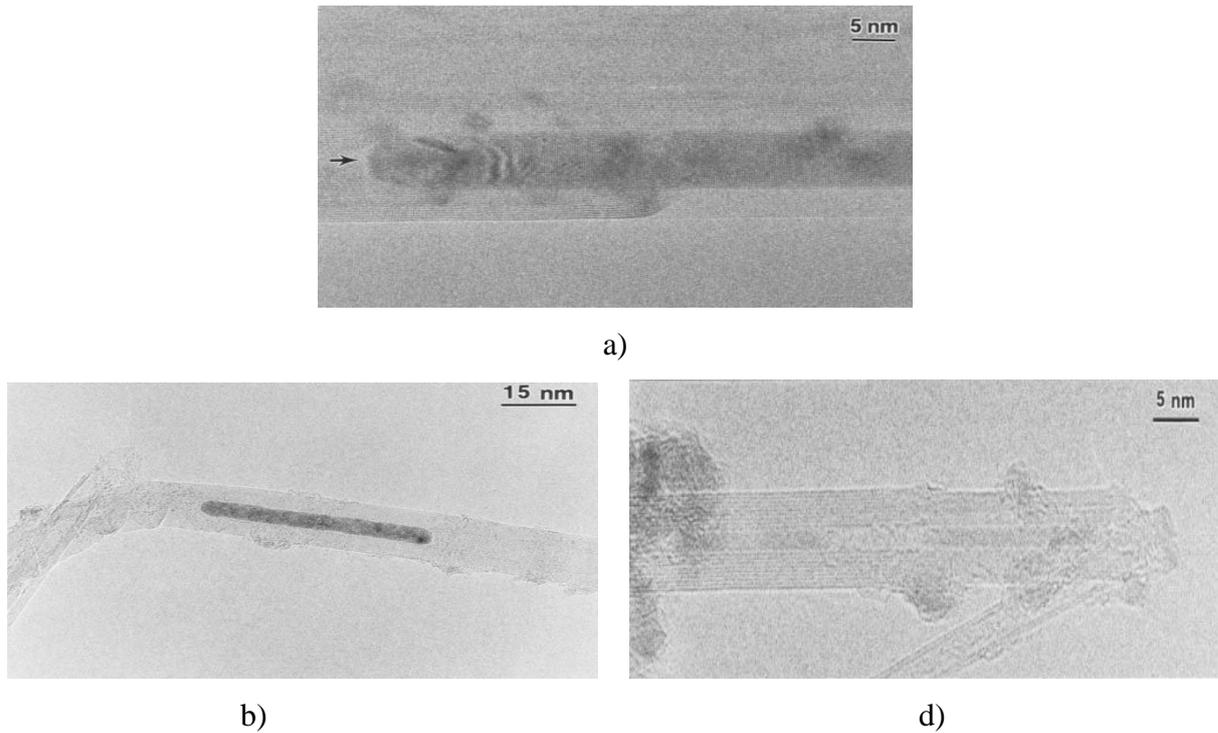


Figure 2.8 : Clichés MET de MWNTCs remplis : a) tiges d'AgNO₃ insérées dans la cavité interne des NTCs après l'étape de remplissage, b) fils continus d'Ag pur et c) tiges de CoO après un traitement thermique subséquent des nitrates correspondants [58].

II.1.2.3.2 Imprégnation par voie humide

- Imprégnation à partir de sels ou de complexes métalliques

La voie humide se caractérise par la dissolution du précurseur de matériau à confiner dans un solvant approprié (généralement l'eau ou les autres solvants tels que l'acétone, l'éthanol,...) à une concentration souhaitée et à température ambiante. Les solvants utilisés dans cette méthode ont des tensions de surface suffisamment faibles pour mouiller la surface extérieure des NTCs et entrer dans leur cavité interne par capillarité (Tableau 2.1). Une fois l'imprégnation effectuée, le solvant est éliminé par évaporation à température ambiante et après une étape de séchage, les NTCs obtenus sont remplis du composé solubilisé.

Liquide	Tension de surface (mN/m)	Viscosité	
		Dynamique (mN.s/m ²)	Cinématique (x10 ⁻⁶) (m ² /s)
Bromine	41.0	0.94	0.29
Tetrachloromethane (carbon tetrachloride)	26.3	0.91	0.57
Trichloromethane (chloroform)	26.7	0.54	0.36
Dichloromethane (methylene chloride, DCM)	27.8	0.41	0.31
Diiodomethane (methylene iodide)	50.8	2.6	0.78
Methanoic acid (formic acid)	37.7	1.61	1.32
Formamide (methanamide)	57.0	3.34	2.96
Nitromethane	36.3	0.63	0.56
Methanol (methyl alcohol)	22.1	0.54	0.69
Trichloroethylene (TCE, trichloroethene)	28.7	0.55	0.38
1,1,1-Trichloroethane (methyl chloroform)	25.0	0.79	0.59
Acetonitrile (ethane nitrile)	28.7	0.37	0.47
1,2-Dichloroethane (ethylene dichloride)	32.6	0.78	0.63
Acetic acid (ethanoic acid)	27.0	1.06	1.02
Ethanol (ethyl alcohol)	22.0	1.07	1.36
Dimethyl sulfoxide (DMSO)	42.9	1.99	1.82
Ethylene glycol	48.4	16.1	14.5
2-Aminoethanol (ethanolamine)	48.3	21.1	20.8
Acrylonitrile (ethenyl nitrile)	26.7	0.34	0.42
Epichlorohydrin (chloromethyloxirane)	36.3	1.07	0.91
Acetone (propanone)	23.0	0.31	0.39
Methyl acetate	24.5	0.36	0.39
N,N-Dimethylformamide (DMF)	34.4	0.79	0.84
1-Propanol (<i>n</i> -propanol, <i>n</i> -propyl alcohol)	20.9	1.95	2.43
2-Propanol (isopropyl alcohol)	23.3	2.04	2.61
2-Methoxyethanol (ethylene glycol monomethyl ether)	42.8	1.7	1.8
Dimethoxymethane (methylal)	18.8	0.33	0.39
1,2-Propanediol (propylene glycol)	45.6	40.4	39.1
Glycerol	76.2	934	743
Propylene carbonate	40.9	2.50	2.08
2-Butanone (methyl ethyl ketone)	24.0	0.41	0.51
Tetrahydrofuran	26.7	0.46	0.52
1,4-Dioxane	32.9	1.18	1.15
Ethyl acetate (ethyl ethanoate)	23.2	0.42	0.47
Morpholine	38.8	2.02	2.03
1-Butanol (<i>n</i> -butyl alcohol)	25.0	2.54	3.15
2-Butanol (<i>sec</i> -butanol)	22.6	3.10	3.85

Diethyl ether (ethoxyethane)	16.7	0.22	0.31
2-Methylpropyl alcohol (isobutanol)	22.6	3.95	4.96
1,3-Butanediol	47.1	98.3	98.1
1,2-Dimethoxyethane (DME (ethylene glycol dimethyl ether)	20.0	1.1	1.3
2-Ethoxyethanol (ethylene glycol monoethyl ether)	28.8	2.1	2.3
Diethylene glycol	55.1	30.2	27.1
Dimethylethanolamine (2- (dimethylamino)ethanol)	51.6	4.08	4.63
Pyridine	36.7	0.88	0.90
2-Furanmethanol (furfuryl alcohol)	53.3	4.62	4.10
Methyl methacrylate	24.2	0.57	0.61
N-Methyl-2-pyrrolidine	44.6	1.67	1.63
Isopropyl acetate (isopropyl ethanoate)	22.3	0.52	0.60
Propyl acetate (propyl ethanoate)	23.9	0.54	0.61
1,2-Dichlorobenzene	35.7	1.32	1.01
Benzene	28.2	0.60	0.69
Aniline	42.4	3.85	3.78
Cyclohexanone	34.4	2.02	2.14
Cyclohexane	24.7	0.89	1.15
Cyclohexanol	33.4	57.5	59.9
4-Methyl-2-pentanone (methyl isobutyl ketone)	23.5	0.55	0.69
Butyl acetate	24.8	0.69	0.79
2-Methyl propyl ethanoate (isobutyl acetate)	23.0	0.68	0.78
2-Butoxyethanol (ethylene glycol monobutyl ether)	26.6	6.4	7.1
Triethanolamine	51.5	609	543
Benzonitrile	38.8	1.27	1.27
Benzaldehyde	38.3	1.4	1.4
Toluene	27.9	0.56	0.65
Benzyl alcohol	36.8	5.47	5.25
3-Methylphenol (m-Cresol)	35.8	12.9	12.5
2-Heptanone (methyl <i>n</i> -amyl ketone)	26.1	0.71	0.88
<i>n</i> -Heptane	19.8	0.39	0.57
Styrene (phenylethene)	32.0	0.70	0.78
Acetophenone (1-phenylethanone)	39.0	1.68	1.64
Ethylbenzene	28.6	0.63	0.73
<i>o</i> -Xylene	29.6	0.76	0.87
<i>p</i> -Xylene	27.9	0.60	0.70
Phenoxyethanol (ethylene glycol monophenyl ether)	-	20.3	18.3
Octanoic acid (caprylic acid)	27.9	5.02	5.56
2-Ethyl-1-hexanol	27.7	6.27	7.55

Isophorone	35.5	2.33	2.53
1-Bromonaphthalene	44.4	-	-
Dibutyl phthalate	37.4	16.6	15.9
Hexadecane	27.1	-	-
Diocetyl hexanedioate (dioctyl adipate)	-	13.7	14.9
Bis(2-ethylhexyl)phthalate (BEHP, dioctyl phthalate)	31.1	80	82
Water	72.7	0.89	0.89
Hydrogen peroxide	74.0	1.25	0.86
Hydrazine	66.9	0.88	0.93
Mercury	474.4	1.53	0.11
Silicon tetrachloride	18.8	99.4	60.4

Tableau 2.1. Tensions de surface et viscosité de certains liquides à 25°C [63].

Ce type de procédé d'imprégnation est principalement utilisés pour remplir les NTCs de sels ou de complexes métalliques (Ag, Au, Fe, Pd, Ru, Co, Rh,...) [64-73]. Pour les sels métalliques (surtout nitrates et halogénures), après l'étape d'insertion dans les cavités internes de NTCs, ils peuvent ensuite être décomposés à haute température ou réduit sous atmosphère d'hydrogène en métal pur. La Figure 2.9 présente des MWNTCs remplis de différents métaux (Ru, Ag, Pd) préparés par imprégnation humide.

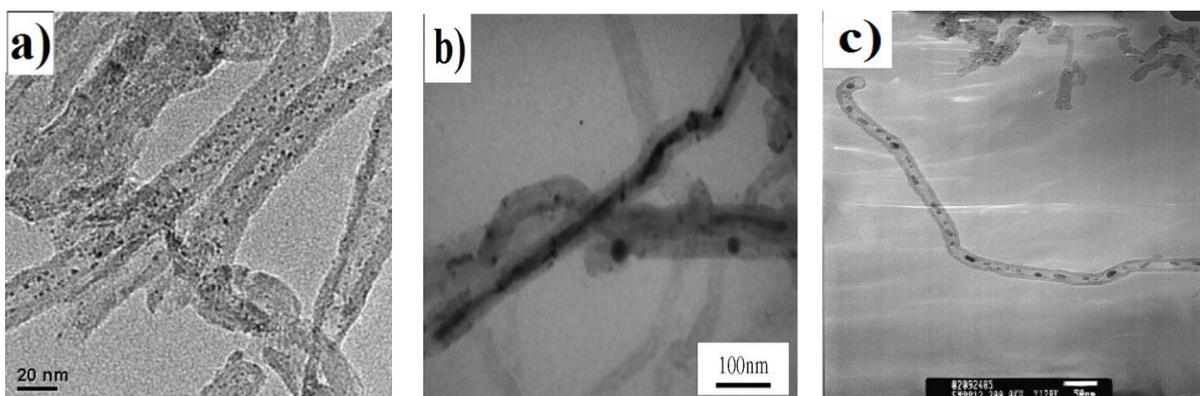


Figure 2.9 : Clichés MET de MWNTCs remplis de différents métaux par la méthode d'imprégnation humide : (a) particules de Ru [66], (b) fils continus d'Ag [68], (c) clusters de Pd [71].

De plus, le taux de remplissage des NTCs par les métaux peut être amélioré en utilisant une étape de lavage subséquente qui a pour but d'éliminer les particules métalliques déposées

sur la surface externe des NTCs [74,75]. La procédure de remplissage sélectif consiste donc en deux étapes représentée dans la Figure 2.10. Dans la première étape, les NTCs ouverts sont imprégnés avec un excès de solution de précurseur métallique sous ultrasons afin que la plupart des tubes soient remplis par la solution d'imprégnation. Dans la deuxième étape, un solvant de lavage approprié est utilisé afin de dissoudre la solution collant sur les parois externes des NTCs mais conserver la solution dans leur cavité interne inchangée. Enfin, après séchage et réduction, les NTCs remplis par nanoparticules métalliques sont obtenus.

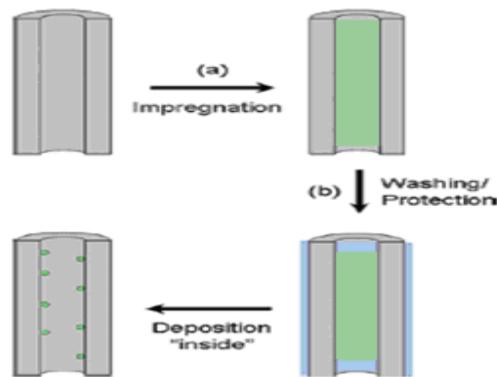


Figure 2.10 : Schéma de procédure de remplissage des NTCs par les métaux
a) remplissage de NTCs par imprégnation, b) lavage sélectif [74].

Le principe de cette procédure est basé sur les idées que : i) les NTCs ont une meilleure affinité pour les solvants organiques, ii) le premier solvant (contenant de précurseur métallique) avec une faible tension de surface peut mouiller facilement la surface externe des NTCs et entrer dans leur cavité interne et iii) le deuxième solvant (solvant de lavage) reste à l'extérieur des NTCs et protège leur surface externe d'un dépôt de métal si l'énergie d'interface liquide/solide est supérieure à celle du premier solvant. Le point clé de cette procédure de remplissage sélectif est donc le choix d'un bon solvant de lavage. Par exemple, la Figure 2.11 (a) présente des MWNTCs remplis de Ni obtenus en utilisant une solution d'éthanol contenant le précurseur de nitrate de nickel comme solution d'imprégnation et l'eau comme solvant de lavage [74]. La Figure 2.11 (b) présente des MWNTCs remplis de Fe obtenus en utilisant une solution aqueuse de nitrate de fer comme solution d'imprégnation et un mélange de dichlorométhane et de 1-propanol comme solvant de lavage [75].

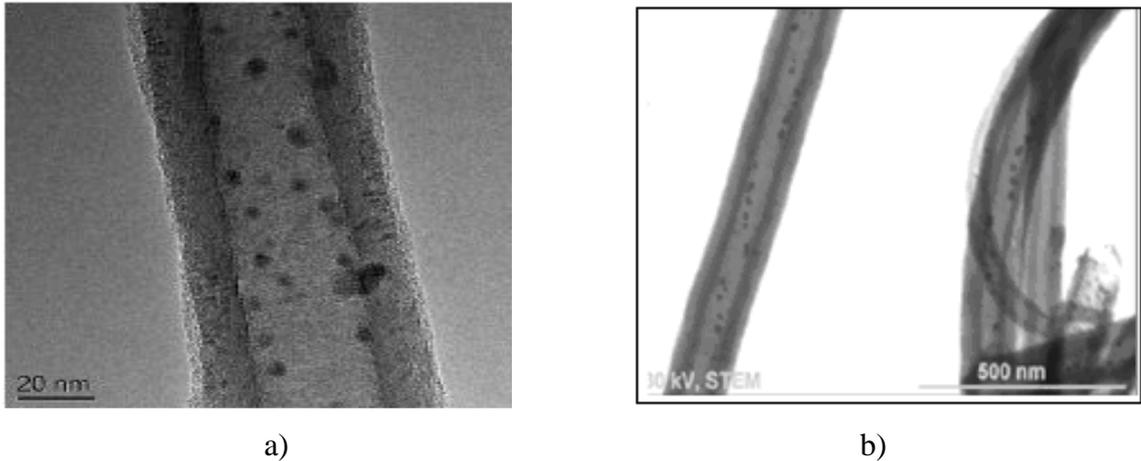


Figure 2.11 : Clichés MET de MWNTCs remplis de (a) Ni [74], (b) Fe [75] par la méthode d'imprégnation selectif.

Enfin, le remplissage peut également se faire en même temps que l'oxydation des nanotubes (méthode d'imprégnation en une seule étape), mais les taux de remplissage des NTCs sont toujours faibles. Le principe de cette méthode est d'utiliser une solution d'acide nitrique dans laquelle a été dissous un sel métallique. Lors de l'imprégnation, les NTCs initialement fermés peuvent être ouverts aux extrémités par l'attaque acide et remplis par capillarité puisque la tension de surface de l'acide est assez faible. C'est ainsi que des NTCs ont été remplis par un grand nombre de nitrates, généralement bien solubles dans l'acide nitrique [76,77]. Les composés confinés obtenus sont en général des oxydes métalliques (NiO, CrO₃, Fe₃O₄,...) ou des mélanges d'oxydes métalliques (FeBiO₃, NiCo₂O₄) qui peuvent être réduits ultérieurement en métal pur. La Figure 2.12 présente des MWNTCs remplis de NiO et de FeBiO₃ par imprégnation humide en une seule étape.

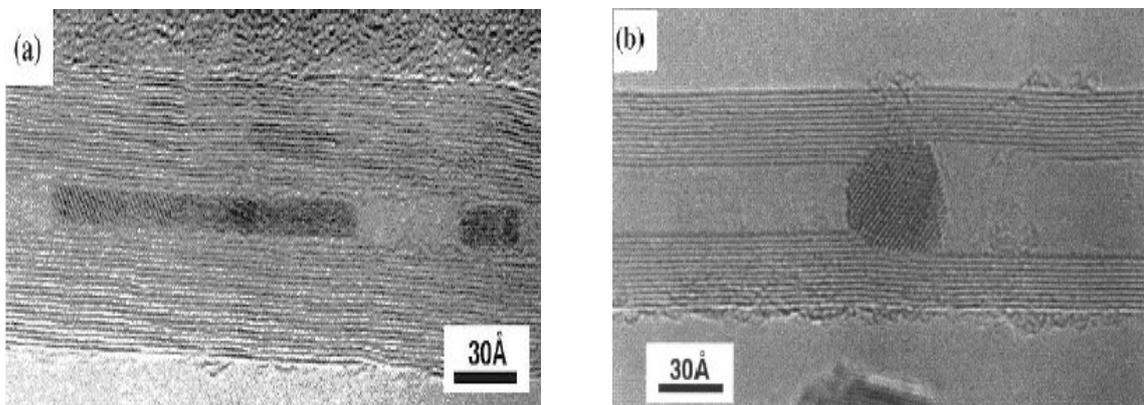


Figure 2.12 : Clichés MET de MWNTCs remplis de : (a) NiO, (b) FeBiO₃ [76].

- Imprégnation à partir de nanoparticules préformées

Cette technique consiste à synthétiser les NTCs remplis de nanoparticules métalliques préformées (NPs) par la méthode d'imprégnation humide. E. Castillejos *et al.* [78] ont synthétisé les NTCs remplis de NPs de PtRu préformées en utilisant la stratégie de synthèse représentée sur la Figure 2.13.

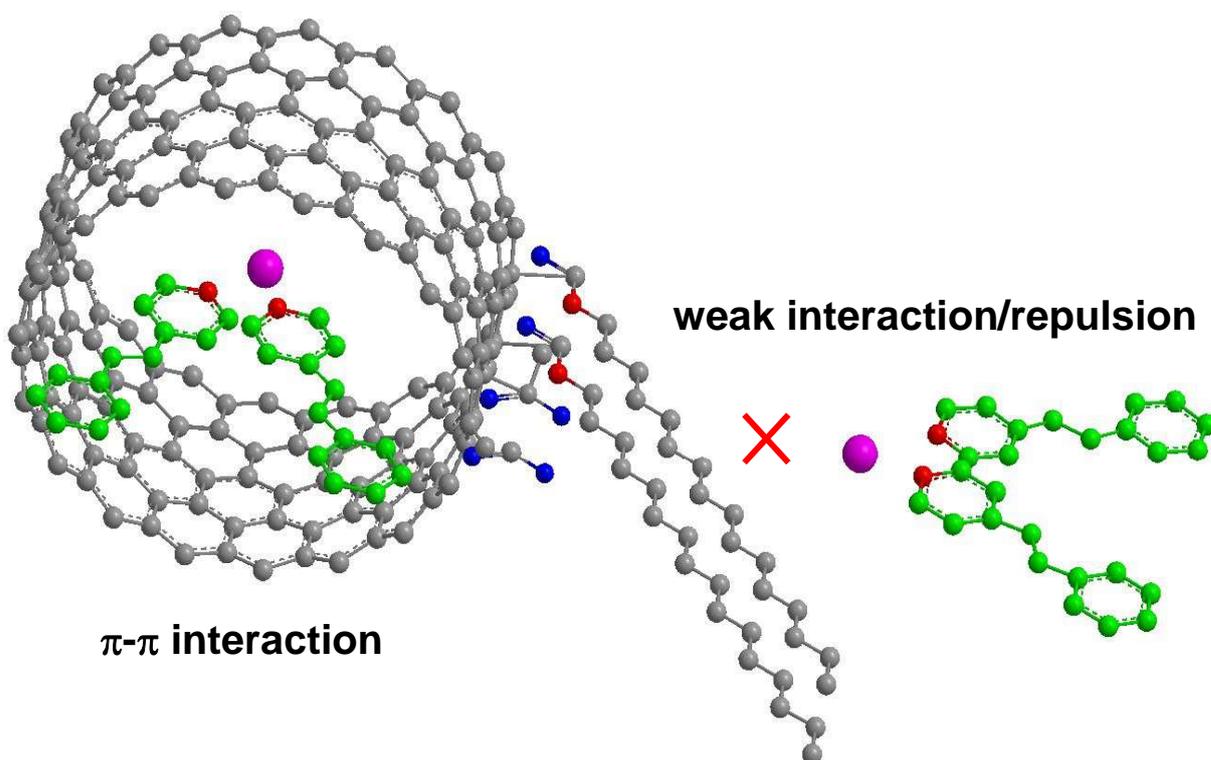


Figure 2.13 : Stratégie pour conduire les NPs à l'intérieur de NTCs.

NPs de PtRu rose, N rouge, O bleu, C gris et vert [78].

La première étape consiste en la préparation contrôlée par une voie organométallique [79] des NPs de PtRu stabilisées par un ligand possédant deux fonctions: l'une avec une affinité pour la surface des NPs et l'autre présentant une affinité pour les couches de graphène des NTCs (interaction π - π). Dans cette étude, les auteurs ont choisi le 4-(3-phénylpropyl)pyridine (L) comme ligand, du fait d'il peut se coordonner aux NPs par l'atome d'azote du groupe pyridine et peut également interagir avec la surface des NTCs *via* le cycle aromatique. La deuxième étape est la fonctionnalisation des NTCs afin d'introduire différents groupes fonctionnels sur leur surface externe, qui a pour but d'induire l'interaction faible ou la répulsion entre les NPs et la surface externe des NTCs. Cette stratégie de synthèse est donc efficace pour confiner selectivement des NPs dans la cavité interne des NTCs. De fait, la

Figure 2.14 présente des NTCs remplis de NPs de PtRu obtenus par la méthode d'imprégnation humide en utilisant les NTCs possédant des fonctions amides à longues chaînes alkyles en surface.

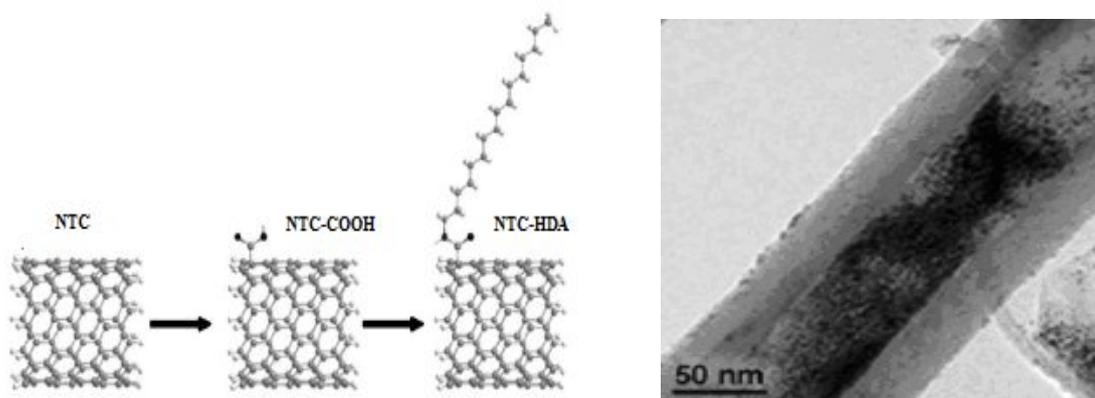


Figure 2.14 : a) Schéma de fonctionnalisation de NTCs, b) cliché MET de NTCs remplis de NPs de PtRu obtenus par la méthode d'imprégnation humide [78].

Du fait de sa simplicité et qu'elle conduit à des taux de remplissage très élevés, l'imprégnation par voie humide est la méthode la plus utilisée pour le synthèse de différents systèmes catalytiques métalliques confinés à l'intérieur de NTCs (M@NTCs). Ces systèmes synthétisés peuvent ensuite être utilisés comme catalyseurs dans différentes réactions.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au remplissage de nanotubes de carbone multi-parois avec différents métaux (cobalt, palladium et ruthénium) en utilisant la méthode d'imprégnation par voie humide, en vue d'explorer les propriétés catalytiques des nanotubes hybrides ainsi formés. L'étude de l'influence de différents paramètres tels que les conditions opératoires, les types de métaux ou de précurseurs, ou le prétraitement du support sur la qualité du confinement est présentée.

II.2 FONCTIONNALISATION ET CARACTERISATION DES NANOTUBES DE CARBONE

II.2.1 Présentation des nanotubes de carbone Nanocyl

Les nanotubes de carbone utilisés dans cette étude ont été fournis par Nanocyl (Belgique), il s'agit de nanotubes de carbone multi-parois (MWNTCs) synthétisés par le processus de dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD).

Même si la pureté des MWNTCs "bruts" est relativement élevée (> 95% en poids), avant toute expérience, une première étape de purification par un traitement au mélange d'acide sulfurique et d'eau (1 : 1) à 140°C [80] est nécessaire afin d'éliminer le reste du carbone amorphe et des résidus du catalyseur. L'échantillon obtenu après cette étape de purification (nommé NTC0) a été caractérisé par MET, ATG, XPS, TPD, XRD et spectroscopie Raman.

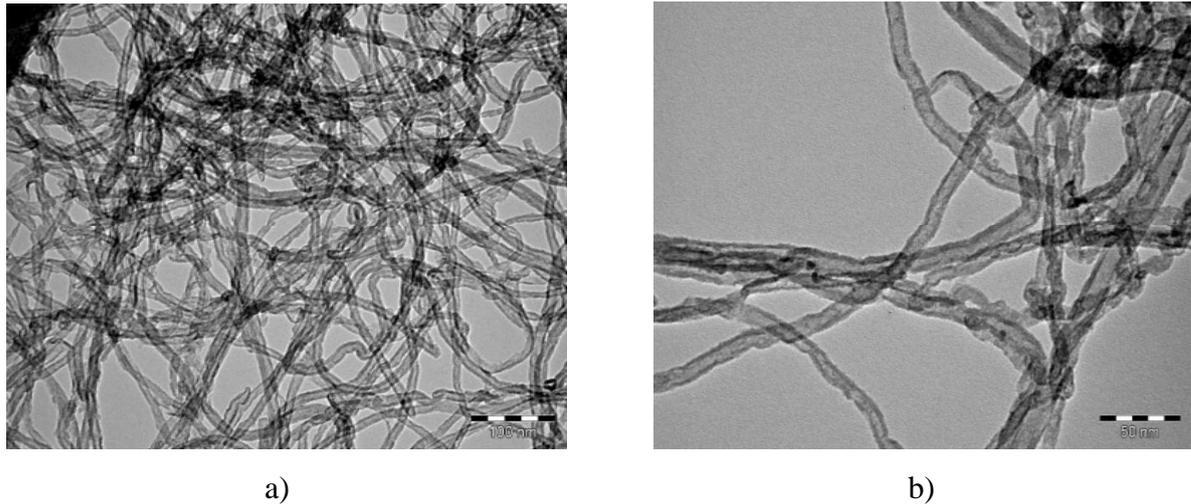


Figure 2.15 : Clichés MET de : a) MWNTCs-brut, b) NTC0.

Comme observé par l'analyse MET (Figure 2.15), les NTCs étudiés présentent des diamètres intérieurs variant entre 4 et 8 nm et des diamètres extérieurs allant de 8 à 15 nm. Ils peuvent atteindre 1,5 μm de longueur et la plupart d'entre eux présentent des extrémités fermées. Les distributions de diamètres intérieurs et extérieurs des NTC0 sont présentées dans la Figure 2.16.

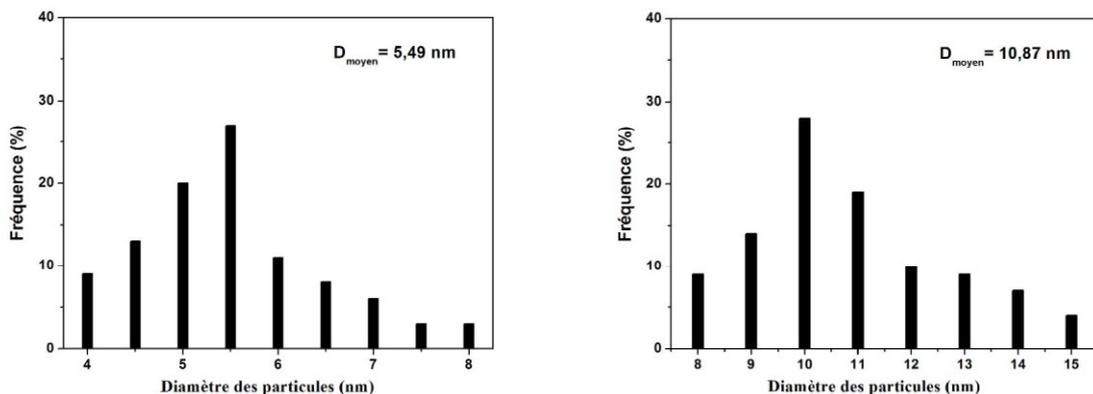


Figure 2.16 : Distribution de a) diamètres intérieurs et b) diamètres extérieurs des NTC0.

Une analyse BET de la surface des **NTC0** révèle présente une surface active de 240 m^2/g . Les MWNTCs sont mésoporeux avec un volume de pores de $2,55 \text{ cm}^3/\text{g}$. La Figure 2.17 présente l'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote et la distribution de taille de pores des **NTC0**. L'isotherme d'adsorption des **NTC0** étudié est de type IV (mésoporeux). À une moyenne pression relative (P/P_0), le processus dominant est la formation d'une monocouche de molécules de l'adsorbat, exprimée par une faible et progressive adsorption de l'azote, alors qu'à haute pression relative, l'adsorption de l'azote est nettement prédominante, qui est associée à une condensation en multicouches. La distribution de taille des pores est caractéristiques de nanotubes fermés.

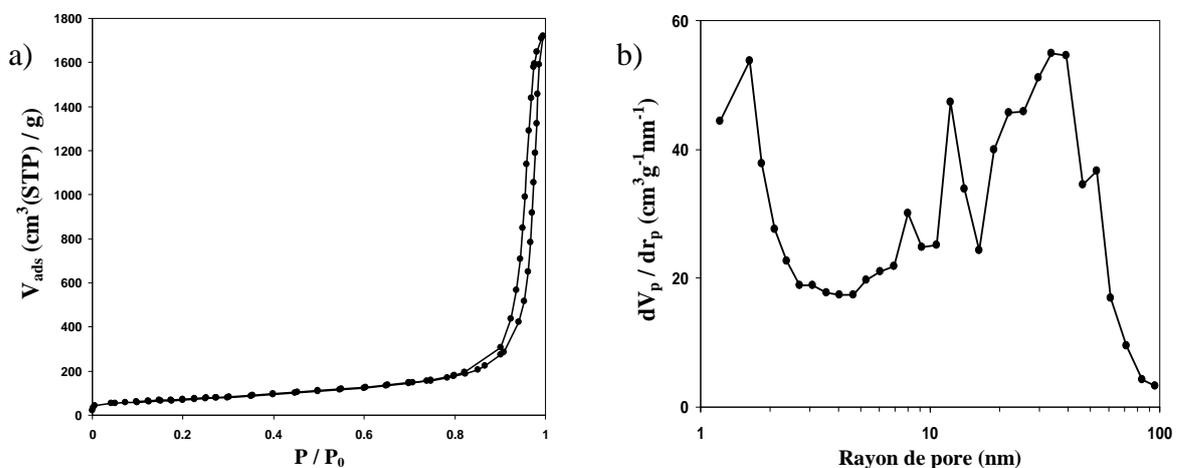


Figure 2.17 : a) Isotherme d'adsorption/désorption de l'azote et b) distribution de taille de pores des **NTC0**.

L'analyse ATG jusqu'à 1000°C ($10^\circ\text{C}/\text{minute}$) sous air (Figure 2.18 a) montre que les NTCs, après l'étape de purification (**NTC0**), possèdent une pureté supérieure à 98%, leur température de décomposition est de l'ordre de 640°C . A cette température, on observe une perte de masse de 98% correspondant au carbone. Le résidu de 2% massique est attribué aux résidus de catalyseur.

L'étude par spectroscopie Raman permet d'évaluer la nature des nanotubes en fournissant des informations précieuses sur la structure des liaisons C-C via le rapport I_D/I_G . Le résultat (Figure 2.18 b) montre deux pics principaux aux alentours de 1600 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} . Les domaines de fréquence de ces pics correspondent aux deux bandes caractéristiques des NTCs : la bande D relative aux défauts (carbone à l'état d'hybridation sp^3), situés à 1308 cm^{-1} , et la bande G relative à la vibration C-C dans les plans de graphène (carbone à l'état

d'hybridation sp^2), situé à des fréquences entre de 1556 cm^{-1} et 1608 cm^{-1} . Le rapport de I_D/I_G obtenu ($\sim 1,49$) est assez élevé par rapport à d'autres valeurs de I_D/I_G pour le même type de nanotubes de carbone multi-parois rapportées dans la littérature (I_D/I_G entre 0,5 et 3) [81-83], ce qui montre la présence de défaut dans les NTCs étudiés.

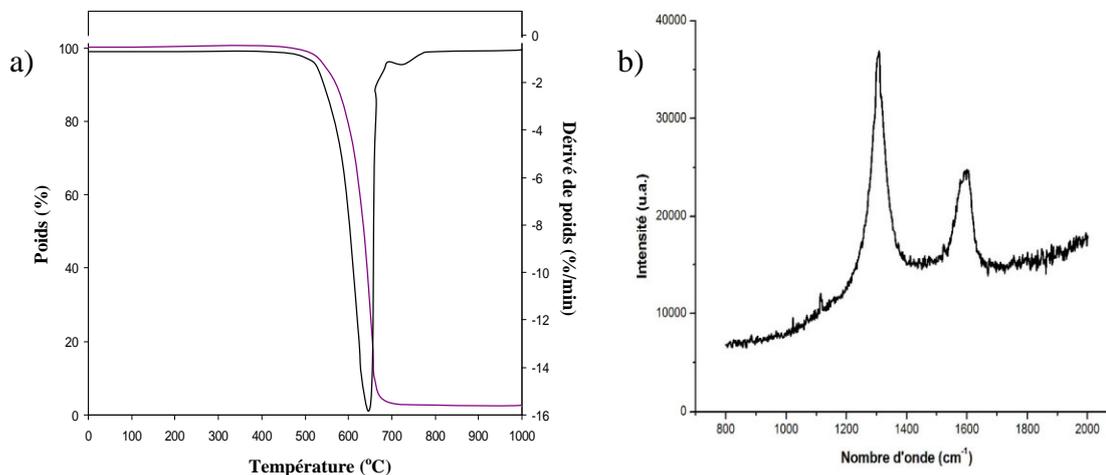


Figure 2.18 : a) Analyse thermo-gravimétrique et b) spectre Raman des NTC0.

L'analyse par DRX des **NTC0** ne montre pas trace de résidus métalliques (Figure 2.19), ce qui est en accord avec les résultats obtenus par analyse ATG avec une haute pureté des **NTC0** ($> 98\%$). L'analyse DRX permet d'indexer la raie attribuée aux graphite (002) à $2\theta = 26,15^\circ$ et (004) à $2\theta = 53,97^\circ$.

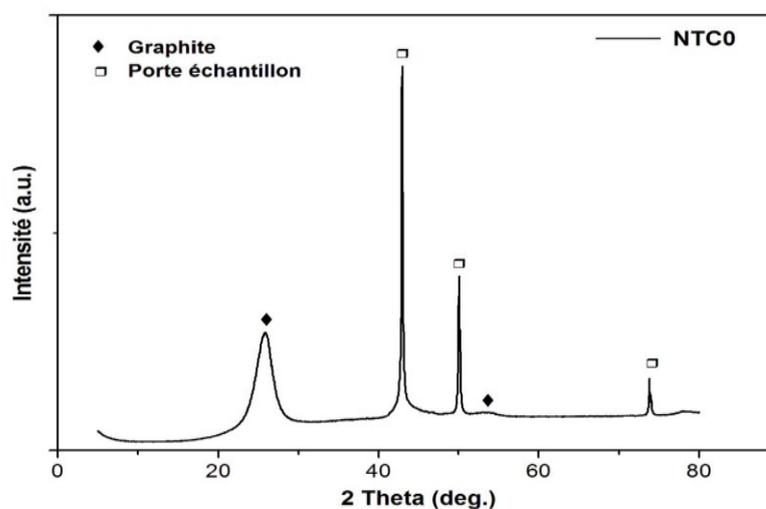


Figure 2.19 : DRX des CNT0.

II.2.2 Activation des nanotubes de carbone

Comme nous l'avons explicité dans la section précédente (II.1.2), de façon à améliorer l'efficacité du remplissage des nanoparticules métalliques à l'intérieur des NTCs, il est nécessaire qu'une étape d'activation soit réalisée. Ceci peut se faire de façon covalente ou non covalente, soit par voie thermique, soit par voie chimique en milieu acide ou même par voie mécanique (broyage) de façon à ouvrir, couper, purifier et même fonctionnaliser les nanotubes.

Ainsi, afin d'introduire de manière covalente des groupements fonctionnels sur les MWNTCs, une étape de fonctionnalisation de leur surface a été effectuée. La méthode la plus courante, consiste à introduire des groupes acides carboxyliques de surface par oxydation chimique en utilisant l'acide nitrique.

En plus de l'oxydation nitrique des NTCs, nous avons aussi préparé d'autres types de support NTCs soit par un broyage mécanique, soit par un traitement thermique dans un gaz inerte. Tous ces supports de NTCs seront utilisés pour préparer les différents systèmes catalytiques dans le but d'évaluer leur influence sur l'efficacité du remplissage ainsi que sur les performances catalytiques.

II.2.2.1 Synthèse de différents types de support NTCs

La procédure de synthèse des différents types de NTCs est représentée sur le schéma 2.1. La première procédure utilisée consiste en un traitement des **NTC0** par l'acide nitrique concentré afin d'introduire principalement des groupements fonctionnels acides carboxyliques sur leur surface (schéma 2.1 a). L'oxydation nitrique a été réalisée en utilisant un ballon en Pyrex à fond rond contenant 2g de NTCs et 100mL d'une solution d'acide nitrique en solution aqueuse à 65%, relié à un réfrigérant à reflux à 140°C pendant 3h. Ensuite, les NTCs sont lavés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH voisin de 6, puis séchés dans une étuve à 120°C pendant 48h. L'échantillon obtenu après cette étape est nommé **NTC1**. Ensuite, **NTC3**, est obtenu par un chauffage de **NTC1** à 900°C sous Ar pendant 2h, le but de ce traitement thermique secondaire était à la fois de supprimer les groupes fonctionnels de surface et de créer de nouveaux défauts sur la surface des **NTC1** oxydés (schéma 2.1 b).

Pour la deuxième procédure, les **NTC0** sont broyés dans un pulvérisateur en agate pendant 78h, produisant l'échantillon nommé **NTC0b** (schéma 2.1 c). Puis, les **NTC0b** sont

encore subis un traitement thermique à 900°C sous un mélange de Ar/H₂ pendant 2h, produisant le dernier support, nommé NTC2 (schéma 2.1 d).

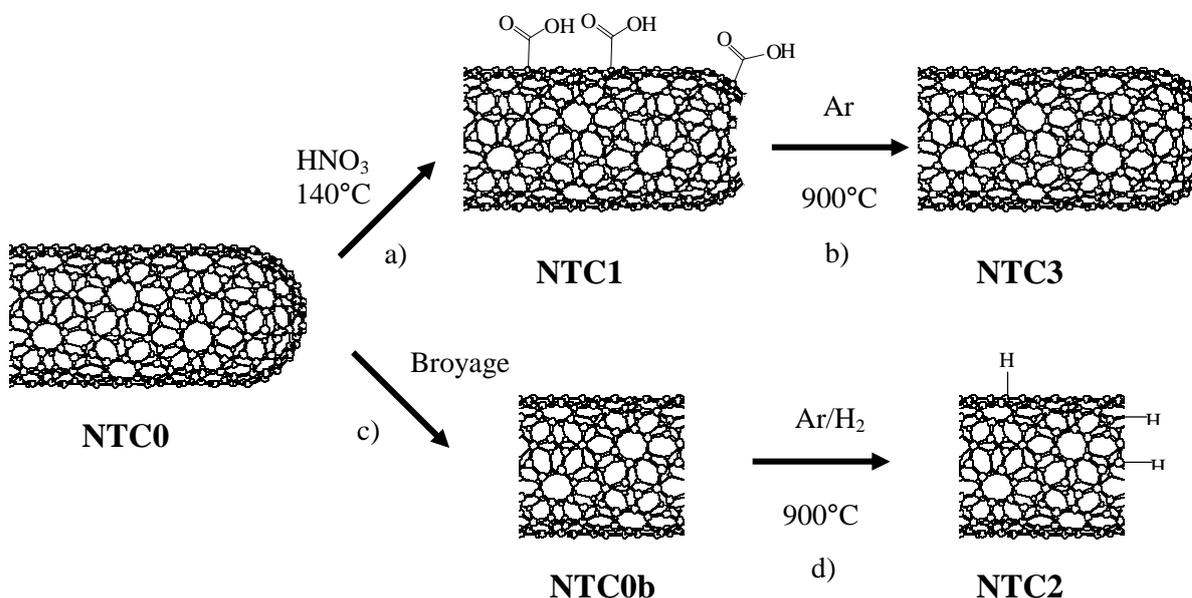
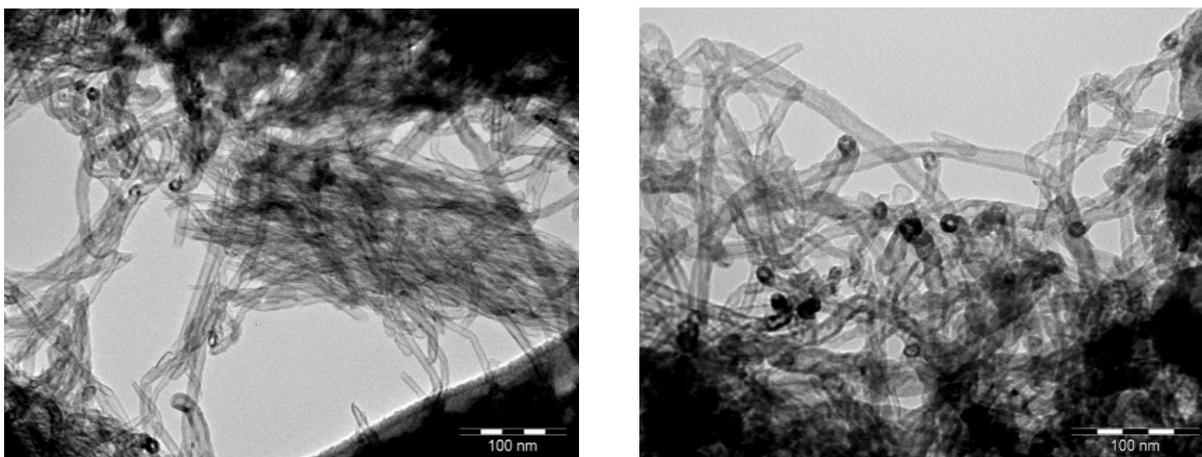


Schéma 2.1: (a) Oxydation de la surface des NTC0 par HNO₃, (b) traitement thermique des NTC1 sous Ar, (c) broyage des NTC0, (d) traitement thermique des NTC0b sous Ar/H₂.

II.2.2.2 Caractérisation

II.2.2.2.1 Microscopie et adsorption d'azote

Les **NTC0** purifiés mesurant 1,5 μm de longueur moyenne (valeur du fournisseur). Grâce aux deux procédés de broyage ou d'oxydation nitrique, les longueurs moyennes des NTCs ont été réduites avec succès à moins de 800 nm. De fait, pour tous les échantillons de MWNTCs traités (**NTC0b**, **NTC1**, **NTC2**, **NTC3**), plus de 70% des nanotubes ont moins de 600 nm de long. La distribution en longueur des NTCs est difficile à évaluer en raison de leur texture enchevêtrée (Figure 2.20). Cependant, à partir des caractéristiques dentelées typiques des extrémités ouvertes observées fréquemment dans tous les échantillons, on suppose que le traitement par broyage ou oxydation nitrique ouvrent et coupent les NTCs. Ceci est en accord avec les observations rapportées dans la littérature [84,85].



a)

b)

Figure 2.20 : Clichés de MET de MWNTs a) NTC0b, b) NTC1.

En outre, une analyse visuelle quantitative d'environ 200 nanotubes dans les images de MET de chaque échantillon montre que l'efficacité de la coupe des NTCs par le broyage est meilleure que celle par l'oxydation nitrique. De plus, des longueurs moyennes similaires sont également observées en comparant les **NTC0b** et les **NTC2**, ou les **NTC1** et les **NTC3**, ce qui signifie que les traitements thermiques secondaires des NTCs n'ont pas influencé significativement leur longueur.

Les efficacités de la coupe et de l'ouverture des NTCs sont également observées par une mesure de la surface spécifique BET des NTCs. Les résultats obtenus dans le Tableau 2.2 montrent une augmentation nette de la surface spécifique de 240 m²/g (**NTC0**) à 280, 365, 288 et 390 m²/g pour les **NTC0b**, **NTC1**, **NTC2** et **NTC3**, respectivement, en raison de l'ouverture des extrémités des NTCs. On peut aussi trouver qu'il n'y a pas de changement significatif de la surface spécifique de **NTC2** par rapport à celle de **NTC0b**, ce qui confirme que dans le cas des NTCs non oxydés, le traitement thermique secondaire n'influence presque pas la surface spécifique des NTCs. Ce résultat concorde avec celui obtenu dans le cas de la longueur des NTCs. Par contre, dans le cas des NTCs oxydés, la surface spécifique augmente légèrement pour les **NTC3** qui ont subi un traitement thermique subséquent (390 m²/g pour les **NTC3** par rapport à 365 m²/g pour les **NTC1**), puisque les groupes acides carboxyliques et autres groupes oxygénés, introduits lors de l'oxydation nitrique, sont supprimés. De plus, les résultats obtenus ont également montré que la surface spécifique des NTCs oxydés (**NTC1** et **NTC3**) est nettement supérieure à celle des NTCs non oxydés possédant une longueur moyenne plus courte (**NTC0b** et **NTC2**). Ceci nous permet de confirmer que les NTCs

oxydés sont plus ouverts que les NTCs non-oxydés et que le traitement par broyage coupe les tubes mais une partie conséquente d'entre eux présentent des extrémités fermées [86].

	Support				
	NTC0	NTC0b	NTC1	NTC2	NTC3
BET (m^2/g)	240	280	365	288	390
V_{pores} (cm^3/g)	2,55	1,14	0,89	1,04	0,86

Tableau 2.2 : Surface spécifique BET, taille de pores et porosité des NTCs.

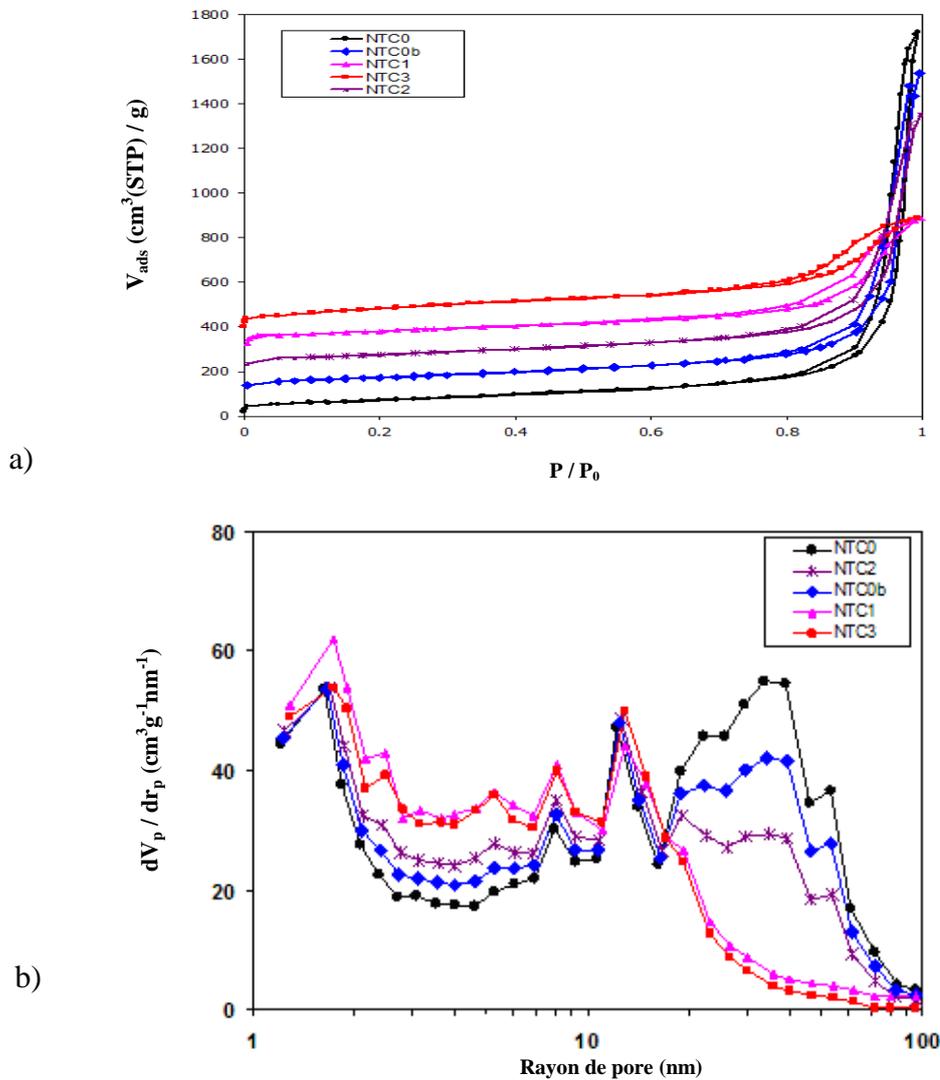


Figure 2.21 : a) Isotherme d'adsorption/désorption de l'azote et b) distribution de taille de pores des NTCs.

La Figure 2.21 représente l'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote et la distribution de taille de pores des différents supports de NTCs. Les isothermes d'adsorption de tous les types de NTCs étudiés sont de type IV (mésoporeux). Les résultats obtenus montrent qu'à haute pression relative ($P/P_0 = 1$), la quantité d'azote adsorbée est plus faible pour les **NTC2** et **NTC3**, ce qui suggère une forte diminution des mésopores et des macropores en raison des pores agrégés entre les NTCs. La boucle d'hystérésis observée dans la gamme moyenne de pression relative ($P/P_0 = 0,4-0,8$) est associée à une condensation capillaire dans les petits mésopores (3-4 nm), ce qui concorde avec la distribution de taille de pores. De fait, comme observé sur la Figure 2.21 b, il existe deux types de pores attribués à des pores internes et des pores agrégés [87,88]. Après broyage ou traitement à l'acide nitrique, le pic à 2-5 nm augmente nettement, ce qui indique que les extrémités des NTCs ont été ouvertes.

Bien que la longueur et surtout l'ouverture des nanotubes sont des paramètres importants pour le remplissage des catalyseurs [89], les défauts et les groupes fonctionnels de surface créés ou supprimés par les procédés de coupe ou d'oxydation des nanotubes auront également une influence significative sur l'efficacité du remplissage. Il est en effet nécessaire pour obtenir des taux de confinement élevé que lors de l'étape d'imprégnation, une reconnaissance moléculaire du précurseur métallique vis-à-vis de la surface (interne ou externe) des NTCs soit établie.

II.2.2.2 Analyse Raman des différents NTCs

Une analyse par spectroscopie Raman (Figure 2.22) des échantillons **NTC0b**, **NTC1**, **NTC2**, **NTC3** a permis d'évaluer l'influence des procédures de traitement chimique ou thermique sur la structure des NTCs.

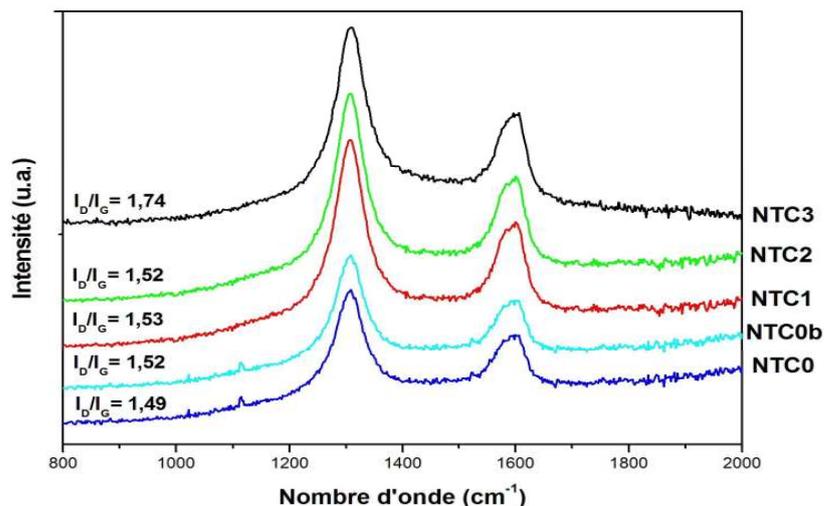


Figure 2.22 : Spectres Raman des différents types des NTCs.

Sur les spectres, deux bandes caractéristiques de la structure du carbone sont observées. La bande D vers 1300 cm^{-1} est due au carbone désordonné, associé à des défauts structurels dans les parois des nanotubes graphitiques, tandis que la bande G autour de 1600 cm^{-1} est due au carbone graphitisé [90]. Une augmentation de l'intensité de la bande D traduit une augmentation du désordre des atomes de carbone et donc une déstructuration des nanotubes. Le nombre relatif de défauts dans les MWNTCs peut être évalué en utilisant le rapport de l'intensité intégrée des pics de la bande D et de la bande G (I_D/I_G). Dans notre cas, les deux spectres de **NTC0b** et **NTC2** sont similaires ($I_D/I_G \sim 1,52$), de plus, cette valeur de I_D/I_G obtenue est légèrement augmentée par rapport à celle de **NTC0** ($I_D/I_G \sim 1,49$). On peut en conclure qu'avec le traitement de chauffage, la structure des nanotubes n'est pas endommagée [91], et que le traitement par broyage, ne perturbe quasiment pas la structure des nanotubes [86,92].

Pour les **NTC1**, au cours de l'oxydation nitrique, l'acide réagit généralement avec les défauts de surfaces des NTCs tels que les cycles pentagonaux et heptagonaux ou avec les lacunes. Ces défauts sont principalement localisés à l'extrémité des NTCs en donnant un arrangement de type fullerène. En raison de cela, le rapport I_D/I_G des **NTC1** ($\sim 1,53$) augmente légèrement par rapport à celui des **NTC0**. Par contre, ce rapport I_D/I_G augmente nettement ($\sim 1,74$) après le traitement thermique secondaire (**NTC3**), comme le montre la Figure 2.22. Ceci pourrait s'expliquer par la décomposition des groupes fonctionnels oxygénés de surface qui entraîne la création de nouveaux défauts de surface comme des doubles lacunes au cours du traitement thermique.

Comme nous l'avons explicité précédemment, le traitement thermique des **NTC1** oxydés ne modifie pas la longueur moyenne des nanotubes, ce qui suggère que les défauts créés par traitement thermique détruisent seulement quelques couches de carbone et ne contribuent pas à couper toutes les couches des NTCs. L'emplacement des défauts créés par l'oxydation nitrique sera examiné plus en détail dans les sections ci-dessous avec les résultats du remplissage des métaux dans les NTCs.

II.2.2.2.3 Analyse de surface IR et ATG des différents NTCs

L'analyse thermogravimétrique ATG jusqu'à 1000°C (10°C/minute) sous air a été effectuée pour analyser quantitativement les cinq échantillons de NTCs. Les courbes de perte de poids sont présentées dans la Figure 2.23. Les **NTC1** et **NTC3** présentent une pureté supérieure à 99%. La thermogramme d'ATG indique que les fonctions oxygénées constituent environ 7% en poids des **NTC1**, correspondant à la perte de poids dans la gamme de température de 200-500°C. On note également environ 4% d'eau (100-200°C).

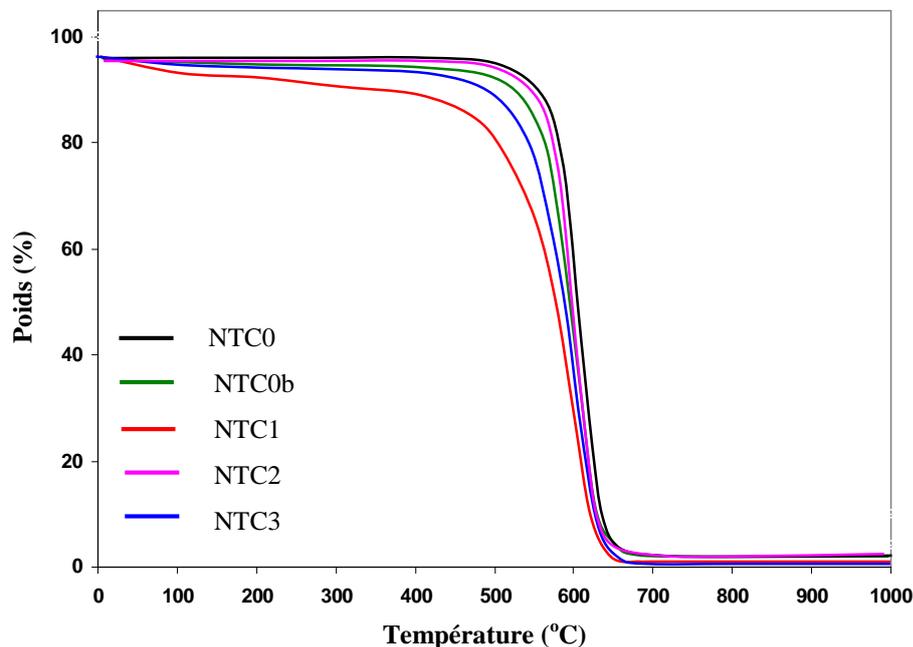


Figure 2.23 : Analyse thermo-gravimétrique des NTCs.

Pour les **NTC3**, la quantité de groupes oxygénés est diminuée nettement à cause du traitement thermique secondaire, exprimée par une courbe de perte de poids analogue à celle des NTCs non oxydés.

Les échantillons **NTC0** et **NTC1** ont été analysés par XPS, la quantification de la répartition des deux atomes C et O est présentée dans le Tableau 2.3. Les résultats obtenus montrent que les **NTC1** contiennent 5,8% d'atome d'oxygène, ce qui démontre l'efficacité du greffage des groupes oxygénés en surface des **NTC1**. L'arrangement concentrique des couches de graphène ne permet pas de porter sur leur surface un pourcentage d'oxygène atomique supérieur à 7-8%, contrairement aux nanofibres de carbone, qui peuvent atteindre un pourcentage d'oxygène atomique en surface très élevé (environ 30%) [93].

Support	XPS (% atomique)	
	C	O
NTC0	100	-
NTC1	94,2	5,8

Tableau 2.3 : Caractérisation XPS des NTC0 et NTC1.

La quantité de fonctions acides carboxyliques en surface des **NTC1** est de $0,32 \text{ mmol.g}^{-1}$, déterminée par titration chimique [94]. La méthode de titration utilisée consiste à disperser les NTCs dans une solution aqueuse d'un mélange de NaCl et d'acide oxalique (pH = 3). Ensuite, les fonctions acides carboxyliques de surface sont déterminées par neutralisation avec une solution aqueuse de NaOH (voir chapitre expérimental). Cette méthode permet de quantifier uniquement les fonctions acides carboxyliques présentes sur la surface des NTCs, contrairement à la méthode de Boehm [95,96] où toutes les fonctions oxygénés sont analysés (lactones, anhydrides, phénols, carbonyles, quinones, acides carboxyliques).

Pour les **NTC1**, en plus des groupements fonctionnels acide carboxylique, le traitement à l'acide nitrique introduit aussi d'autres groupes polaires oxygénés en surface des NTCs. La nature de ces groupes oxygénés de surface a également été déterminée à partir de mesures de TPD via la déconvolution des pics associés à l'évolution du CO et du CO₂. De fait, la quantité croissante de groupes oxygénés est mise en évidence par l'augmentation de la désorption du CO et du CO₂ (Tableau 2.4 et Figure 2.24). Puisque cette désorption se produit à des températures spécifiques, l'identification des groupes de surface de **NTC1** est alors possible [97-100], comme le montre le Tableau 2.5.

Support	CO ₂ (μmol.g ⁻¹)	CO (μmol.g ⁻¹)	CO/ CO ₂
NTC0	62	211	3,40
NTC1	2132	1296	1,65

Tableau 2.4 : Caractérisation TPD des NTCs.

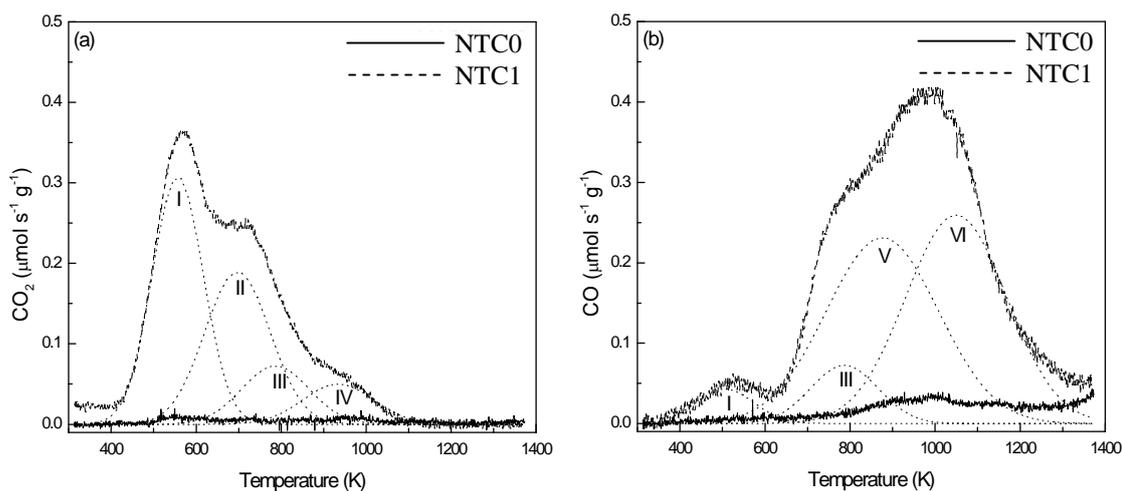


Figure 2.24 : Profils TPD du a) CO₂ et b) CO pour les NTC0 et NTC1.

L'échantillon **NTC1** a la plus grande quantité d'oxygène en surface. Cet échantillon présente également le rapport CO/CO₂ le plus faible (~ 1,65), ce qui indique que c'est l'échantillon le plus acide. Alors que le **NTC0** présente le ratio de CO/CO₂ le plus élevé (~ 3,40), précisant sa nature moins acide. Les **NTC1** sont principalement fonctionnalisés avec des fonctions carboxyliques, comme le montre l'évolution du CO₂ à environ 573 K (Figure 2.24 et Tableau 2.5), mais il y a aussi d'autres groupes oxygénés tels que les lactones, les phénols, les carbonyles, les anhydrides, les éthers et les quinones. Les résultats sont en accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs [101]. L'oxydation se produit sur les bords/extrémités et les défauts à la surface des feuilles graphitiques des MWNTCs. La réaction commence avec la formation de groupes carbonyles, puis arrive la formation de phénol, enfin les lactones, les anhydrides et les fonctions carboxyliques sont générées [102,103].

Groupements fonctionnels	Température (K)	CO ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	CO ₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
I. Caboxylique forte acide	560	120	577
II. Caboxylique moins acide	700	-	440
IV. Lactone	935	-	108
III. Anhydride	790	163	163
V. Phénol	885	917	-
VI. Carbonyl/Quinone	1050	920	-

Tableau 2.5. Groupements fonctionnels introduits sur la surface des NTC1 après oxydation par HNO₃.

Une analyse plus avancée des fonctions de surface est possible grâce à une étude par spectroscopie d'infra-rouge (IR) effectuée sur les échantillons. Les spectres IR obtenus (Figure 2.25) présentent des profils bien distincts confirmant que les différents échantillons de NTCs n'ont pas les mêmes fonctions de surface. Pour l'échantillon **NTC0**, la large bande vers 1551 cm^{-1} est attribuée aux doubles liaisons C=C du cycle aromatique et la bande vers 1150 cm^{-1} à des élongations C-O(H) présentes en surface des **NTC0**. Le pic intense à 3400 cm^{-1} est attribué à vibration d'élongation H-O de l'eau absorbée sur le KBr et les MWNTCs. Pour les **NTC1**, on retrouve à 1550 cm^{-1} la bande attribuée aux doubles liaisons C=C et la bande d'élongation C-H à 2900 cm^{-1} associée aux défauts des NTCs. La bande intense à 1710 cm^{-1} est la signature des liaisons C=O caractéristiques des fonctions carboxyles ou carbonyles, tandis que la bande à 1385 cm^{-1} correspond à la déformation des liaisons O-H des fonctions alcools. Les bandes à 1210 et 1055 cm^{-1} sont respectivement attribuées à une élongation des liaisons C-O des fonctions phénol C-OH et à une élongation des liaisons C-O-C de fonctions éthers [104-108].

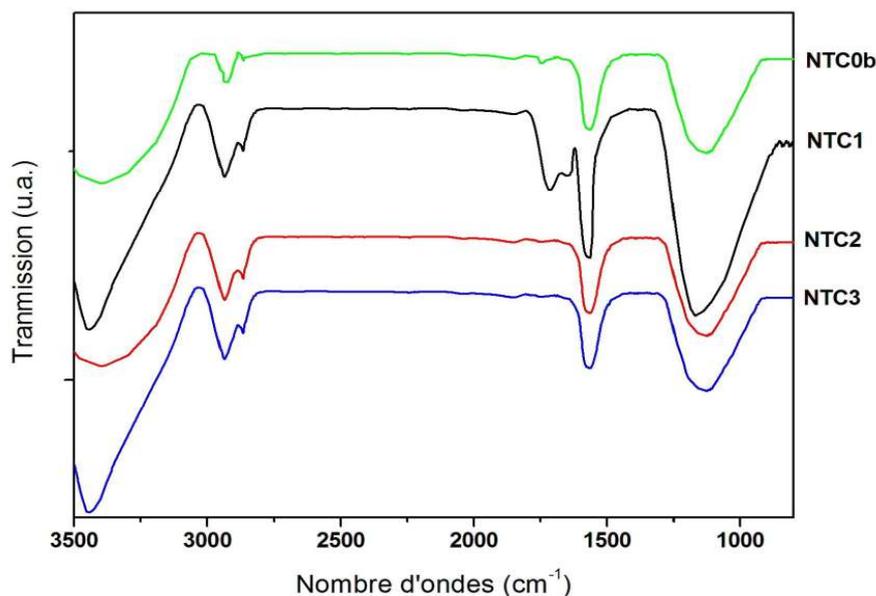


Figure 2.25 : Spectres d'absorption IR de différents types de NTCs.

Le spectre IR de **NTC3** avec des pics d'absorption associés aux groupes fonctionnels affaiblis confirme que le traitement thermique à 900°C élimine les groupes fonctionnels d'oxygène produits au cours de l'oxydation par l'acide. Le spectre IR de **NTC2** présente un renforcement léger de la bande d'élongation C-H à 2900 cm⁻¹ par rapport à celle de **NTC0b** montrant la présence de liaisons C-H en surface.

II.3 CONFINEMENT DE NANOPARTICULES METALLIQUES DANS DES NANOTUBES DE CARBONE MULTI-PAROIS : PREPARATION ET CARACTERISATION

Dans cette étude, tous les types de MWNTCs préparés dans la section précédente ont été utilisés comme supports pour confiner différents catalyseurs métalliques, principalement à base de cobalt, de ruthénium et de palladium. Tous ces systèmes catalytiques sont préparés en utilisant la méthode d'imprégnation par voie humide (voir chapitre expérimental). De nombreuses expériences ont été effectuées dans des conditions variées afin d'étudier l'influence de différents paramètres tels que la nature du nanotube de carbone, du précurseur métallique ou du solvant utilisé sur le taux de confinement.

II.3.1 Méthode de calcul de taux de confinement

Il existe trois méthodes principales permettant de déterminer le taux de confinement de nanoparticules métalliques dans les NTCs : la tomographie électronique (TE), le tilt de l'échantillon en analyse MET 2D traditionnelle et l'analyse simple MET 2D traditionnelle (méthode relative).

- La tomographie électronique

Pour visualiser la distribution et l'emplacement des particules supportées, la MET est la méthode la plus souvent appliquée. Cependant, les images de MET sont des projections, et donc plusieurs images de différentes directions sont nécessaires pour déterminer l'emplacement d'une particule avec certitude. La morphologie 3D (trois directions) de la structure est imagée par TE, une technique qui combine une série d'images de MET acquises à différents angles d'inclinaison dans une représentation 3D (tomogramme) de l'objet [109]. Le tomogramme peut ensuite être utilisé pour une description qualitative de la morphologie 3D du catalyseur [109,110], mais également pour une quantification détaillée à l'échelle nanométrique. [109,111]. Cette quantification est obtenue en segmentant le tomogramme et en analysant subséquentement la structure des composants individuels.

La Figure 2.26 représente une illustration de la morphologie 3D locale d'un catalyseur Ru/NTCs [112]. Alors que l'image de MET dans la Figure 2.26 a n'est pas assez claire en ce qui concerne le placement des particules de ruthénium supportées sur le tube, l'analyse par TE par coupes transversales numériques à travers le tomogramme révèle clairement les positions des particules: à l'extérieur du tube (Figure 2.26 b), à l'intérieur du tube (Figure 2.26 c et e), et à l'intérieur de la paroi du tube (Figure 2.26 d), respectivement. Notez que la particule dans la Figure 2.26 d est presque invisible dans l'image de MET 2D.

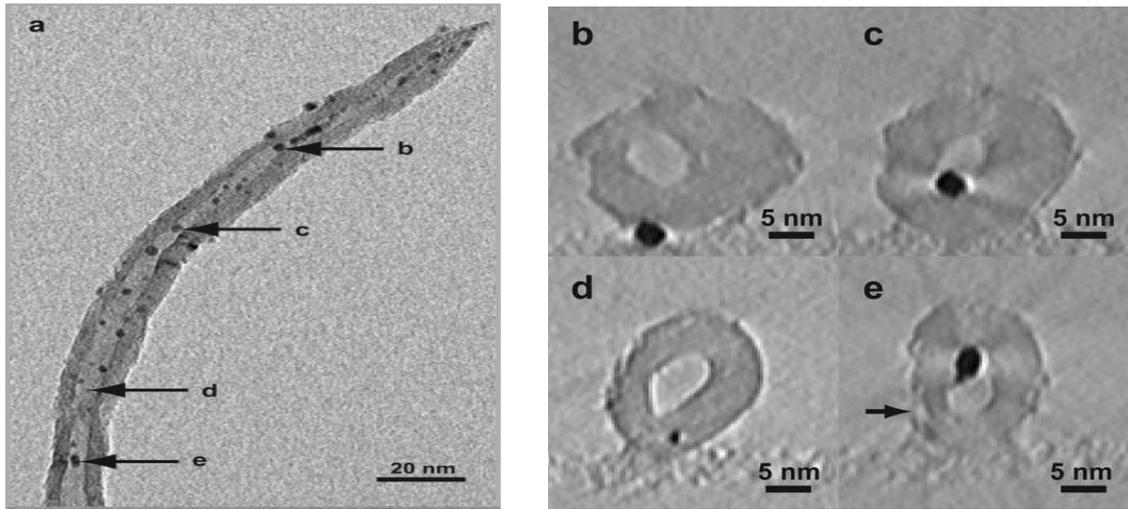


Figure 2.26 : Analyse par TE du catalyseur Ru/NTC : a) image de MET à zéro d'inclinaison, b-e) coupes transversales numériques à travers le tomogramme perpendiculaire au plan de l'image de MET à zéro d'inclinaison dans le sens des flèches. Seul les coupes transversales de TE fournissent la certitude quant à l'emplacement réel des nanoparticules de ruthénium [112].

- Tilt de l'échantillon

La tomographie électronique est également utilisée dans cette méthode. Les images de MET prises sur une plage angulaire d'inclinaison donnent des informations plus détaillées sur la position réelle des particules métalliques dans le catalyseur. Par exemple, la Figure 2.27 représente une série d'images de MET de Pd/NFC où l'axe d'inclinaison, qui a été choisi parallèlement à la longueur de la fibre, est varié sur une large plage angulaire [113]. Dans cette série, le déplacement de quatre particules de Pd encerclées est la clé. Lorsqu'une particule métallique est située sur la surface externe de la fibre le basculement de la position de la particule devrait être en grande partie déterminé par l'angle d'inclinaison. Contrairement à cela, aucune traduction ne devrait se produire lors du basculement lorsqu'une particule est située à l'intérieur de la fibre. De la séquence d'images, on peut conclure que les particules dénotées par un cercle sont sur la surface externe de la fibre. Les particules dénotées par un carré sont situées à l'intérieur de la fibre. Clairement, les particules de palladium sont observées à la fois sur la surface extérieure et intérieure des NFCs.

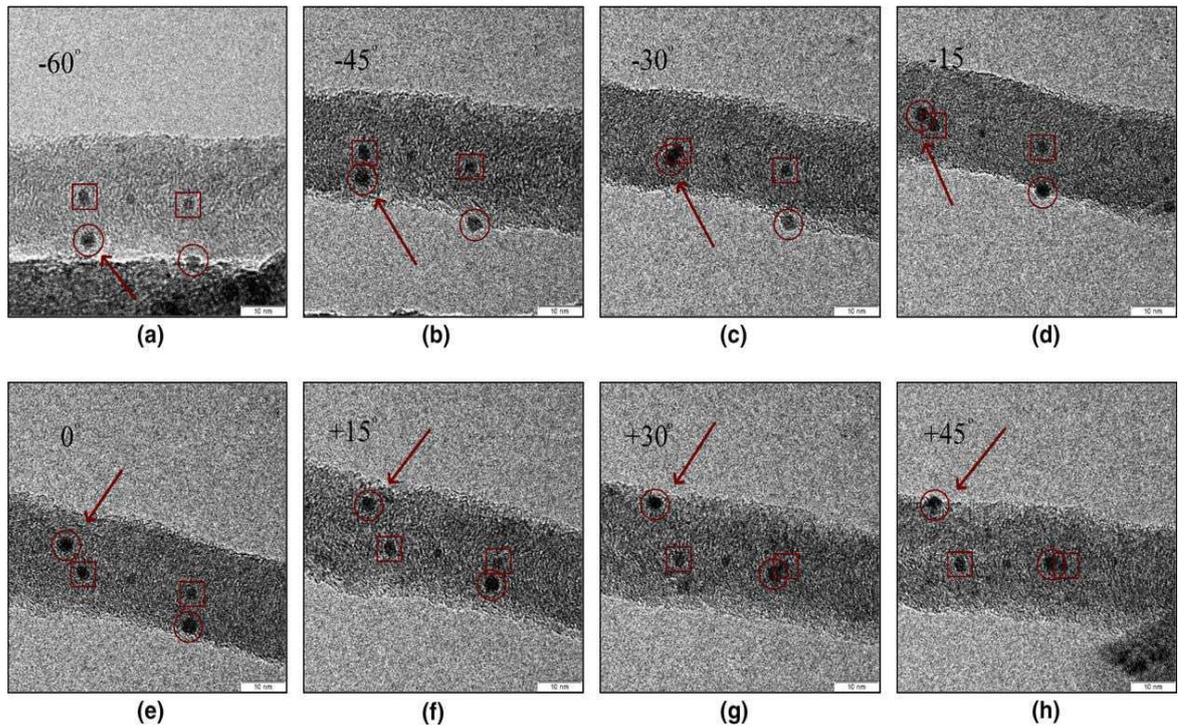


Figure 2.27 : Série inclinées de MET sur une plage angulaire d'inclinaison avec des particules de palladium présentes à l'intérieur (□) ainsi qu'à l'extérieur (○) de la fibre. L'axe d'inclinaison a été choisi parallèlement à la longueur de la fibre. Les flèches indiquent une particule qui semble avoir une forme hémisphérique lorsqu'elle est observée sur la paroi [113].

Les deux méthodes de tomographie électronique présentées ci-dessus présentent l'avantage de permettre de déterminer parfaitement l'emplacement réel de particules métalliques sur les nanotubes. Par contre, elles ont aussi des inconvénients tels que le fait que l'équipement utilisé dans cette méthode est relativement complexe, donc il exige une durée d'analyse assez longue, il coûte cher et ainsi, il n'est disponible que dans certains laboratoires spécifiques. Dans notre étude, il est exclu d'appliquer ces méthodes pour calculer le taux de confinement en raison du grand nombre d'échantillons à analyser. Ainsi, nous avons décidé d'utiliser la méthode d'analyse visuelle des images de MET 2D traditionnelle, qui est la méthode la plus souvent appliquée dans la plupart des études rapportées dans la littérature [64-77]. Cette méthode a l'avantage d'être facile et plus rapide à mettre en oeuvre. Par contre, elle donne des résultats moins précis par rapport aux résultats obtenus avec les deux premières méthodes.

- L'analyse par MET 2D traditionnelle (méthode relative)

Dans cette méthode, pour chacun des échantillons de nanoparticules métalliques déposés sur les MWNTCs, le pourcentage des nanoparticules métalliques confinées à l'intérieur des nanotubes a été calculé en comptant l'emplacement de plus de 300 particules sur 50 nanotubes. La Figure 2.28 représente une illustration de différents emplacements de particules déposées sur le tube. Dans ce cas, pour minimiser l'erreur d'observation sur l'emplacement réel de particules, nous considérons que les particules situées en positions 1 et 2 sont à l'extérieur du tube tandis que les particules situées en positions 3, 4 et 5 sont à l'intérieur du tube. Comme les nanotubes utilisés ont un diamètre externe d'environ 11 nm et un diamètre interne d'environ 5,5 nm (soit exactement la moitié), nous avons utilisé la formule suivante pour le calcul du rendement de confinement :

$$X = 2A - 100,$$

Où X est le rendement de confinement et A le nombre de particules à l'intérieur divisé par le nombre de particule total que multiplie 100. Sur la Figure 2.28, le taux de confinement devrait être de 20%.

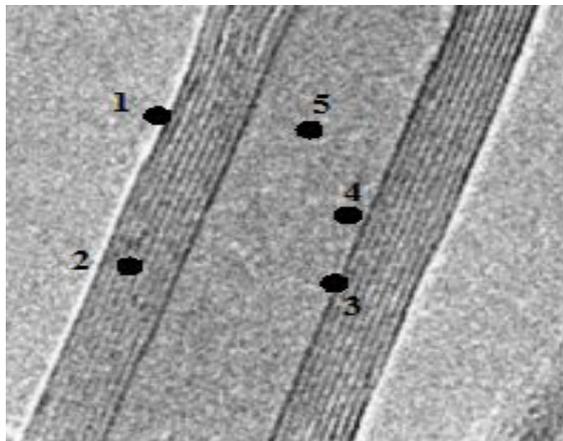


Figure 2.28 : Illustration de différents emplacements de particules déposées sur le NTC.

II.3.2 Résultats et discussion

II.3.2.1 Influence du type de nanotubes de carbone

Dans cette section, les cinq types de nanotubes de carbone (NTC0, NTC0b, NTC1, NTC2, NTC3) ont été utilisés comme supports afin d'évaluer l'influence de leur nature sur

l'efficacité du confinement. Les précurseurs métalliques utilisés sont des sels de nitrates des métaux de transition, $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ hydraté, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ hexahydrate, et l'acétone a été choisie comme solvant en raison de sa faible tension de surface ($25,2 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$). Après l'étape de préparation par la méthode d'imprégnation humide, les systèmes obtenus (désigné par Ru1@NTCs , Co1@NTCs et Pd1@NTCs) ont été caractérisés par MET pour déterminer les tailles moyennes des particules et le rendement du confinement. Les teneurs en métal ont également été mesurées par ICP. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 2.6.

II.3.2.1.1 Précurseur $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$

Les chargement en métal sont inférieurs à la valeur théorique visée (5%). De plus, ces chargements diminuent avec une augmentation du taux de confinement des particules. En particulier nous notons que la présence des groupes carboxyliques en surface (**NTC1**) ne permet pas d'augmenter le taux de chargement en ruthénium.

Les clichés de MET (Figure 2.29) présentent des nanoparticules de Ru déposées sur les différents supports. Pour chacun des cinq supports, les particules de Ru sont observées à la fois sur les surfaces internes et externes des nanotubes.

Pour les **NTC1**, la plupart des particules de Ru sont été confinées à l'intérieur des nanotubes (Figure 2.29 c). L'analyse statistique d'images de MET révèle qu'environ $73 \pm 9\%$ des particules de Ru sont confinées à l'intérieur des **NTC1** oxydés, cependant, cette valeur diminue en fonction de la nature des **NTCs** (**NTC1** > **NTC2** > **NTC3** > **NTC0b** > **NTC0**, respectivement), comme le montre les valeurs dans le Tableau 2.6. La présence de plus de défauts et de moins de groupes fonctionnels sur la surface des **NTC3** rend le taux de remplissage inférieur par rapport à celui des **NTC1** ($60 \pm 9\%$ par rapport à $73 \pm 9\%$). Les **NTC2** permettent également un taux de remplissage relativement élevé ($66 \pm 8\%$) par rapport à celui de **NTC0b** ($48 \pm 5\%$) ayant la même longueur moyenne, ce qui confirme le rôle des liaisons C-H localisées sur la surface externe des **NTC2** sur l'efficacité du confinement des nanoparticules à l'intérieur des **NTCs**. De plus, pour l'échantillon **NTC0** qui n'a subi aucun traitement outre la purification, le taux de remplissage est seulement de $19 \pm 7\%$, ce qui correspond à un grand nombre de particules de Ru déposées sur la surface externe des **NTC0**, comme observé sur l'image MET (Figure 2.29 a).

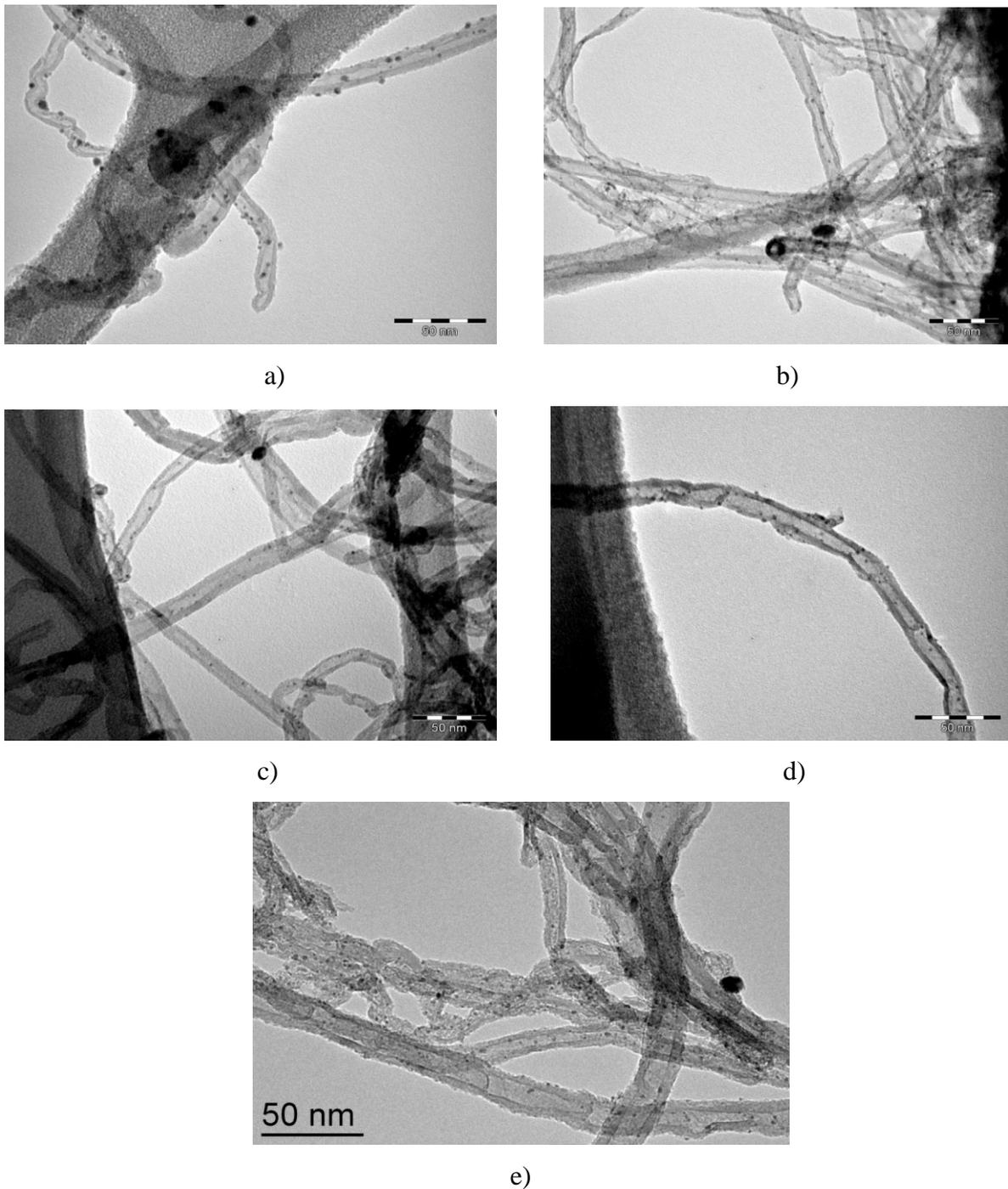


Figure 2.29 : Clichés MET des systèmes de Ru1@NTCs : a) NTC0, b) NTC0b, c) NTC1, d) NTC2, e) NTC3.

La Figure 2.30 présente la distribution de taille des particules de Ru déposées sur les différents types de NTCs. Les résultats obtenus montrent que l'échantillon Ru1@NTC1 possède les particules de diamètres moyens les plus petits ($1,02 \pm 0,50$ nm). La taille des particules de Ru augmente en fonction de la nature des NTCs ($NTC1 < NTC3 < NTC2 <$

NTC0b < **NTC0**, respectivement), les plus grosses particules atteignant $2,21 \pm 0,60$ nm de diamètres moyens dans le cas des **NTC0**.

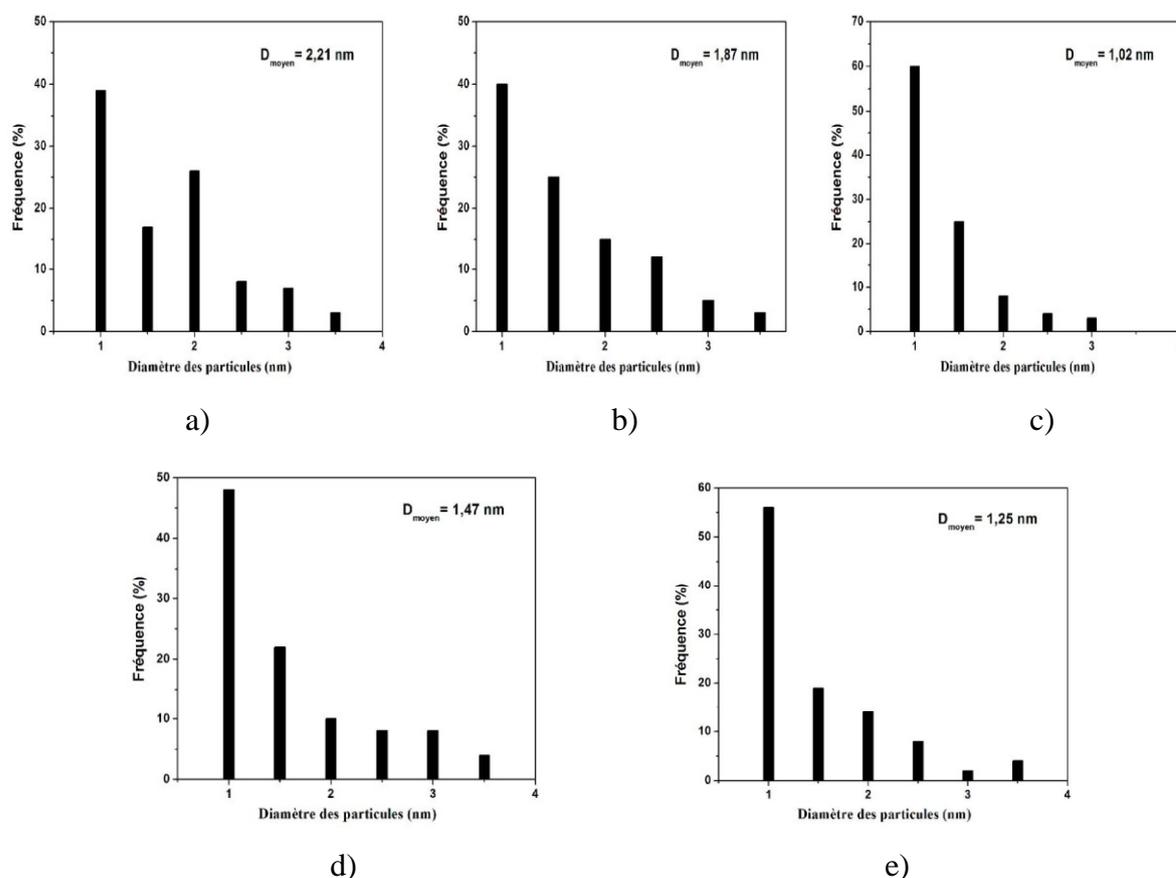


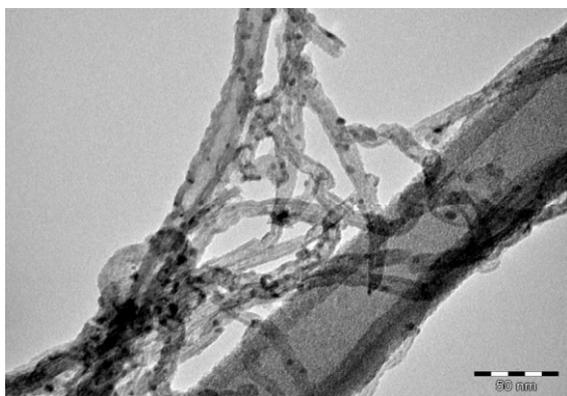
Figure 2.30 : Distribution de la taille des particules de Ru déposées sur les différents types de NTCs : a) NTC0, b) NTC0b, c) NTC1, d) NTC2, e) NTC3.

II.3.2.1.2 Précurseur $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ hexahydraté

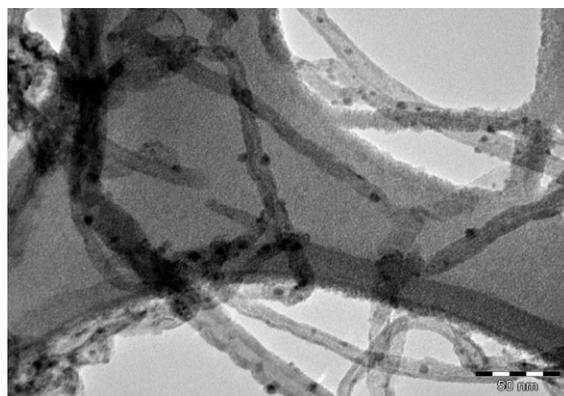
La aussi, les taux de métal sont inférieurs aux 5% visés, mais la tendance à une diminution du chargement en fonction du taux de confinement est moins prononcée que dans le cas du ruthénium.

La Figure 2.31 représente les clichés de MET des différents systèmes catalytiques de Co1@NTCs . Dans le cas du précurseur de Co, des efficacités de confinement proches sont obtenues pour les deux supports **NTC1** et **NTC2** (environ $63 \pm 9\%$). Ils sont les meilleurs supports pour confiner les particules de cobalt (Figure 2.31 c et d). En changeant la nature du support NTCs utilisé, la valeur du taux de confinement diminue suivant l'ordre : **NTC1** ~

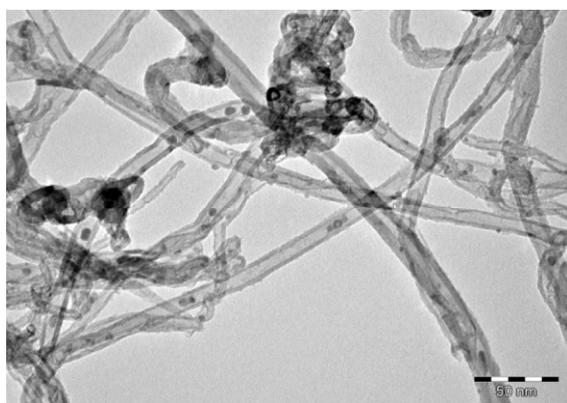
NTC2 > NTC3 > NTC0b > NTC0 (Tableau 2.6). Là encore, pour le support **NTC0**, la plupart des particules de Co sont situées sur la surface externe des NTCs (Figure 2.31 a).



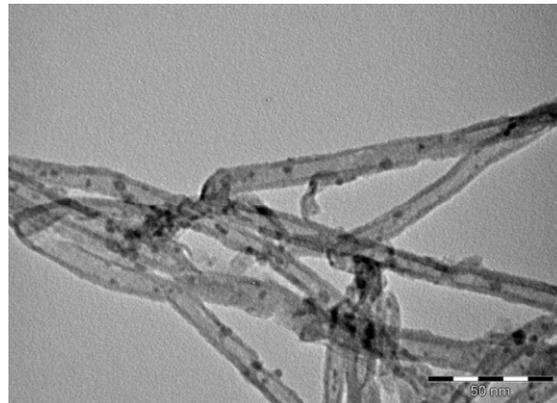
a)



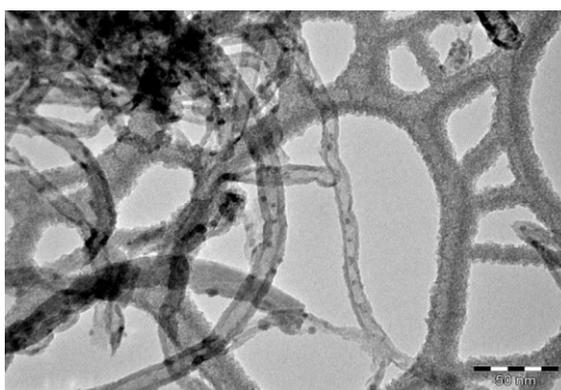
b)



c)



d)



e)

Figure 2.31 : Clichés MET des systèmes de Co1@NTCs : a) NTC0, b) NTC0b, c) NTC1, d) NTC2, e) NTC3.

La distribution de taille des particules de cobalt présentée dans la Figure 2.32 montre que la plupart des particules ont des diamètres dans la gamme 2-5 nm. Sur les **NTC1**, **NTC2** et **NTC3**, les particules présentent des tailles < 3nm de diamètres moyens, tandis que des particules > 3nm de diamètres moyens sont obtenus dans le cas de **NTC0** et **NTC0b**.

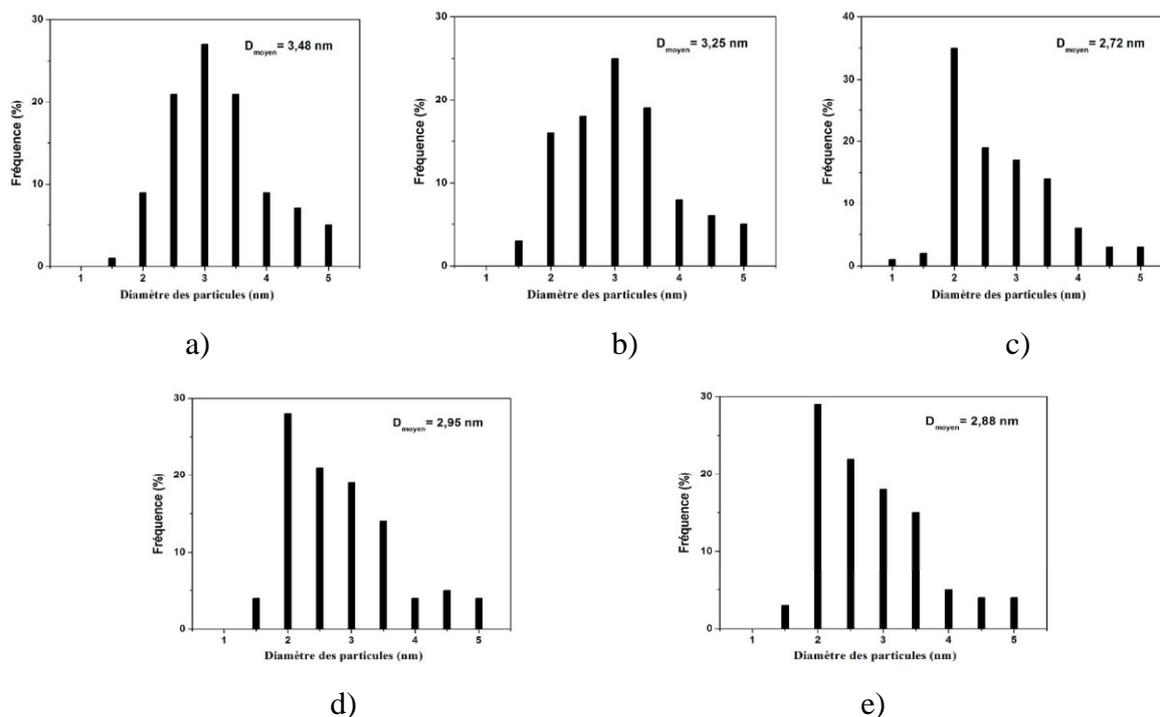


Figure 2.32 : Distribution de la taille des particules de Co déposées sur les différents types de NTCs : a) NTC0, b) NTC0b, c) NTC1, d) NTC2, e) NTC3.

II.3.2.1.3 Précurseur Pd(NO₃)₂(H₂O)₂

Les mêmes remarques que dans le cas du ruthénium peuvent être faites au niveau du chargement en métal, avec une tendance nette à une diminution du chargement métallique lorsque le taux de confinement augmente.

Les clichés de MET des systèmes catalytiques de Pd1@NTCs (Figure 2.33) montrent que les particules de Pd se déposent à la fois sur les surfaces internes et externes des différents supports de NTCs. Les **NTC1** constituent toujours le meilleur support pour confiner les nanoparticules, ils permettent d'atteindre un taux de confinement élevé de 72±10%, tandis que 60±7% et 58±9% sont respectivement obtenus dans le cas de **NTC2** et de **NTC3**. A l'inverse, les **NTC0** ne permettent d'atteindre que 13±8% de particules confinées à l'intérieur des nanotubes (Tableau 2.6).

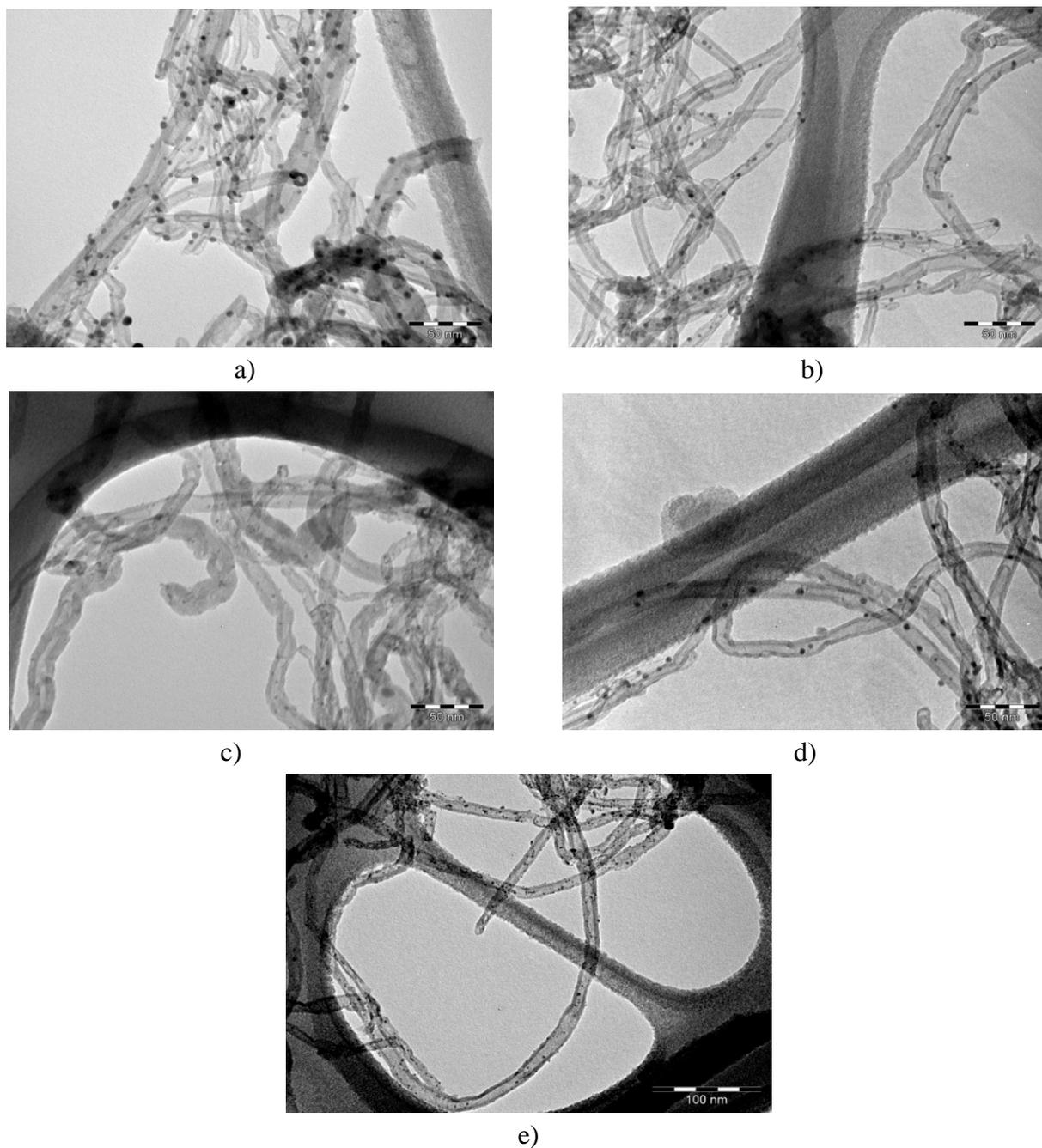


Figure 2.33 : Clichés MET des systèmes de Pd1@NTCs : a) NTC0, b) NTC0b, c) NTC1, d) NTC2, e) NTC3.

L'observation au MET montre que la distribution de taille des particules de palladium est différente en fonction des supports. Elle varie de 1 à 3 nm dans le cas des **NTC1** et **NTC3** et de 2 à 5 nm dans le cas des **NTC0**, **NTC0b** et **NTC2** (Figure 2.34). Le Pd1@NTC1 présente les particules les plus petites ($1,15 \pm 0,51$ nm de diamètre moyen), tandis que les grosses particules ($4,15 \pm 1,10$ nm de diamètre moyen) sont obtenues dans le cas de **NTC0**.

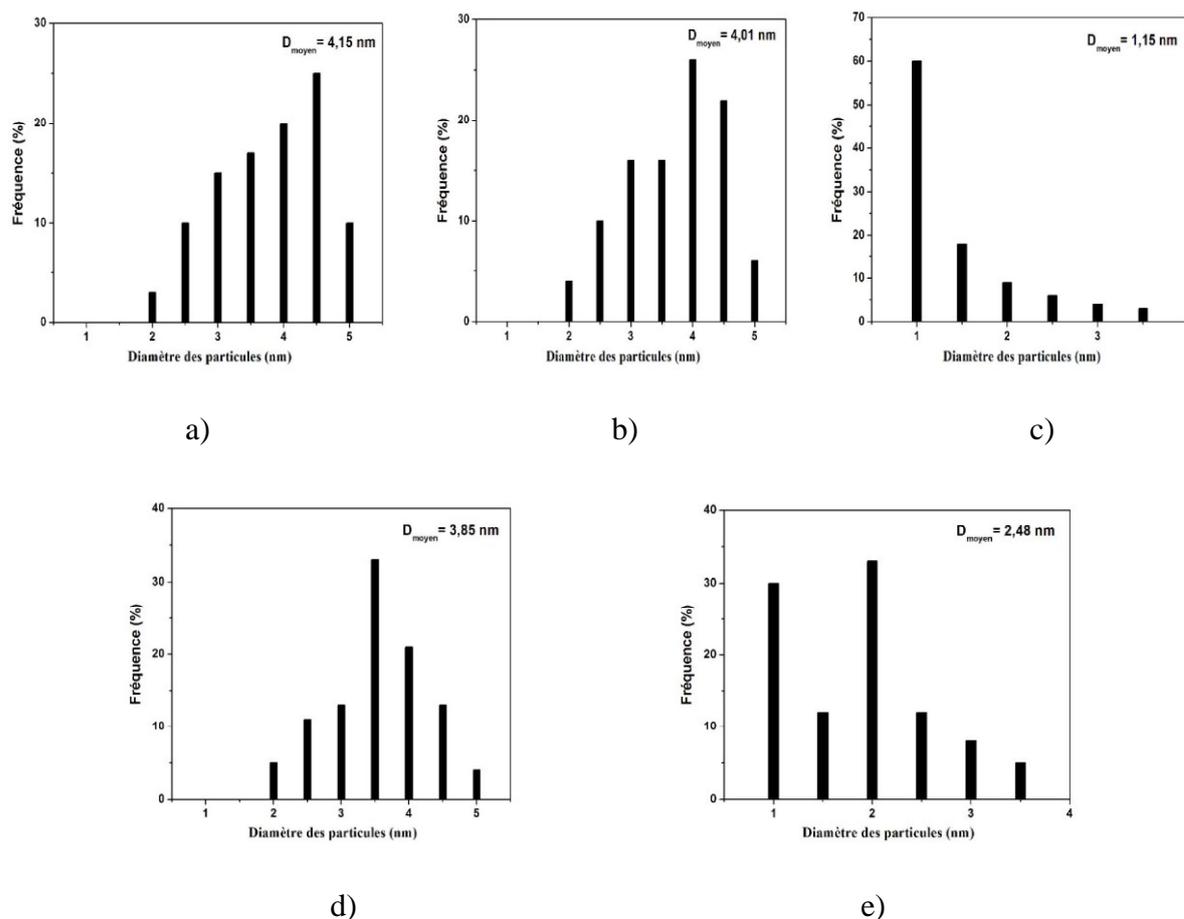


Figure 2.34 : Distribution de la taille des particules de Pd déposées sur les différents types de NTCs : a) NTC0, b) NTC0b, c) NTC1, d) NTC2, e) NTC3.

II.3.2.1.4 Discussion

La variation du chargement en métal en fonction du taux de confinement est présentée sur les Figures 2.35. La diminution du chargement métallique sur le support **NTC1** est surprenante, car la présence de ces groupes est souvent présentée comme une possibilité d'ancrage pour le précurseur. Ceci dépend bien sur de la disponibilité de ces sites et de la réactivité du précurseur. Nous pensons que la disponibilité de ces sites peut être diminuée du fait de leur hydratation ; en effet l'acétone utilisée contient 0,23% d'eau et les **NTC1** en contiennent également comme montré par les analyses ATG (Figure 2.23). De façon à valider cette hypothèse nous avons effectué une nouvelle expérience en rajoutant 1% d'eau dans l'acétone lors de l'imprégnation à partir de $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$.

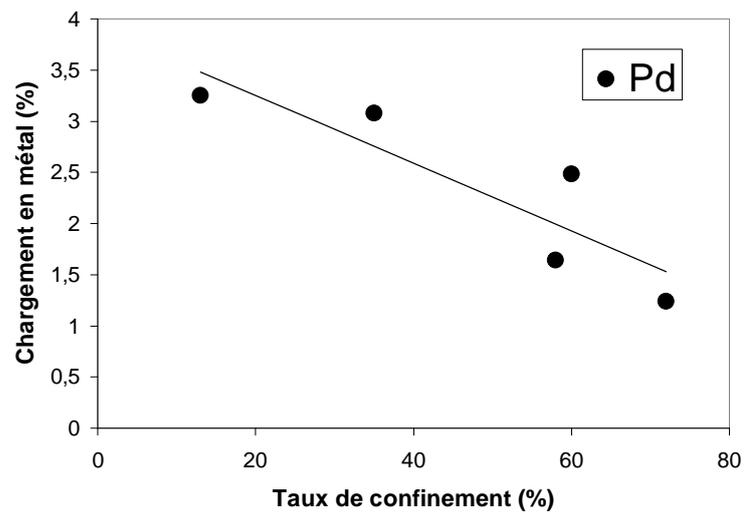
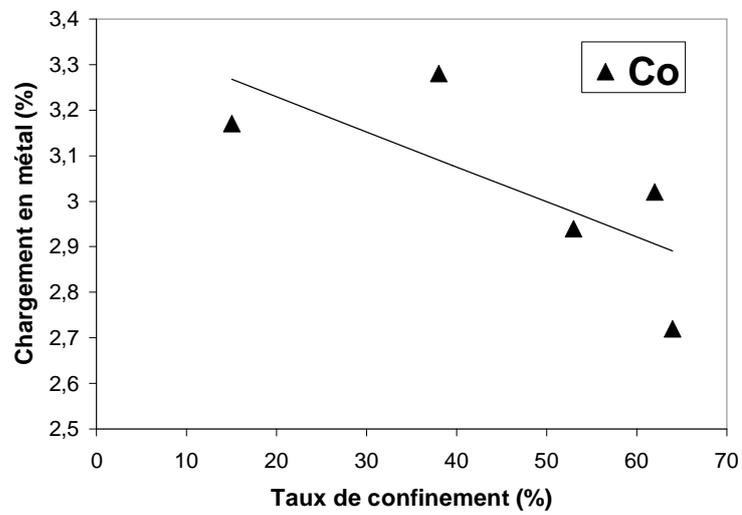
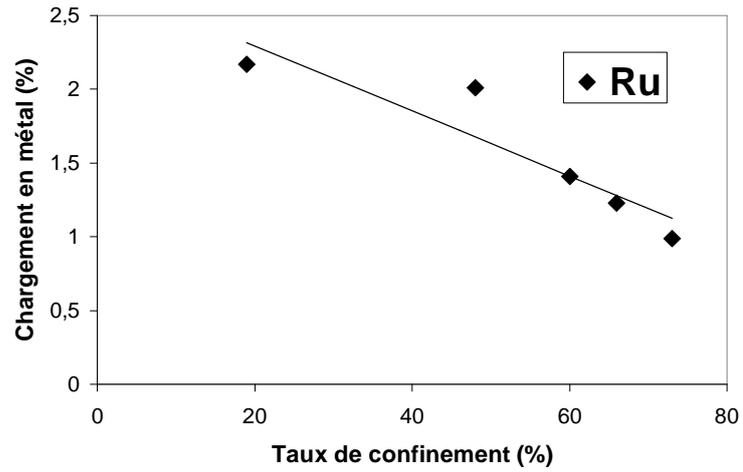


Figure 2.35 : Influence du taux de confinement sur le chargement en métal.

Le taux de confinement mesuré est alors passé de $73\pm 9\%$ à $77\pm 8\%$, la taille des nanoparticules de ruthénium restant inchangée à $1,01\pm 0,50$ nm (Figure 2.36). De plus la réactivité d'un précurseur métallique neutre et au degré d'oxydation III comme le $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ vis-à-vis d'un groupe carboxylique doit être faible. Des chargements faibles en ruthénium sont également obtenus sur NTC2, dont la surface a été passivée par des liaisons -C-H.

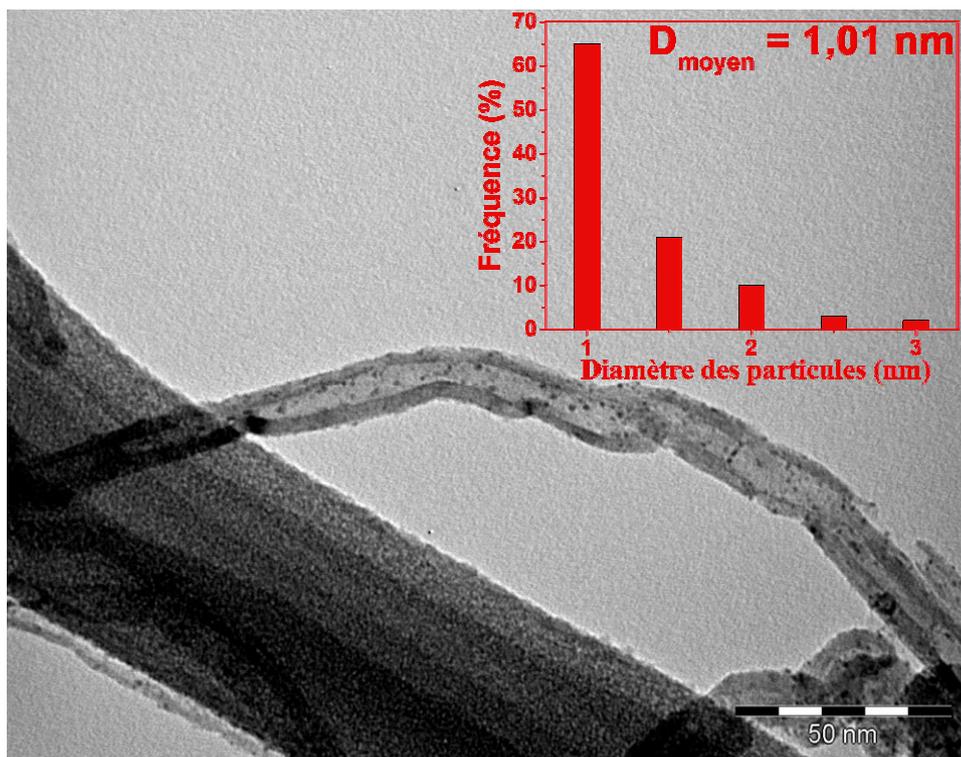


Figure 2.36 : Micrographe MET et distribution de taille de particule pour l'échantillon Ru@NTC1 préparé avec 1% d'eau dans l'acétone.

La réactivité de l'espèce cationique du cobalt(II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ vis-à-vis des différents sites d'ancrage de la surface doit être supérieure à celle du ruthénium car les chargements obtenus sont supérieurs. En particulier, les réactions de dissociation de ligand sur ce complexe octaédrique du Co(II) doivent être aisées. Pour le complexe $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ aussi, la réactivité de ce complexe neutre du Pd(II) vis-à-vis des groupes carboxyliques doit être faible.

Les taux de remplissage des trois métaux (Ru, Co et Pd) à l'intérieur des différents supports présentés dans le Tableau 2.6 montrent que l'efficacité du confinement est nettement supérieure pour les échantillons de nanotubes fonctionnalisés (NTC1, NTC2, NTC3). Les

surfaces de ces supports sont plus réactives que celles des nanotubes **NTC0** et **NTC0b**. Ceci pourrait s'expliquer par la nature du support (l'ouverture et la longueur des tubes, la nature des sites d'ancrage, l'orientation des plans de graphène, la dispersion de différents types des supports dans le solvant qui influe fortement sur le contact entre les précurseurs métalliques et les parois internes et externes des supports, ...).

Support	Chargement métallique (w/w %)			Taille des NPs (nm)			Efficacité du confinement (%)		
	Ru	Co	Pd	Ru	Co	Pd	Ru	Co	Pd
NTC0	2,17±0,10	3,17±0,18	3,25±0,17	2,21±0,60	3,48±0,90	4,15±1,12	19±7	15±8	13±8
NTC1	0,99±0,04	2,72±0,10	1,24±0,07	1,02±0,50	2,72±0,82	1,15±0,50	73±9	64±9	72±10
NTC0b	2,01±0,08	3,28±0,18	3,08±0,14	1,87±0,61	3,25±0,90	4,01±1,10	48±5	38±7	35±8
NTC3	1,41±0,07	2,94±0,15	1,64±0,09	1,25±0,50	2,88±0,84	2,48±0,62	60±9	53±8	58±9
NTC2	1,23±0,07	3,02±0,15	2,48±0,14	1,47±0,49	2,95±0,80	3,85±1,01	66±8	62±10	60±7

Tableau 2.6 : Chargement métallique, taille des particules et efficacité du confinement de Ru, Co et Pd à l'intérieur de différents types de NTCs.

La Figure 2.37 représente le changement du taux de confinement moyen des nanoparticules métalliques des trois métaux en fonction de la surface spécifique des NTCs.

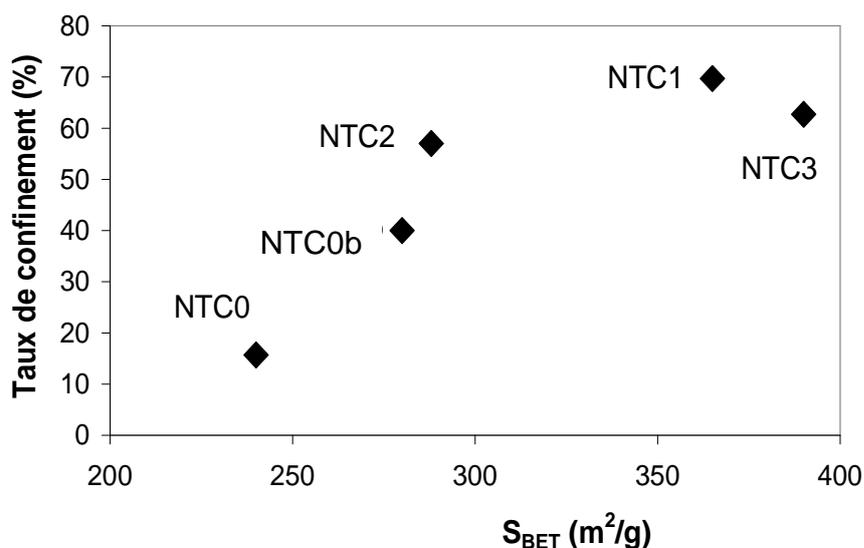


Figure 2.37 : Changement de taux de confinement de NPs en fonction de la surface spécifique des NTCs.

Pour les MWNTCs peu ou pas fonctionnalisés (**NTC0**, **NTC0b**), on note une efficacité du remplissage d'environ 30% supérieure pour les nanotubes les plus courts et les plus ouverts (**NTC0b**) par rapport au nanotubes de départ (**NTC0**). Le broyage a un effet négligeable sur la chimie de surface des NTCs et donc, la tendance à l'augmentation des taux de remplissage indiquée dans la Figure 2.37 est principalement liée à la longueur et à l'ouverture des NTCs. Ces résultats s'accordent avec les conclusions d'autres études où il a été démontré que les limitations dues au transport dans des nanotubes de quelques microns de longueur nuisent au dépôt de particules métalliques à l'intérieur des nanotubes de carbone [89].

Pour les NTCs initialement oxydés par l'acide nitrique (**NTC1** et **NTC3**), la plupart des particules de Ru, Co et Pd ont été déposées à l'intérieur des nanotubes : 64 ± 9 - $73\pm 9\%$ et 53 ± 8 - $60\pm 9\%$ pour les **NTC1** et **NTC3**, respectivement. Plus de particules métalliques sont déposées sur la surface externe pour **NTC3**. Le traitement thermique secondaire n'a pas affecté la longueur et l'ouverture des MWNTCs oxydés, donc on en déduit que la baisse de l'efficacité du remplissage de Ru, Co, et Pd est liée aux défauts et aux groupes fonctionnels sur la surface des nanotubes **NTC3**.

La localisation des défauts créés lors de l'oxydation est un facteur clé dans l'adsorption des nanoparticules métalliques à l'intérieur ou à l'extérieur des nanotubes, du fait en particulier que les défauts peuvent constituer des sites pour une adsorption préférentielle des métaux [114]. L'oxydation par l'acide nitrique attaque les MWNTCs au niveau des défauts qui ont été formés lors de la fabrication ou de la purification des nanotubes. Dans le cas de tubes de petits diamètres, comme ceux que nous avons utilisés, il a été proposé que les défauts (groupes oxygénés) sont localisés sur la surface externe des NTCs [115]. De façon à prouver que les groupes carboxyliques étaient uniquement localisés sur la surface externe des NTCs, nous avons réalisé une expérience assez simple. Les **NTC0** ont été fonctionnalisés avec une résine commerciale glycidyle à terminaison époxy ayant une valeur de masse molaire moyenne en nombre (M_n) de 355 (Schéma 2.2).

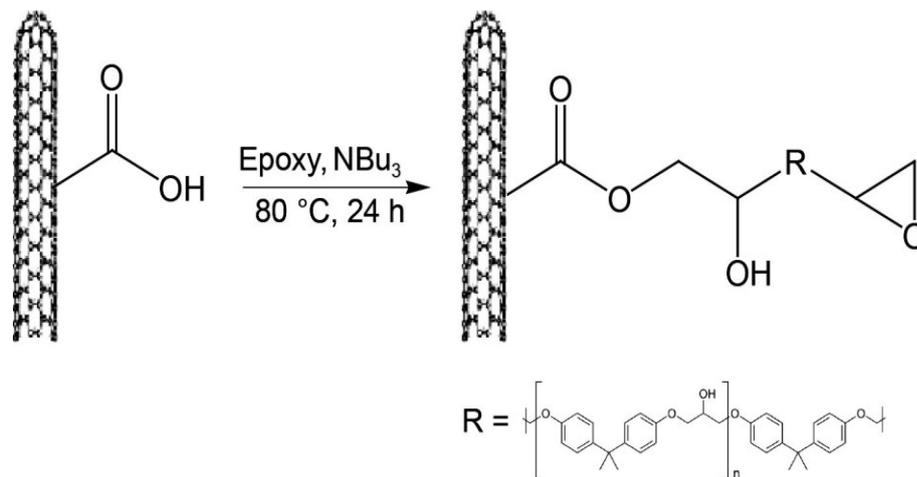


Schéma 2.2: Illustration du greffage de l'époxy sur la surface des NTCs.

Une résine de faible poids moléculaire a été préférée, afin de favoriser une grande densité de greffage et d'optimiser la diffusion pour permettre la fonctionnalisation endohédrale. Le greffage du phénoxy sur la surface des NTCs a été atteint par le mélange des **NTC0** et de la résine à 80°C. Comme un chauffage doux a été utilisé, la tributylamine (NBU₃) a été ajoutée au mélange réactionnel comme activateur. L'analyse FTIR a été effectuée pour vérifier le succès de la greffe. Le spectre de l'époxy greffé sur NTC ressemble à celui de l'époxy pur, mais avec la présence d'une bande carbonyle à environ 1717 cm⁻¹. Afin de visualiser les chaînes polymères sur la surface des NTCs, l'échantillon a été traité avec un agent de contraste MET (RuO₄). La Figure 2.38 montre une micrographie HRMET et une tranche longitudinale typique à travers le volume reconstruit obtenue par tomographie électronique de l'époxy greffé.

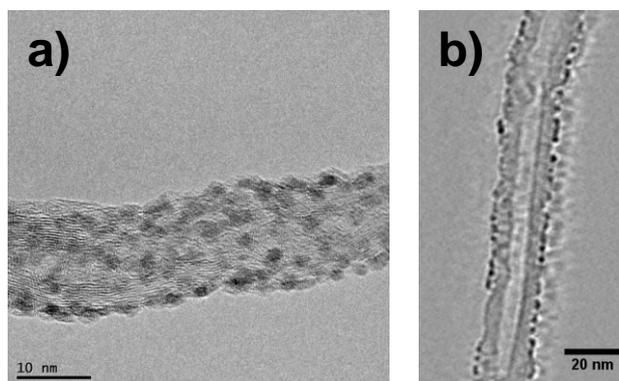


Figure 2.38 : a) micrographie HRMET, et b) coupe longitudinale au travers du volume reconstruit obtenue par tomographie électronique de l'époxy greffé sur les NTCs.

Cette image montre clairement que les oligomères greffés ont été répartis de façon homogène sur la surface externe des NTCs. Au meilleur de notre connaissance, c'est la première preuve rapportée jusqu'à présent de l'absence de fonctionnalisation endohédrale lors de l'oxydation à l'acide nitrique de NTCs multiparois de faible diamètre. Nous croyons que l'absence de fonctionnalisation endohédrale après le traitement HNO_3 , qui soit dit en passant est capable d'ouvrir les NTCs, peut s'expliquer par la surface intérieure parfaite des NTCs, qui est moins réactive que la surface extérieure défectueuse. En effet, nous avons mis en évidence que la formation de groupes surface-COOH est sans barrière sur les postes vacants, tandis qu'une couche de graphène parfaite est beaucoup moins réactive [103].

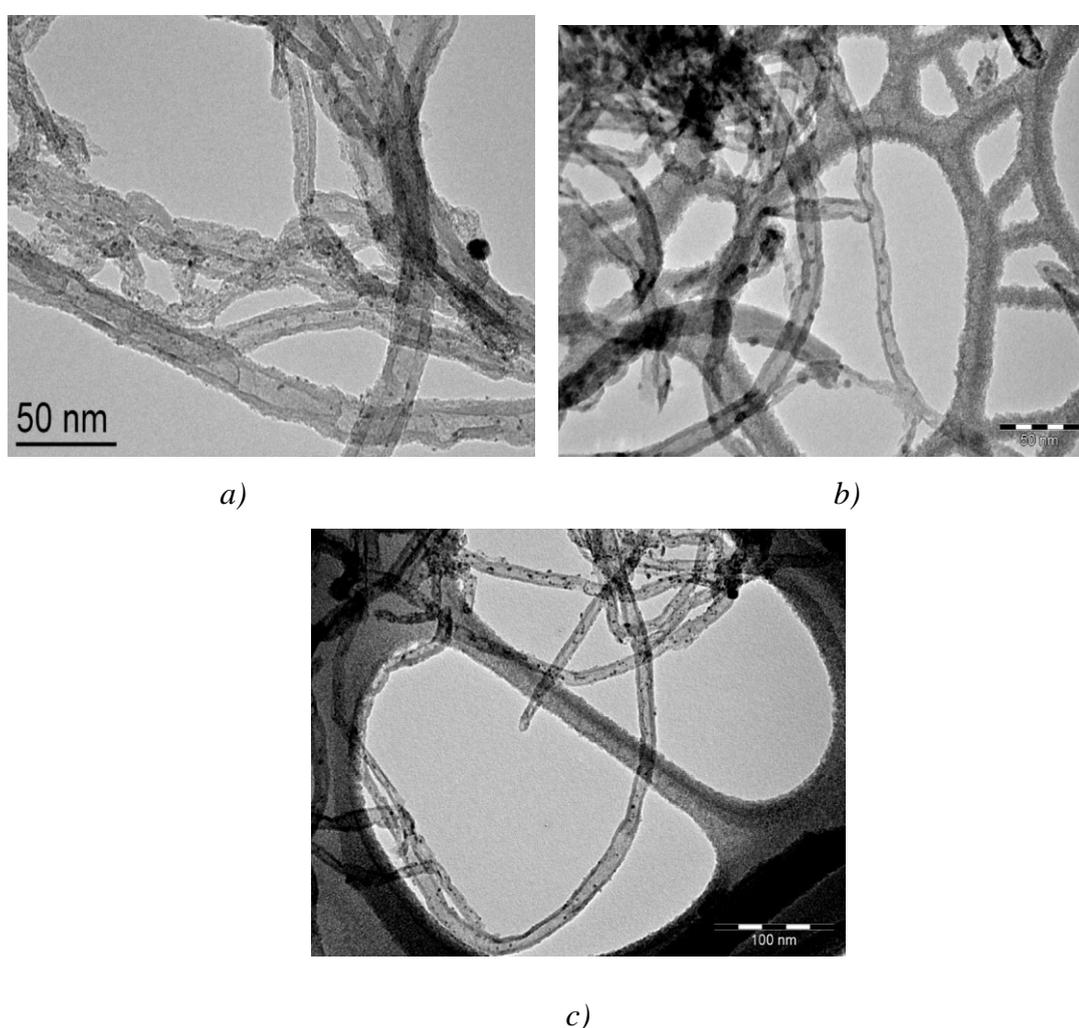


Figure 2.39 : Clichés MET des systèmes de $M@NTCs$: a) Ru, b) Co, c) Pd.

Le traitement thermique secondaire à 900°C sous Ar induit une augmentation du nombre de défauts sur les **NTC3** (observé par Raman, Figure 2.22) suite à une décomposition des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène et à un élargissement des lacunes. Toutes les

images de MET de M@NTC3 (Figure 2.39 a, b et c pour le Ru, Co et Pd, respectivement) représentent des MWNTCs avec des couches graphitiques externes abîmées, qui mettent en évidence que la plupart des défauts créés par le traitement thermique se produisent à la surface externe des nanotubes.

Les groupes fonctionnels de surface contenant de l'oxygène introduits durant le processus de coupe oxydante peuvent influencer extrêmement sur le processus du remplissage, car ils peuvent non seulement donner des sites d'ancrage pour la germination des particules métalliques, mais aussi augmenter la mouillabilité de la surface du carbone par une solution du précurseur métallique. L'effet des groupes fonctionnels de surface sur l'efficacité du remplissage des particules métalliques dépend à la fois de leur concentration et de leur nature. Pour les groupes carbonyles, phénols et éthers, ils peuvent faciliter un mouillage des NTCs avec la solution de précurseur des nitrates de métaux, ce qui est avantageux pour le dépôt des particules métalliques à l'intérieur des nanotubes, du fait que leurs interactions avec les précurseurs ne sont pas assez fortes. Par conséquent, l'échantillon de **NTC1** possédant des groupes carbonyles, phénols et éthers, présente vraiment une haute efficacité du remplissage. D'autre part, si les groupes carboxyles peuvent fournir de fortes interactions avec les ions métalliques [116-118] il semble que dans le cas des précurseurs utilisés, cette remarque est surtout vrai pour le précurseur du cobalt, et moins pour les espèces neutres du Ru(III) et du Pd(II). Nous avons alors testé de façon indépendante la réactivité d'un autre précurseur neutre du Ru(0), le [Ru(COD)(COT)] ((1,5-cyclooctadiène)(1,3,5-cyclooctatriène)ruthenium). Ce précurseur devrait en effet être beaucoup plus réactif à une réaction d'addition oxydante sur les groupes carboxylique. Dans ce cas, le taux de confinement obtenus n'est plus que de $52\pm 8\%$, avec une taille de particule de $1,12\pm 0,50$ nm (Figure 2.40).

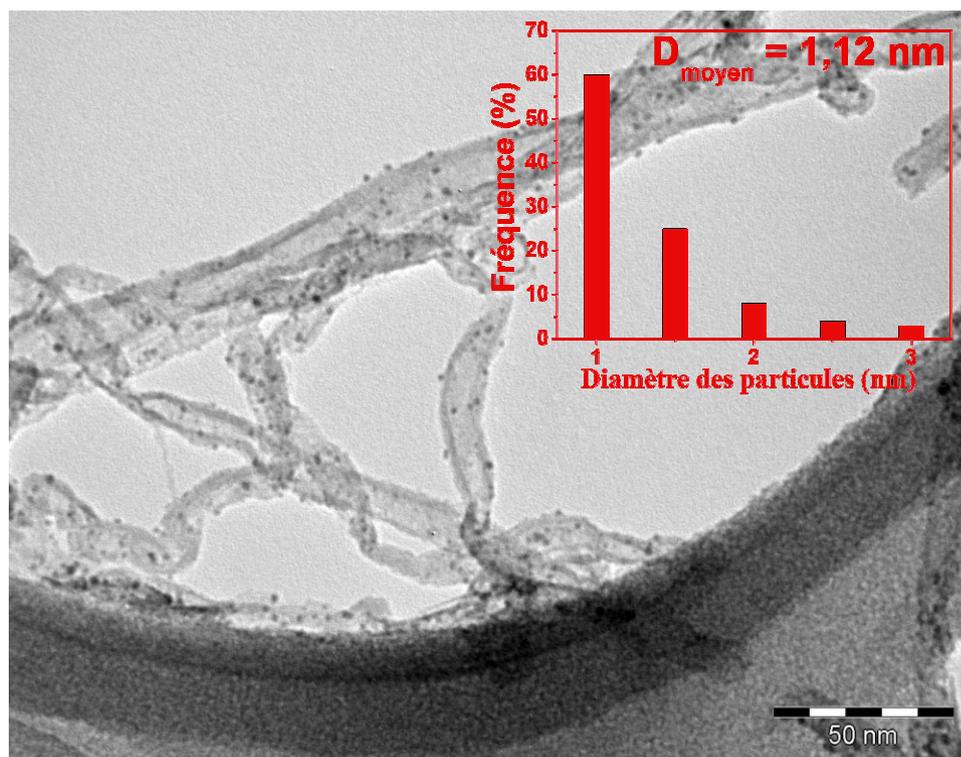


Figure 2.40 : Micrographie MET et distribution de taille de particule pour l'échantillon Ru/NTC1 préparé à partir du [Ru(COD)(COT)].

Pour l'échantillon de **NTC3**, le traitement thermique secondaire non seulement diminue la concentration en groupes fonctionnels de surface, mais introduit également plus de défauts en surface des NTCs. Un affaiblissement des propriétés du mouillage des nanotubes en raison de l'élimination des groupes fonctionnels, associés aux défauts externes qui constituent des sites d'ancrage, conduit à une diminution de l'efficacité du remplissage des particules métalliques à l'intérieur des **NTC3** traités thermiquement.

Le rôle de la procédure de traitement thermique de surface des NTCs sur l'efficacité du remplissage peut aussi être étudié en comparant les supports **NTC0b** et **NTC2** ayant la même longueur moyenne et des surfaces sensiblement similaires. Les résultats obtenus dans le Tableau 2.6 montrent que l'efficacité du remplissage dans le cas de **NTC2** (environ $65 \pm 8\%$) est plus élevée que celle obtenue dans le cas de **NTC0b** (environ $40 \pm 7\%$). Ceci pourrait s'expliquer par la présence de liaisons C-H localisées sur la surface externe des **NTC2** qui passivent la surface et donc les particules métalliques sont introduites préférentiellement dans les canaux des nanotubes. De plus, la légère augmentation de la surface spécifique des **NTC2** par rapport à celle des **NTC0b** ($288 \text{ m}^2/\text{g}$ par rapport à $280 \text{ m}^2/\text{g}$) va dans le même sens d'une augmentation du confinement.

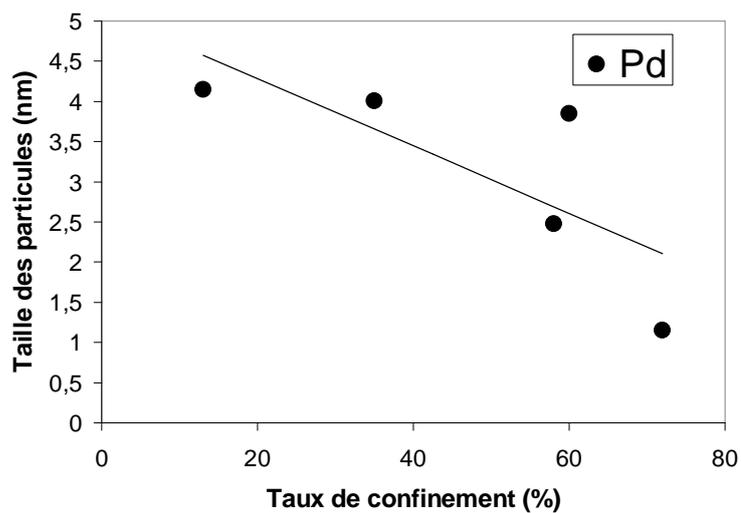
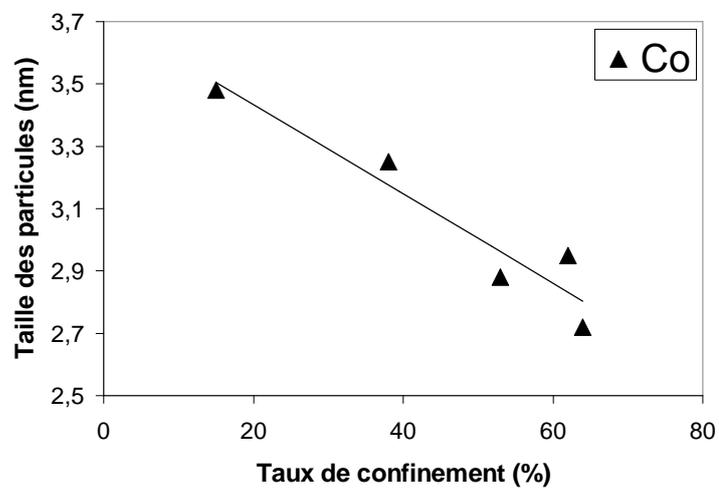
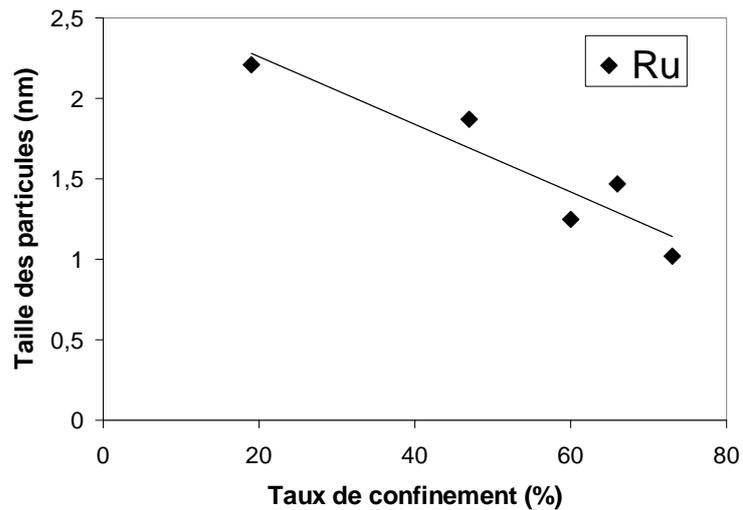


Figure 2.41 : Evolution de la taille des particules métalliques avec le taux de confinement.

D'autre part, en ce qui concerne la distribution de taille des particules, il a été observé une bonne dispersion du métal pour les supports de NTCs fonctionnalisés (NTC1, NTC2 et

NCT3). Les particules métalliques supportées sur ces NTCs fonctionnalisés se situent dans la gamme 1-1,5 nm, 2,7-3 nm et 1-4 nm dans le cas du Ru, du Co et du Pd, respectivement. Tandis que les particules supportées sur les **NTC0** et **NTC0b** présentent des diamètres moyens d'environ $2\pm 0,6$ nm (Ru), $3,2\pm 0,9$ nm (Co) et $4,0\pm 1,1$ nm (Pd). La variation de taille est également à mettre en relation avec le chargement en métal et avec le taux de confinement (Figure 2.41). Une analyse plus fine de ce phénomène est présentée dans la section suivante.

II.3.2.2 Influence du métal

Dans cette section, afin de faciliter la compréhension de l'influence de la nature du métal sur l'efficacité du confinement, nous avons fixé le type de nanotube de carbone et la nature du solvant utilisés et changé la nature du métal de départ. Le rendement du confinement est alors comparable dans le cas du même support et pour un même solvant. Dans cette étude, les **NTC1** et **NTC0b**, correspondant aux nanotubes fonctionnalisés ou coupés, ont été choisis comme supports. L'acétone a été choisie comme solvant, tandis que les trois types de précurseurs métalliques utilisés sont les nitrates de Ru, de Co et de Pd, $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ hexahydraté et $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

II.3.2.2.1 Support de **NTC0b**

L'observation au MET montre que l'efficacité du confinement et la distribution de taille des particules sont différentes pour les trois métaux. De fait, la Figure 2.42 représente les images de MET des particules de Ru, Co et Pd supportées sur les **NTC0b**, correspondant à des taux de remplissage de $48\pm 5\%$, $38\pm 7\%$ et $35\pm 8\%$, respectivement (Tableau 2.6). La taille moyenne des particules augmente en fonction de la nature du métal (Ru ($1,87\pm 0,61$ nm) < Co ($3,25\pm 0,90$ nm) < Pd ($4,01\pm 1,10$ nm)). On peut constater que la taille moyenne des particules de chaque métal (Ru, Co et Pd) a un rapport inverse avec l'efficacité du confinement à l'intérieur des **NTC0b** ; plus la taille des particules diminue, plus les particules se situent sur les parois intérieures des **NTC0b**. De fait, l'échantillon Ru1@**NTC0b** dont la taille moyenne des particules est la plus petite présente le taux de remplissage le plus élevé, tandis qu'une diminution de ce taux est observée pour les échantillons de Co1@**NTC0b** et de Pd1@**NTC0b** qui possèdent les particules les plus grosses. Ces résultats pourraient s'expliquer par les différentes interactions entre les différents métaux et les NTCs. Dans le cas

des **NTC0b** qui possèdent peu de groupes fonctionnels sur leurs surfaces, ces interactions sont principalement caractérisées par les interactions entre les atomes métalliques et les couches de graphène des NTCs et leurs défauts.

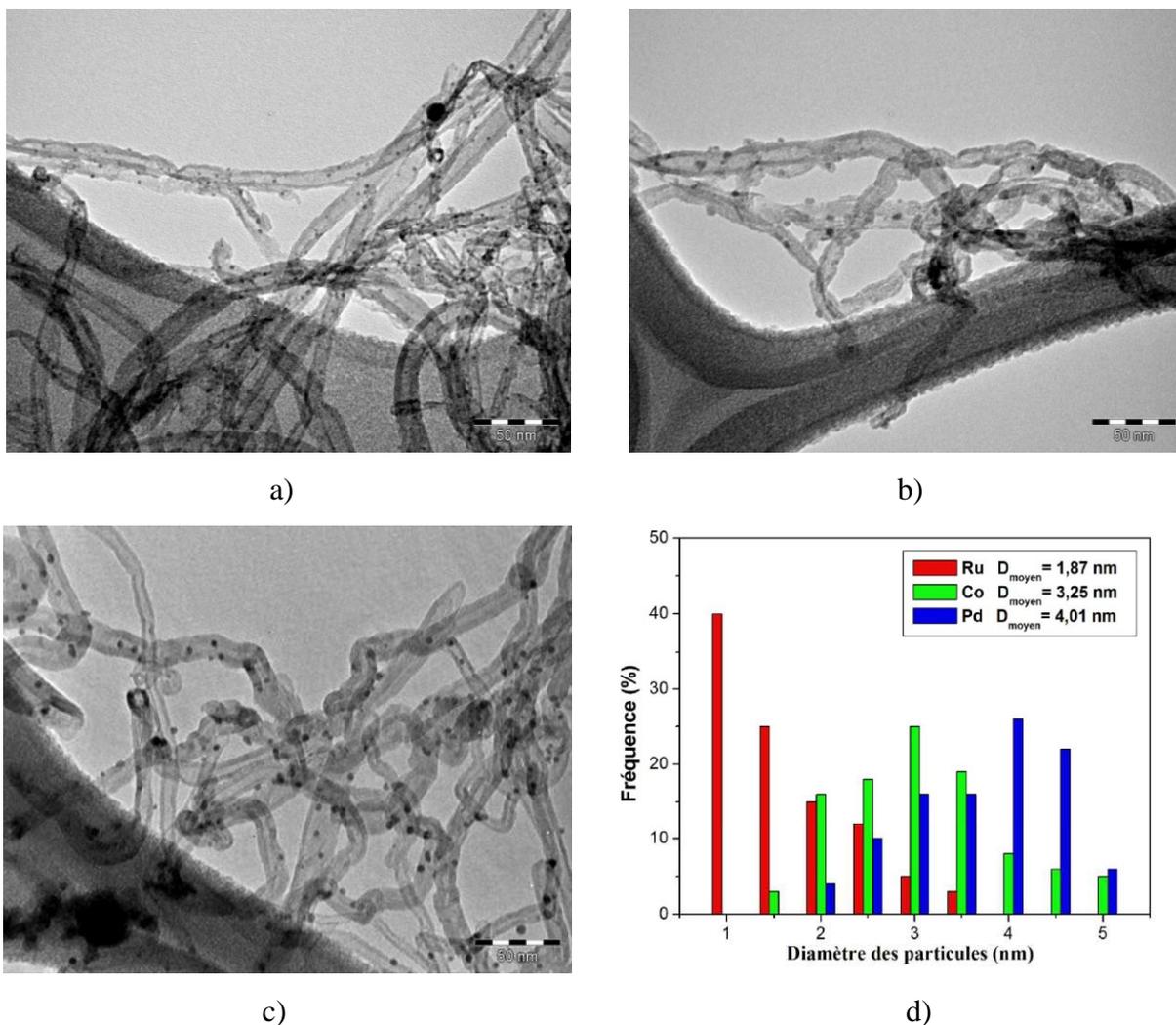


Figure 2.42 : (a-c) Clichés MET de divers systèmes $M1@NTC0b$: a) $Ru1@NTC0b$, b) $Co1@NTC0b$, c) $Pd1@NTC0b$; d) distribution de la taille des particules métalliques supportées.

La comparaison des spectres Raman des **NTC0b** et $M1@NTC0b$ prouve qu'aucune modification significative du squelette carboné est observée (Figure 2.43). Par conséquent, nous suggérons que l'interaction entre les centres métalliques et la densité des électrons- π délocalisés à la surface des NTCs et les défauts pourraient être responsables de la stabilisation des nanoparticules métalliques [119]. Ces interactions pourraient expliquer la taille nanométrique des nanoparticules métalliques.

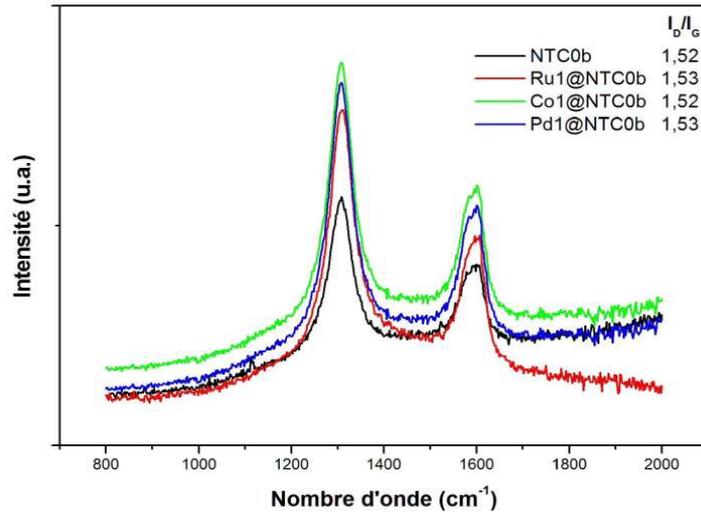


Figure 2.43 : Spectres Raman de différents types de $MI@NTC0b$.

Plusieurs études théoriques sur les systèmes metal/NTCs, focalisées sur l'énergie de liaison et l'état électronique ont montré que la configuration d'adsorption stable et l'énergie de liaison des adatoms sur les NTCs sont sensibles au type d'élément métallique et à la courbure du nanotube, tandis que les propriétés électroniques dépendent de la configuration électronique de valence des atomes métalliques [120-121]. En ce qui concerne la configuration d'équilibre des atomes de Ru, Co et Pd adsorbés sur des NTCs parfaits, les emplacements d'adsorption possibles pour les atomes métalliques sur les NTCs peuvent être classifiés ainsi : (1) au centre (H) d'un hexagone, (2) en pont (B) au point milieu d'une liaison carbone-carbone, et (3) au sommet (T) au dessus d'un atome de carbone (Figure 2.44) [122-125]. D'après les études de K. Nakada *et al.* [126] sur les énergies d'adsorption et de migration des différentes espèces atomiques sur le plan de graphène, les sites les plus stables pour chaque adatome et l'énergie d'adsorption correspondante ont été déterminés et sont présentés dans le Tableau 2.7.

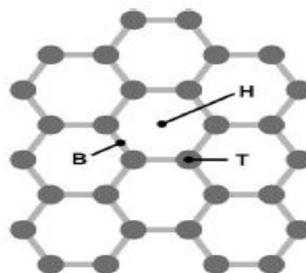


Figure 2.44 : Sites d'adsorption des atomes métalliques sur les NTCs [123].

petite sont confinées à l'intérieur de **NTC0b**. La densité électronique sur le graphène étant plus importante sur la surface externe que dans la cavité, le transfert de charge du métal vers le nanotube doit être favorisé sur la surface interne, ce qui peut conduire à une meilleure stabilisation des nanoparticules confinées. Le fait d'obtenir des particules plus petites à l'intérieur des NTC pourrait également provenir de conditions différentes au niveau des concentrations en précurseur ou en hydrogène à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité, comme déjà discuté dans le chapitre 1.

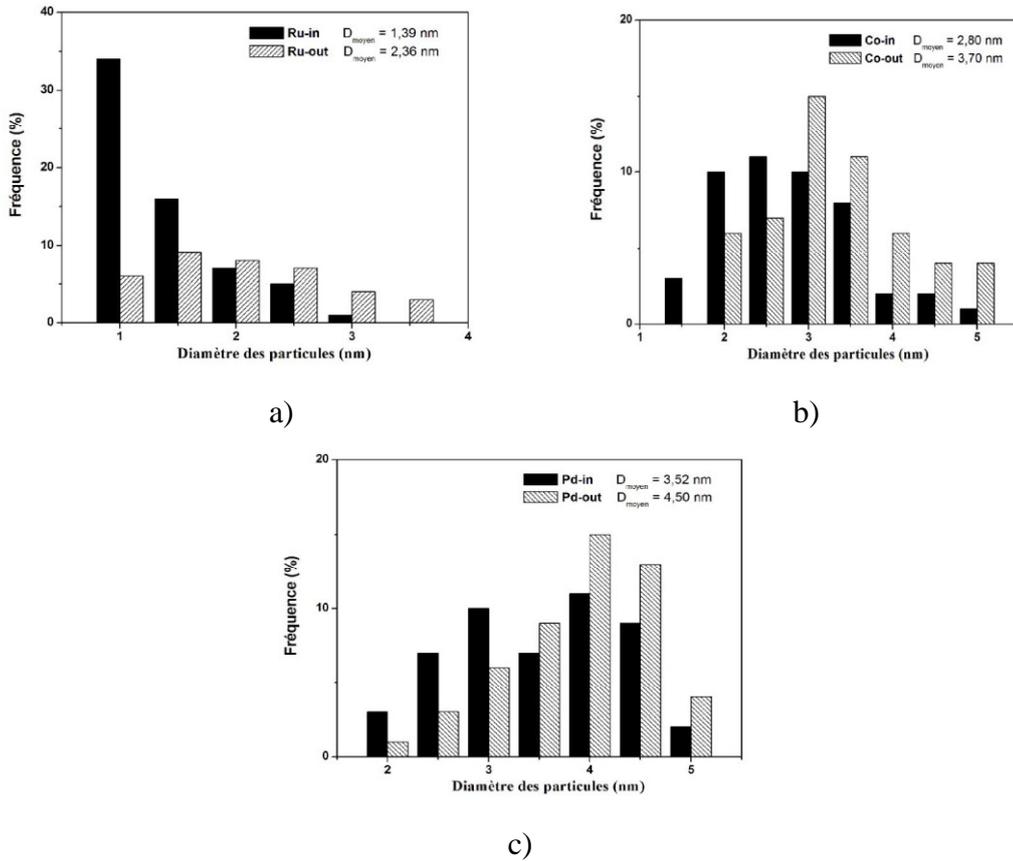


Figure 2.45 : Distribution de taille des particules déposées sur les parois internes (M-in) et externes (M-out) des NTC0b : a) Ru, b) Co, c) Pd.

II.3.2.2.2 Support de NTC1

La Figure 2.46 présente les clichés de MET des particules de Ru, Co et Pd supportées sur les **NTC1**.

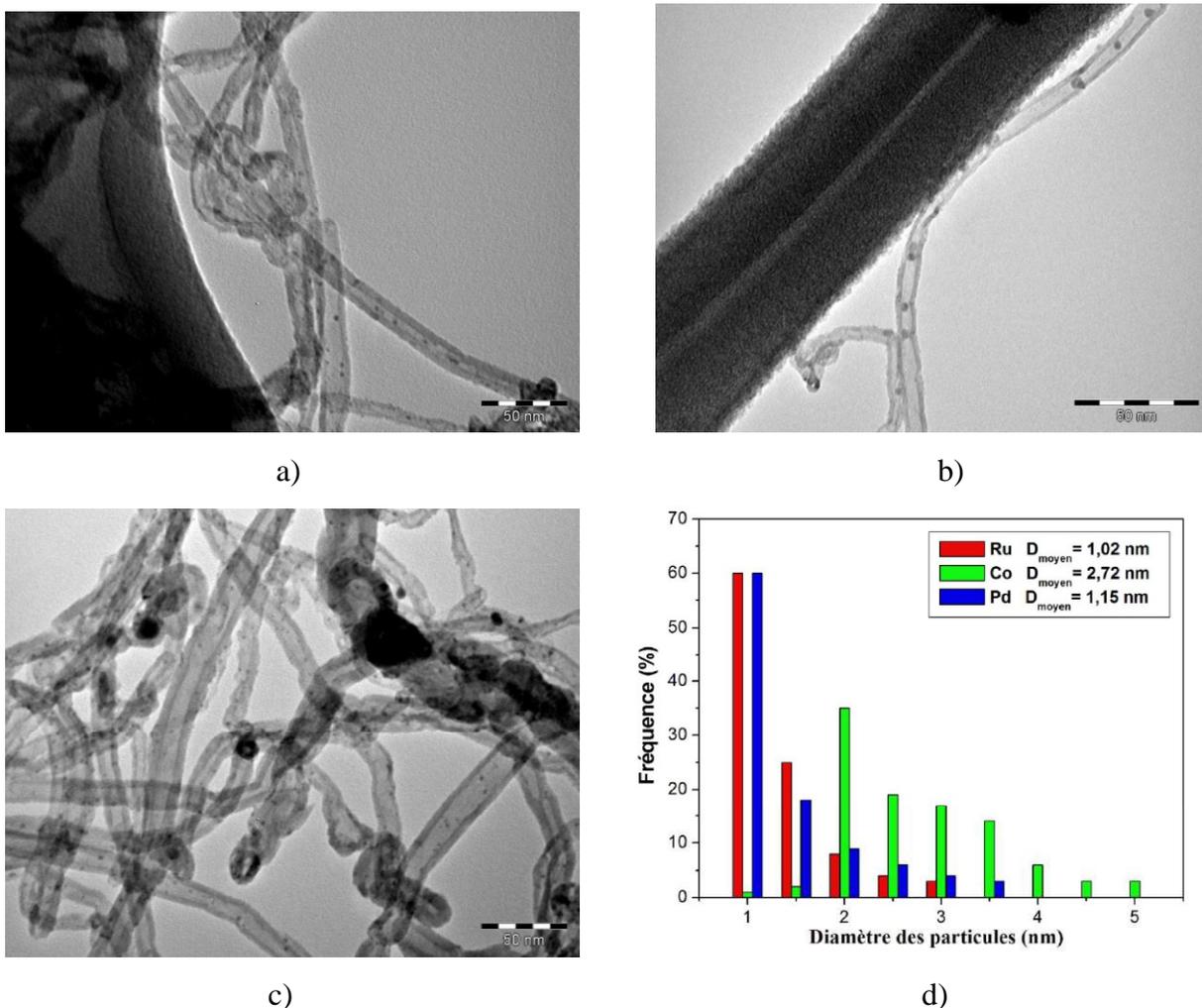


Figure 2.46 : (a-c) Clichés MET de divers systèmes $M@NTC1$: a) $Ru1@NTC1$, b) $Co@NTC1$, c) $Pd1@NTC1$; d) distribution de la taille des particules métalliques supportées.

Le rendement du confinement est supérieur à celui obtenu sur **NTC0b** pour les trois métaux. Il varie d'environ $64\pm 9\%$ dans le cas du cobalt à $73\pm 9\%$ et $72\pm 10\%$ dans le cas du ruthénium et du palladium, respectivement (Tableau 2.6). De plus, l'histogramme de la distribution en taille des particules métalliques (Figure 2.46 d) montre comme dans le cas précédent une augmentation du diamètre moyen des particules en fonction de la nature du métal suivant l'ordre de $Ru \sim Pd$ (environ $1,1\pm 0,50$ nm) < Co ($2,72\pm 0,82$ nm). Là encore, les taux de confinement les plus élevés (Ru, Pd) sont obtenus pour les particules les plus petites.

Les résultats obtenus dans le cas du support **NTC1** sont différents de ceux obtenus sur **NTC0b**. De fait, il est observé que les particules métalliques déposées sur **NTC1** sont globalement plus petites et mieux dispersées. Comme nous l'avons explicité précédemment, les atomes des métaux de transition (Ru, Co, Pd) sont mobiles et forment des particules puisque l'énergie de cohésion de ces métaux est beaucoup plus grande que l'enthalpie

d'adsorption ; la nucléation est caractérisée par l'agrégation limitée par la diffusion [127]. Les centres de nucléation sont les défauts (chimiques ou structuraux) de la surface [128]. On peut supposer que les atomes métalliques sont mobiles et diffusent sur la surface des NTCs jusqu'à ce qu'ils trouvent un centre de nucléation. Nous l'avons vu, dans le cas du support **NTC1**, la présence de groupes oxygénés de surface n'entraîne pas une interaction très forte entre les précurseurs et les atomes d'oxygène [129]. Il peut être suggéré que dans les **NTC1**, les faibles tailles de particules observées sont liées à des chargements métalliques plus faibles. La Figure 2.47 représente la distribution de taille des particules déposées sur les parois internes et externes des **NTC1**. Les résultats obtenus montrent que la plupart de particules confinées à l'intérieur de **NTC1** ont des tailles < 2 nm, tandis que les particules plus grosses (2-5 nm) sont présentes essentiellement sur leur surface.

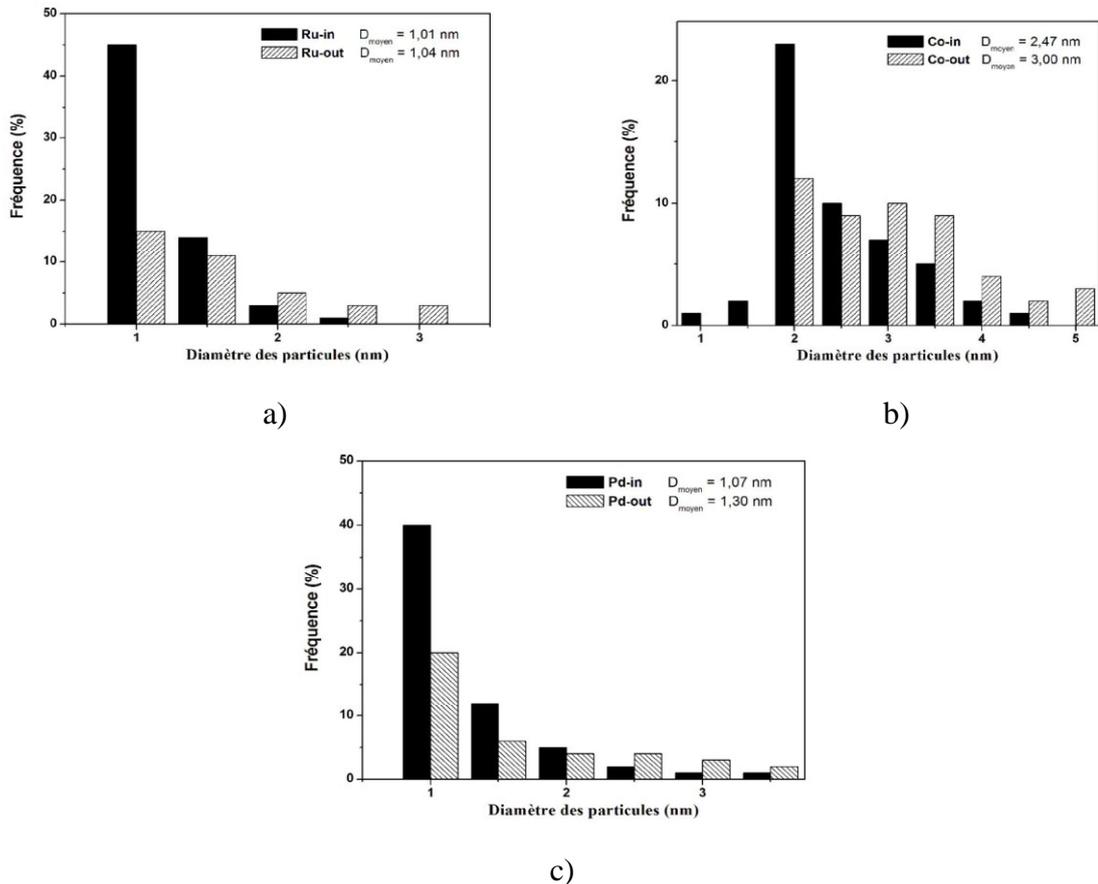


Figure 2.47 : Distribution de taille des particules déposées sur les parois internes (M-in) et externes (M-out) des **NTC1** : a) Ru, b) Co, c) Pd.

Si dans le cas des particules externes M-out l'augmentation de taille en passant du support **NTC1** à **NTC0b** peut s'expliquer par un chargement supérieur lié à la chimie de surface, comme discuté précédemment ; dans le cas des particules internes M-in, la chimie de surface est supposée la même. Il est alors possible que ce soit une variation du rapport [métal total]/[volume de confinement] qui expliquerait un chargement supérieur pour les nanotubes **NTC0b**.

La présence de particules métalliques supportées sur les parois des **NTC1** après réduction à 300°C est confirmée par une analyse DRX (Figure 2.48).

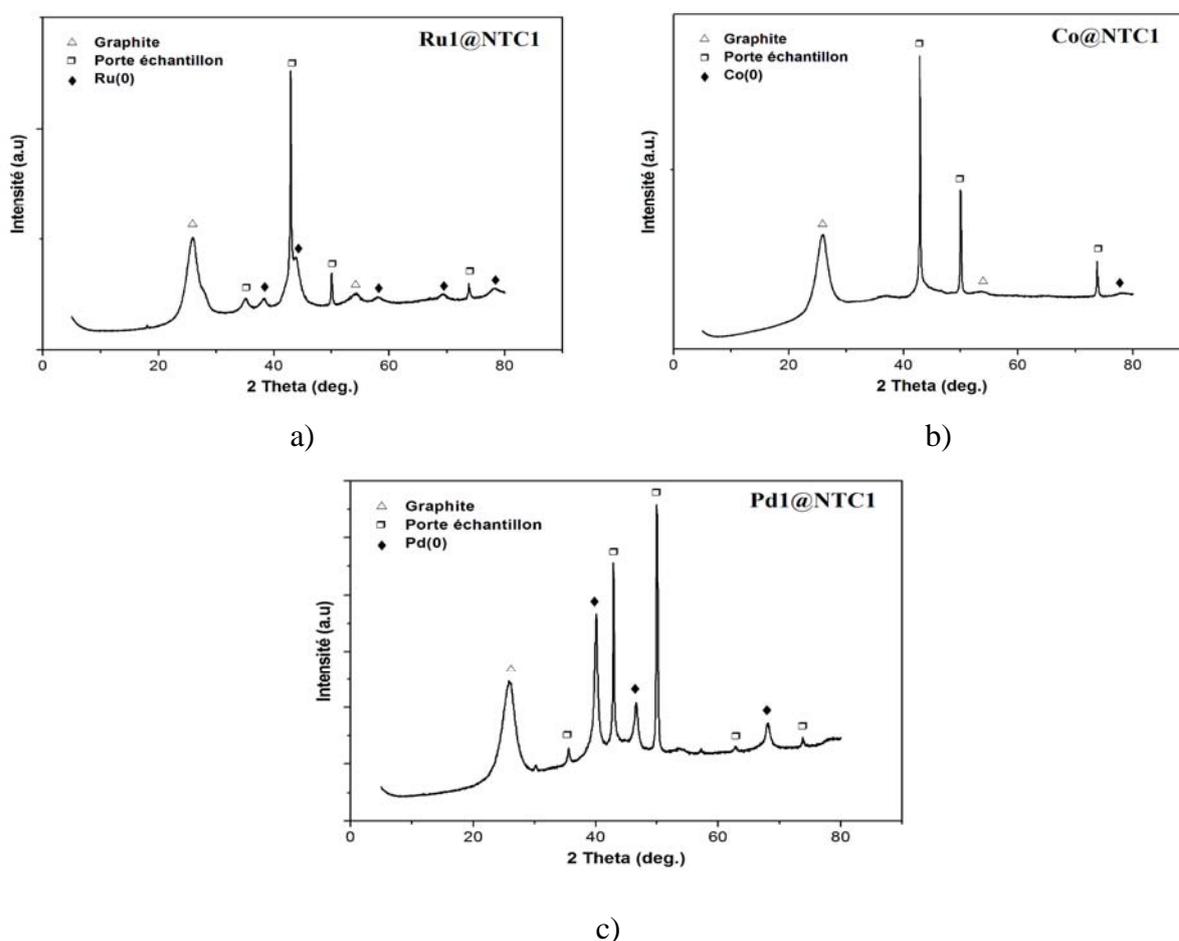


Figure 2.48 : DRX de différents systèmes de MI@NTC1: a) RuI@NTC1 ; b) CoI@NTC0b; c) PdI@NTC1.

Les diffractogrammes obtenus pour les trois métaux montrent la présence du pic (002) du graphite à $2\theta = 26^\circ$, ainsi que les raies attribuées au métaux (Ru, Co et Pd). Ces raies sont bien visibles sur les diffractogrammes dans le cas du Ru et du Pd (Figure 2.48 a et c) ; par contre, les pics attribués au Co sont de faible intensité (Figure 2.48 b). Ceci pourrait s'expliquer par la

nature du métal, de fait, le Co est facilement oxydé sous une forme amorphe à température ambiante, tandis que le Ru et le Pd sont des métaux nobles plus stables dans les mêmes conditions et sont donc maintenus sous forme métallique cristalline.

Le Tableau 2.8 regroupe les principales phases identifiées sur l'ensemble des systèmes M1@NTC1 ainsi que les attributions pour le graphite [JCPDS Card 00-041-1487], le Ru [JCPDS Card 00-006-0663], le Co [JCPDS Card 00-015-0806] et le Pd [JCPDS Card 00-005-0681].

Systèmes	2θ° (hkl)							
	Ru1@NTC0b	25,88 (002)	38,37 (100)	42,94 (002)	44,03 (101)	54,53 (004)	58,16 (102)	69,43 (110)
Attributions	C	Ru	Ru	Ru	C	Ru	Ru	Ru
Co@NTC0b	26,18 (002)	-	-	-	53,97 (004)	-	-	73,22 (220)
Attributions	C	-	-	-	C	-	-	Co
Pd1@NT0b	26,13 (002)	40,15 (111)	-	46,73 (200)	53,86 (004)	-	68,12 (220)	-
Attributions	C	Pd	-	Pd	C	-	Pd	-

Taleau 2.8 : Phases identifiées par DRX des différents systèmes M@NTC1.

II.3.2.3 Influence du précurseur métallique

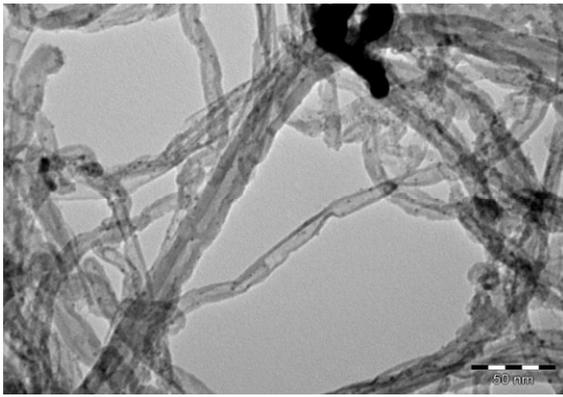
Dans cette section, différents précurseurs ont été utilisés afin d'étudier leur influence sur l'efficacité du confinement. Ils ont été supportés sur les nanotubes **NTC1**.

II.3.2.3.1 Précurseur de ruthénium

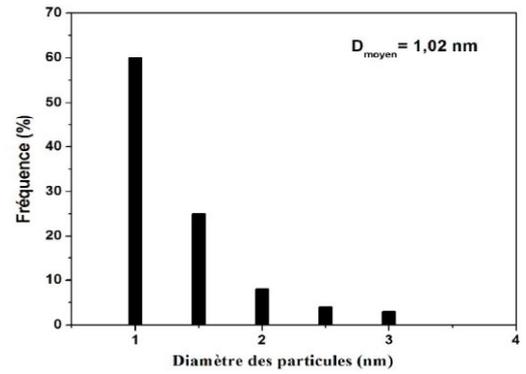
Les précurseurs utilisés sont le nitrate de nitrosyle de ruthénium(III) $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3]$, le chlorure de ruthénium(III) $[\text{RuCl}_3]$ et le dodécacarbonyle de triruthénium $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. Dans ces expériences, nous avons utilisé deux solvants différents pour la préparation des différents systèmes $\text{Ru}@ \text{NTC}1$; l'acétone pour le $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ et le $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, ils seront désignés par **Ru1** et **Ru2**, respectivement et l'isopropanol pour le RuCl_3 , ce dernier sera désignés par **Ru3**. Le choix des solvants est lié à la solubilité des précurseurs.

La Figure 2.49 représente les clichés de MET, ainsi que la distribution de taille moyenne des particules de ruthénium supportées. L'observation au MET montre que la distribution en taille des particules de ruthénium est différente suivant le précurseur. Elle varie de 1 à 3 nm pour **Ru1** et **Ru3** et de 1 à 6 nm dans le cas de **Ru2**. De fait, les tailles de particules de Ru les plus petites ont été obtenues pour les systèmes $\text{Ru}1@ \text{NTC}1$ ($1,02 \pm 0,50$ nm, Figure 2.49 d) et de $\text{Ru}3@ \text{NTC}1$ ($1,42 \pm 0,60$ nm, Figure 2.49 f), tandis que les plus grandes tailles de particules de Ru ont été obtenues pour les systèmes préparés avec $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ ($3,80 \pm 0,90$ nm, Figure 2.49 e). Ces résultats indiquent que la nature du précurseur de ruthénium affecte la distribution du précurseur métallique sur le support des NTCs, et par conséquent, la dispersion finale du ruthénium [130].

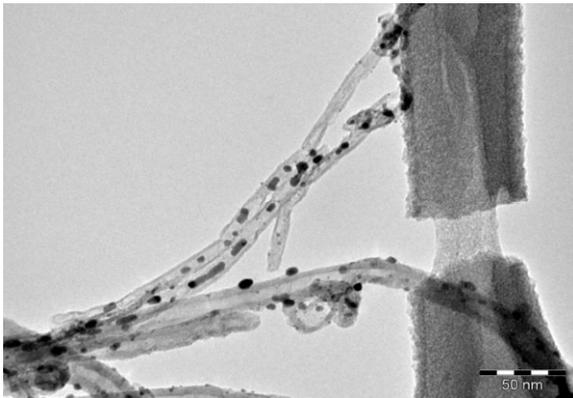
Le processus de dépôt les nanoparticules métalliques sur la surface interne et externe des NTCs comporte deux étapes : la nucléation et la croissance des particules. Dans la première étape, les atomes métalliques sont mobiles et diffusent sur la surface des NTCs jusqu'à ce qu'ils trouvent un centre de nucléation (souvent les défauts chimiques ou structuraux de la surface [128]). La préparation des systèmes de $\text{Ru}@ \text{NTC}1$ avec de fortes interactions métal-support implique la réaction entre des groupes de surface des NTCs et le précurseur de ruthénium [131]. Un renforcement des interactions métal-support peut favoriser la dispersion uniforme du Ru sur les parois des NTCs et inversement. La Figure 2.50 représente la structure des trois précurseurs de ruthénium.



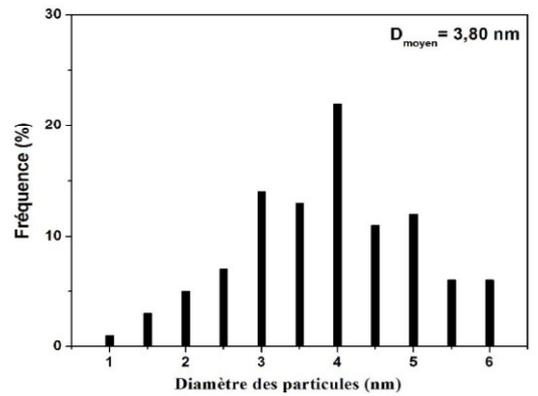
a)



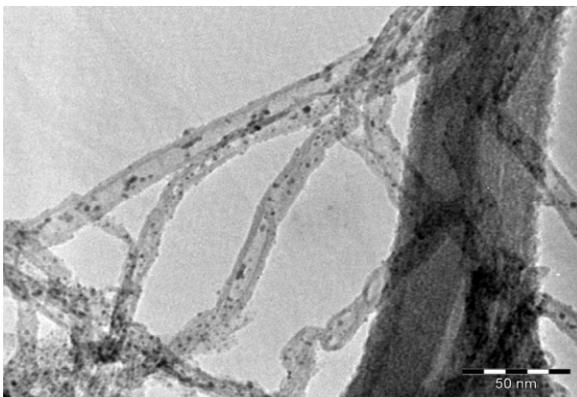
d)



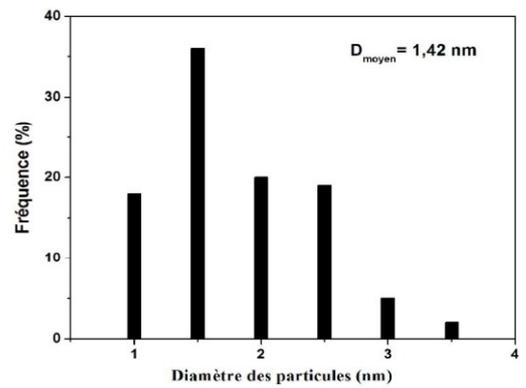
b)



e)



c)



f)

Figure 2.49 : Clichés MET des systèmes Ru@NTC1 et leur distribution de taille des particules de ruthénium supportées: a,d) Ru1@NTC1, b,e) Ru2@NTC1, c,f) Ru3@NTC1.

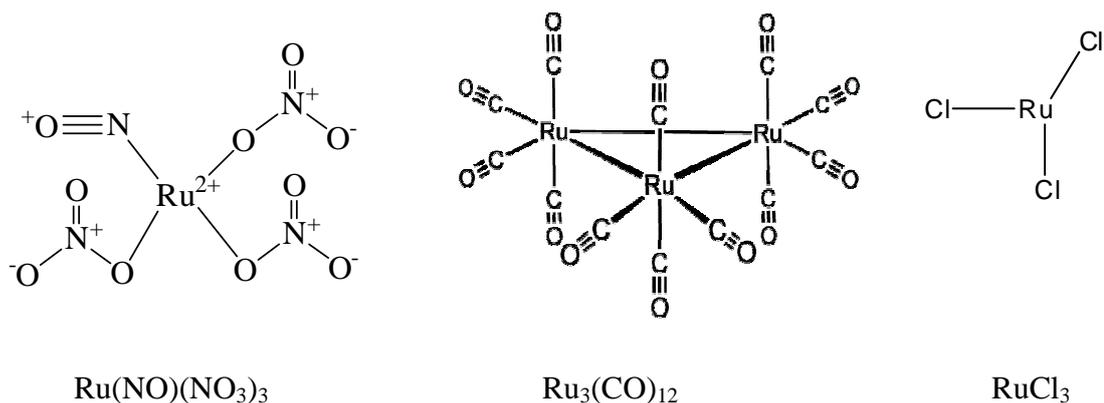


Figure 2.50 : Structure des différents précurseurs de ruthénium.

Les **Ru1**, **Ru2** et **Ru3** présentent les ions de Ru au degré d'oxydation +2, 0 et +3, respectivement. La différence de ces degrés d'oxydation peut être la responsable d'une interaction plus forte entre les atomes de Ru et la surface de **NCTC1** obtenue dans le cas des **Ru1** et **Ru3** par rapport à celle de **Ru2**. De fait, le **Ru1** et le **Ru3** sont relativement pauvres en électrons et peuvent réagir facilement avec la surface des NTC qui possède une forte densité d'électrons ce qui contribue à une bonne dispersion. Par contre, le **Ru2** au degré d'oxydation 0 est moins réactif et donc, moins bien dispersé. De plus, dans la deuxième étape de croissance des particules, le **Ru2** possédant plus d'atomes de Ru du fait de sa structure trimérique présente une forte croissance par rapport à **Ru1** et **Ru3**. De fait, les particules formées dans le cas de **Ru2** ($3,80 \pm 0,90$ nm) sont beaucoup plus grosses que celles obtenues pour **Ru1** ($1,02 \pm 0,50$ nm) et **Ru3** ($1,42 \pm 0,60$ nm).

Au niveau du confinement, comme nous l'avons montré précédemment, il y a une relation linéaire entre la taille des particules et l'efficacité du confinement. Dans cette étude, le taux de confinement est comparable dans le cas du même support (**NCT1**), il varie de $73 \pm 9\%$ dans le cas du **Ru1** à $58 \pm 10\%$ dans le cas du chlorure du ruthénium et à $40 \pm 6\%$ dans le cas du ruthénium carbonyle. Cette diminution de l'efficacité du confinement suivant l'ordre **Ru1** > **Ru3** > **Ru2** est en accord avec l'augmentation de la taille des particules correspondantes (**Ru1** < **Ru3** < **Ru2**).

L'analyse des systèmes Ru@NCTC1 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 pour les trois précurseurs. L'intensité des pics attribués au Ru est plus grande dans le cas du précurseur carbonyle, par contre, des pics de faible intensité sont observés dans le cas du $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3]$ (Figure 2.51), ce qui est en accord avec les

clichés de MET où les particules de ruthénium sont plus petites et moins visibles et le chargement plus faible (Figure 2.51 a).

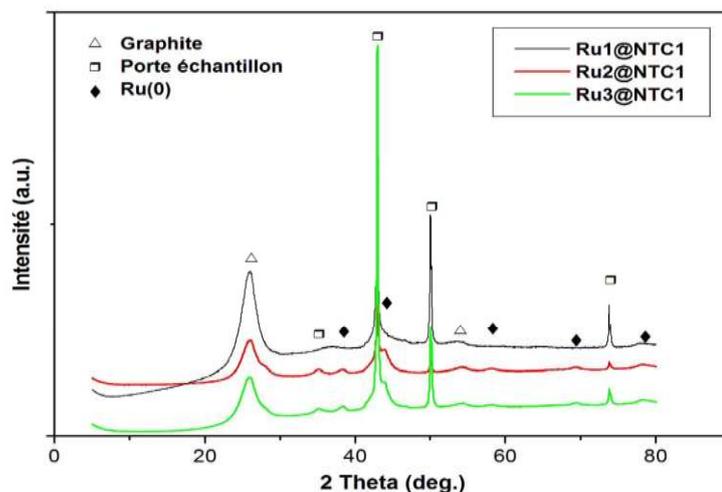


Figure 2.51 : DRX de différents systèmes catalyseurs de Ru@NTC1.

Le Tableau 2.9 regroupe les principales phases identifiées sur l'ensemble des systèmes Ru@NTC1 ainsi que leur attribution pour le graphite [JCPDS Card 00-041-1487] et le Ru [JCPDS Card 00-006-0663].

Systèmes	2θ° (hkl)							
	Ru1@NTC1	25,88 (002)	38,37 (100)	42,94 (002)	44,03 (101)	54,53 (004)	58,17 (102)	69,43 (110)
Ru2@NTC1	26,02 (002)	38,32 (100)	42,92 (002)	43,93 (101)	54,37 (004)	58,04 (102)	69,31 (110)	78,06 (103)
Ru3@NTC1	25,72 (002)	39,94 (111)	42,92 (002)	46,39 (200)	53,86 (004)	58,04 (102)	67,88 (220)	78,08 (103)
Attributions	C	Ru	Ru	Ru	C	Ru	Ru	Ru

Taleau 2.9 : Phases identifiées par DRX de différents systèmes de Ru@NTC1.

II.3.2.3.2 Précurseurs de palladium

Dans le cas du palladium, deux précurseurs ont été utilisés : le premier, le nitrate de palladium $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et le deuxième le tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium(0) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$. Dans ces expériences, l'acétone et le toluène sont utilisés comme solvant pour la préparation des deux systèmes $\text{Pd}@\text{NTC1}$, désignés par $\text{Pd1}@\text{NTC1}$ dans le cas de $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (acétone) et $\text{Pd2}@\text{NTC1}$ dans le cas de $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (toluène). Le choix des solvants est lié à la solubilité des précurseurs.

Les clichés de MET et la distribution de la taille moyenne des particules de palladium supportées sont présentés dans la Figure 2.52.

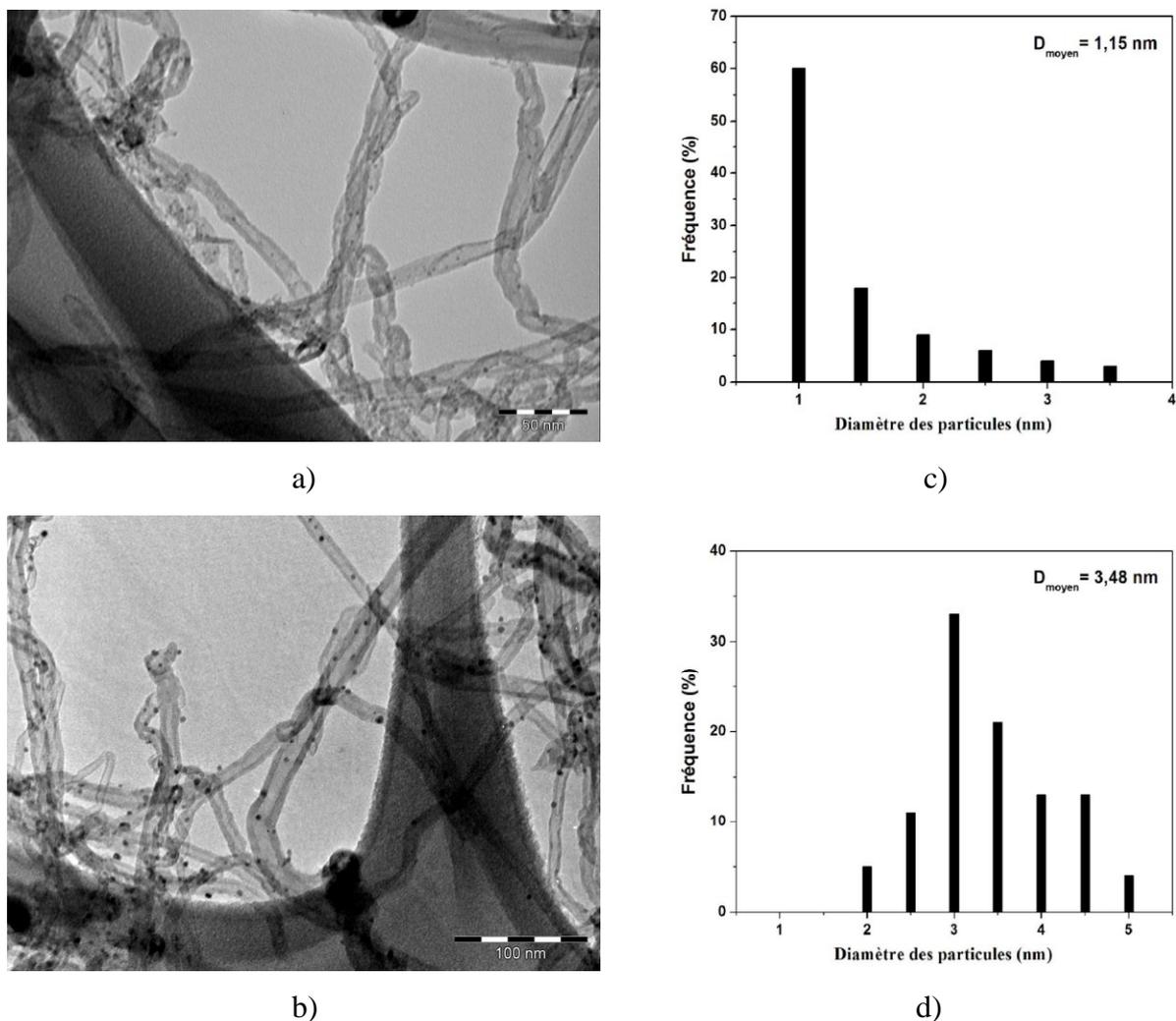


Figure 2.52 : Clichés MET des systèmes $\text{Pd}@\text{NTC1}$ et distribution de taille des particules de ruthénium supportées: a,c) $\text{Pd1}@\text{NTC1}$, b,d) $\text{Pd2}@\text{NTC1}$.

Les résultats de MET obtenus montrent que la distribution en taille des particules de palladium se situe dans la gamme 1-3 nm dans le cas de $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ avec un diamètre moyen de $1,15 \pm 0,50$ nm. Tandis que dans le cas de $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, la taille des particules augmente, la plupart des particules se situant dans la gamme 2-5 nm et le diamètre moyen étant de $3,48 \pm 0,90$ nm. La aussi, pour un même support **NTC1**, l'efficacité du confinement dépend de la nature du précurseur et semble corrélée à la taille des particules. De fait, les Pd1(@NTC1 possédant les particules les plus petites présentent un taux de confinement élevé ($72 \pm 10\%$) par rapport de celui de Pd2(@NTC1 ($58 \pm 7\%$). Comme dans le cas du précurseur de ruthénium, ces résultats peuvent être expliqués par la nature des précurseurs du palladium, qui doit affecter leur dispersion sur le support. De fait, comme nous l'avons explicité ci-dessus, la concurrence entre deux interactions principales : métal-métal et métal-support joue un rôle décisif dans la dispersion finale du métal sur le support. L'interaction métal-support est directement liée à la structure du précurseur du métal. La Figure 2.53 représente la structure des deux précurseurs de palladium.

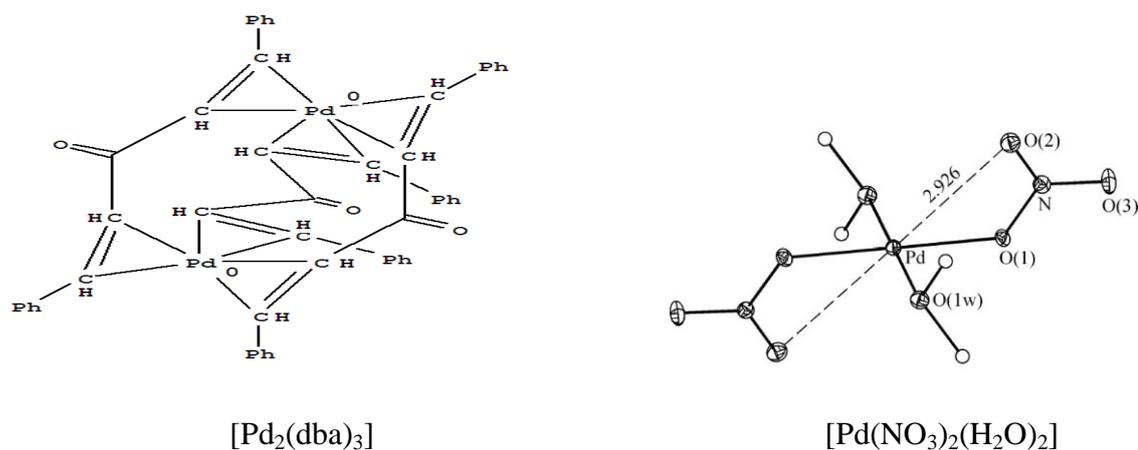


Figure 2.53 : Structure de deux précurseurs de palladium.

Les **Pd1** et **Pd2** présentent les atomes de Pd au degré d'oxydation +2 et 0, respectivement. Comme nous l'avons explicité dans le cas de précurseur de Ru, la différence de degré d'oxydation pourrait entraîner une interaction **Pd1**-support plus forte par rapport à celle de **Pd2**. Par conséquent, les **Pd1** seraient mieux dispersés sur la surface des **NTC1**. De plus, dans l'étape de croissance des particules, le **Pd2** possédant deux atomes de Pd dans sa structure présente une croissance plus forte, entraînant une formation de particules plus grosses ($3,48 \pm 0,90$ nm par rapport à $1,15 \pm 0,50$ nm pour Pd1).

La Figure 2.54 représente les diffractogrammes des deux échantillons Pd1@NTC1 et Pd2@NTC1 obtenus après réduction à 300 °C. Les résultats obtenus montrent la présence des phases du Pd dans les deux échantillons et que l'intensité des pics attribués au Pd est plus élevée dans le cas de [Pd₂(dba)₃], ce qui s'accorde avec un chargement plus élevé et avec les résultats observés par MET où les particules de palladium sont plus grandes et bien visibles (Figure 2.52 b). Le Tableau 2.10 regroupe les principales phases identifiées sur l'ensemble des systèmes Pd@NTC1 ainsi que leur attribution pour le graphite [JCPDS Card 00-041-1487] et le Pd [JCPDS Card 00-005-0681].

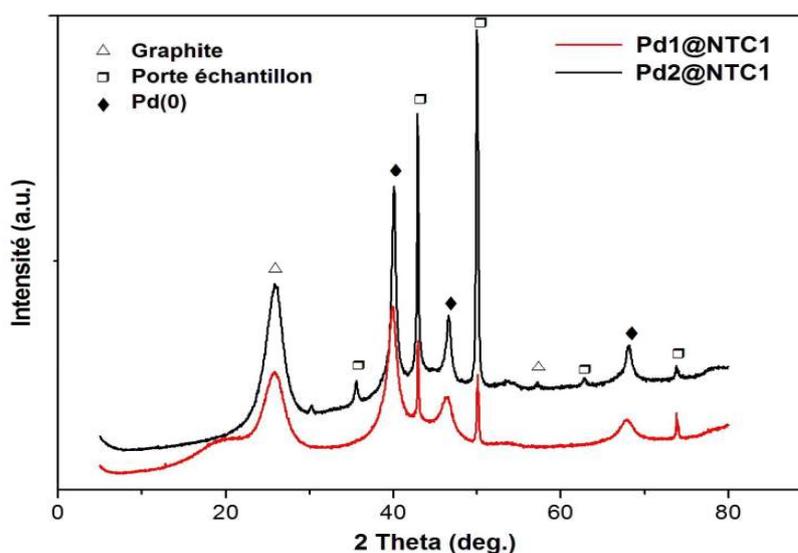


Figure 2.54 : DRX des différents systèmes de Pd@NTC1.

Systèmes	2θ°				
	(hkl)				
Pd1@NTC1	25,88 (002)	38,37 (100)	44,03 (101)	54,53 (004)	69,43 (110)
Pd2@NTC1	26,02 (002)	38,32 (100)	43,93 (101)	54,37 (004)	69,31 (110)
Attributions	C	Pd	Pd	C	Pd

Taleau 2.10 : Phases identifiées par DRX de différents systèmes de Ru@NTC1

II.3.2.4 Influence du solvant

Dans cette section, trois différents solvants (l'acétone, l'isopropanol et l'eau) ont été utilisés pour la préparation des différents systèmes Ru@NTC1 afin d'étudier leur influence sur l'efficacité du confinement. Le meilleur nanotube NTC1 a été sélectionné comme support, tandis que le Ru(NO)(NO₃)₃, désigné par **Ru1** et le RuCl₃, désigné par **Ru3** sont choisis en tant que précurseurs métalliques dans le but de comparaison. Dans les Figures 2.55 et 2.56 sont représentés les clichés MET et la distribution de taille moyenne des particules de ruthénium supportées dans le cas des précurseurs Ru(NO)(NO₃)₃ et RuCl₃.

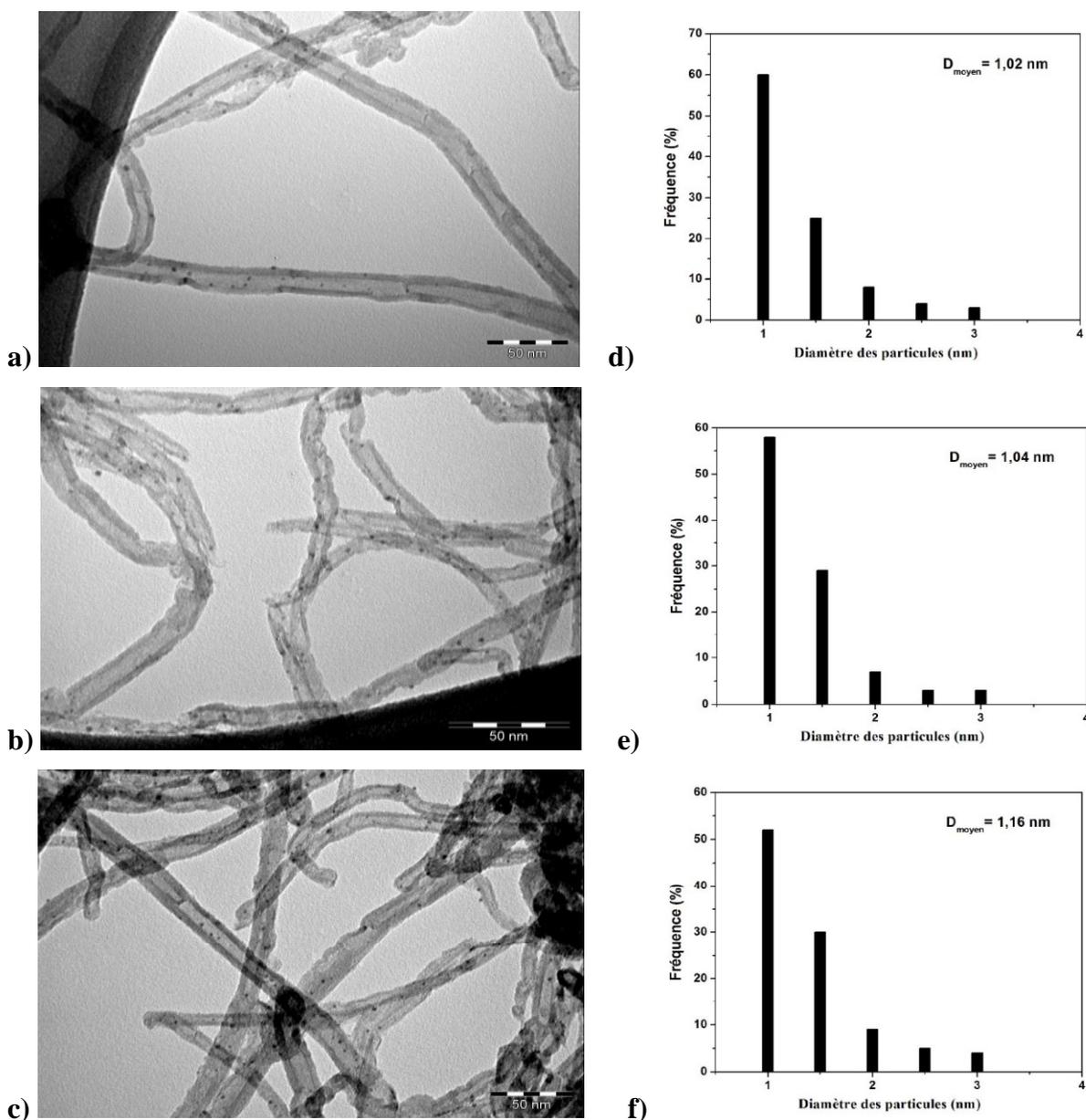


Figure 2.55 : Clichés MET des systèmes Ru1@NTC1 et distribution de taille des particules de ruthénium en fonction du solvant utilisé : (a-d) acétone, (b-e) isopropanol, (c-f) eau.

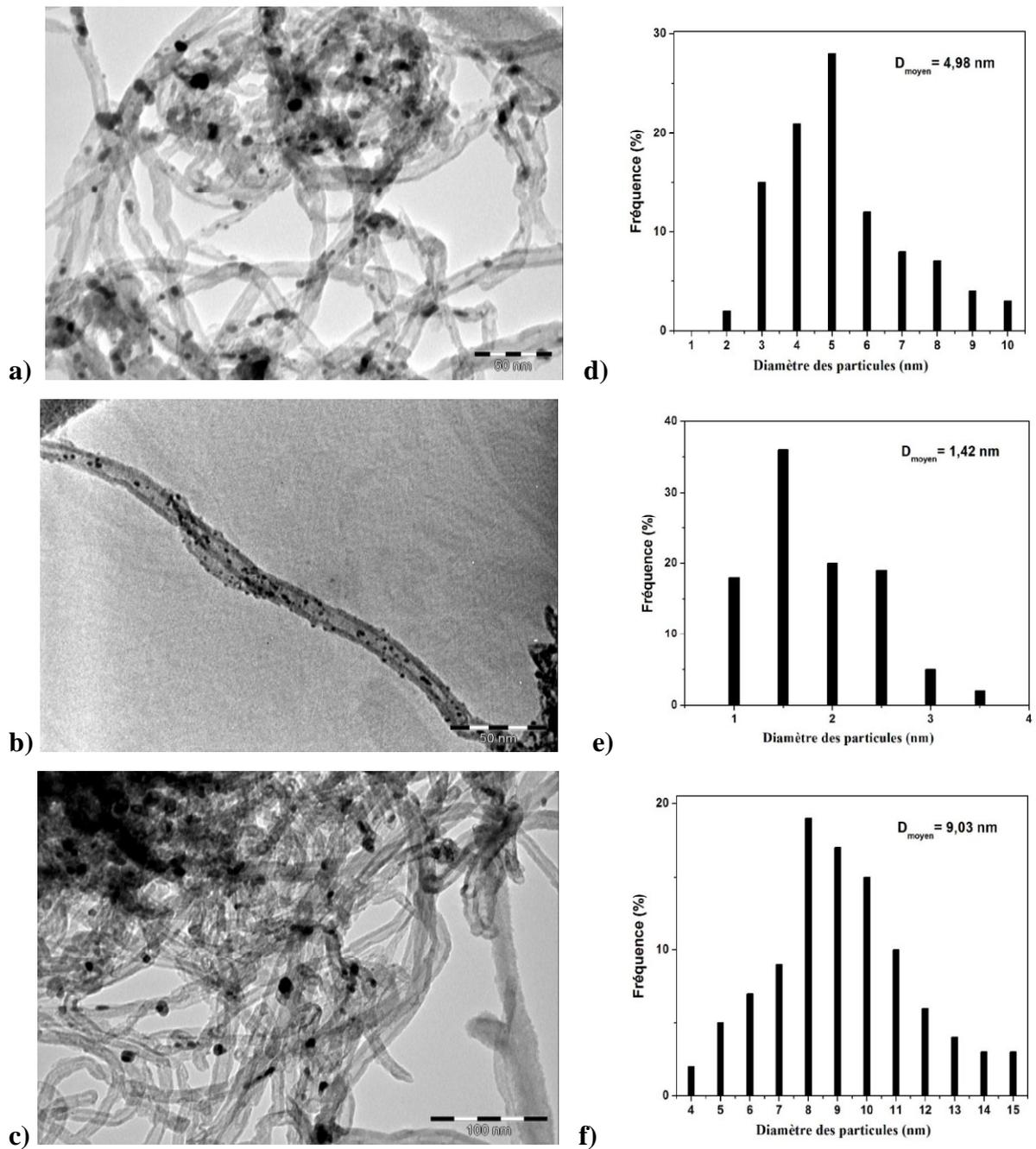


Figure 2.56 : Clichés MET des systèmes Ru3@NTC1 et distribution de taille des particules de ruthénium en fonction du solvant utilisé: (a-d) acétone, (b-e) isopropanol, (c-f) eau.

Le Tableau 2.11 regroupe les résultats obtenus par analyse des clichés de MET (le taux de confinement et le diamètre moyen des particules) des différents échantillons Ru1@NTC1 et Ru3@NTC1 .

Solvant	Ru1@NTC1		Ru3@NTC1	
	Taux de confinement (%)	Diamètre moyen des particules (nm)	Taux de confinement (%)	Diamètre moyen des particules (nm)
Acétone	73±9	1,02±0,50	6±4	4,98±1,32
Isopropanol	70±9	1,04±0,50	58±10	1,42±0,60
Eau	61±8	1,16±0,50	0	9,03±2,73

Tableau 2.11 : Efficacité du confinement et diamètre moyen des particules de Ru des différents systèmes Ru@NTC1 calculés à partir des analyses de MET.

Les résultats présentés dans le Tableau 2.11 montrent que l'influence du solvant utilisé sur l'efficacité de confinement dépend fortement de la nature de précurseur utilisé. De fait, en comparaison des taux de confinement entre les différents systèmes Ru1@NTC1 et Ru3@NTC1, on peut constater que l'efficacité de confinement est décidée par deux facteurs principaux: la solubilité du précurseur dans les solvants et la propriété de mouillage de chaque solvant étudié.

Dans le cas de Ru(NO)(NO)₃, il existe sous forme soluble dans une solution d'acide nitrique dilué. Ainsi, dans les expériences, il a été dissous complètement dans les trois solvants étudiés (l'acétone, l'isopropanol et l'eau). Ceci peut être la raison des efficacités du confinement très élevées (61±8-73±9%) et des petites tailles de particules (~1±0,5 nm) obtenues pour les trois systèmes Ru1@NTC1 préparés (Figure 2.55 et Tableau 2.11).

En comparant les trois échantillons Ru1@NTC1, il peut être constaté que l'efficacité du confinement est supérieure (> 70±9%) pour les échantillons préparés dans l'acétone et l'isopropanol par rapport à celle de l'échantillon utilisant l'eau comme solvant (61±8%). Ceci pourrait s'expliquer par la nature du solvant (la tension de surface qui influe directement la capacité de mouillage des nanotubes). De fait, l'acétone et l'isopropanol ont des tensions de surface assez faibles (25,2 mN.m⁻¹ et 23 mN.m⁻¹, respectivement, Tableau 2.1), par conséquent, ils mouillent facilement la surface extérieure des NTC1 et entrent dans leur cavité interne par capillarité. Tandis que dans le cas de l'eau, elle présente une tension de surface plus élevée (72,8 mN.m⁻¹) qui entraîne une diminution de la capacité de mouillage des tubes et ainsi, une diminution de l'efficacité du confinement.

Dans le cas du RuCl_3 , la présence des particules de Ru à l'intérieur de **NTC1** est observée uniquement dans le cas de l'isopropanol ($58 \pm 10\%$ de taux de confinement et $1,42 \pm 0,60$ nm de diamètre moyen). De fait, dans l'acétone et l'eau, les particules de **Ru3** formées ont des diamètres moyens plus grands ($4,98 \pm 1,32$ nm et $9,03 \pm 2,73$ nm pour l'acétone et l'eau, respectivement). Ces tailles de particules sont trop grandes par rapport au diamètre intérieur des **NTC1** ($5,49 \pm 1,40$ nm), par conséquent, ces particules ne peuvent pas être confinées dans les canaux de **NTC1**.

A partir des résultats obtenus pour les deux précurseurs de ruthénium ci-dessus, on peut conclure que l'influence du solvant sur l'efficacité du confinement des nanotubes s'exprime de manière différente vis-à-vis de différents types de précurseurs métalliques utilisés. Pour les sels métalliques bien dispersés, c'est la tension de surface du solvant qui joue le rôle décisif sur la capacité de remplissage des tubes.

II.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons préparé des nanomatériaux à base de métaux de transition (Ru, Co et Pd) confinés à l'intérieur de nanotubes de carbone par la méthode d'imprégnation en voie humide. Nous avons étudié leurs caractéristiques avec différentes techniques physicochimiques comme la DRX, la MET et la spectroscopie Raman. Une étude a été réalisée afin d'évaluer l'influence de différents facteurs tels que le prétraitement du support, la nature des métaux de départ, des précurseurs métalliques et des solvants sur l'efficacité du confinement dans les NTCs. Ces études nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'influence du support NTC s'exprime par la chimie de surface et l'ouverture et la longueur moyenne des NTCs. La présence de différents groupes fonctionnels sur la surface des NTCs joue un rôle décisif sur l'efficacité du confinement. Le support **NTC1** fonctionnalisé par l'oxydation nitrique est le meilleur support pour confiner les nanoparticules métalliques dans leurs cavités internes. Il permet une efficacité du confinement très élevée ($> 70 \pm 9\%$ dans les cas du Ru et du Pd, et $> 60 \pm 9\%$ dans le cas du Co). De fait, l'efficacité du confinement diminue suivant l'ordre : **NTC1** > **NTC2** > **NTC3** > **NTC0b** > **NTC0**.
- L'influence du métal est liée à la concurrence entre les interactions métal-métal et métal-support, ce qui est aussi directement lié à la nature de la surface du support. Lorsque les

interactions métal-métal sont fortes, les particules métalliques ont tendance à s'agréger, entraînant une diminution de l'efficacité du confinement. A l'inverse, lorsque les interactions métal-support dominant, les métaux sont bien dispersés et par conséquent, une meilleure efficacité du confinement est obtenue. Le taux de remplissage suit l'ordre $Ru > Co > Pd$ dans le cas de **NTC0b** et $Ru \sim Pd > Co$ dans le cas de **NTC1**.

- L'influence du précurseur métallique est également liée à la concurrence entre les interactions métal-métal et métal-support. Les précurseurs neutres possédant le métal au degré d'oxydation le plus élevé sont meilleurs pour confiner à l'intérieur des NTCs. Le taux de remplissage suit l'ordre $Ru(NO)(NO_3)_3 > RuCl_3 > [Ru_3(CO)_{12}]$ dans le cas de Ru et $Pd(NO_3)_2(H_2O)_2 > [Pd_2(dba)_3]$ dans le cas du Pd.
- Enfin, l'influence du solvant s'exprime par la capacité de mouillage des supports (la tension de surface du solvant) et la solubilité de chaque précurseur dans les solvants correspondants. Dans le cas du précurseur de $Ru(NO)(NO_3)_3$, l'acétone et l'isopropanol sont les meilleurs solvants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P.M. Ajayan, S. Iijima, *Nature* 361 (1993) 333-334.
- [2] C. Guerret-Piécourt, Y.L. Bouar, A. Loiseau, H. Parcard, *Nature* 372 (1994) 761-765.
- [3] M. Monthieux, E. Flahaut, J.P. Cleuziou, *J. Mater. Res.* 11 (2006) 2774-2793.
- [4] C.K. Yang, J. Zhao, J.P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 257203(1-4).
- [5] M. Weissmann, G. Garcia, M. Kiwi, R. Ramirez, C.C. Fu, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 125435(1-8).
- [6] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan. *Nature* 358 (1992) 220-222.
- [7] C.H. Kiang, J.S. Choi, T.T. Tran, A.D. Bacher, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7449-7451.
- [8] J. Sloan, R.E. Dunin-Borkowski, J.L. Hutchison, K.S. Coleman, V.C. Williams, J.B. Claridge, A.P.E. York, C. Xu, S.R. Bailey, G. Brown, S. Friedrichs, M.L.H. Green, *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 191-198.
- [9] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603-605.
- [10] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers. *Nature* 363 (1993) 605-607.
- [11] C. Guerret-Piécourt, Y. Le Bouar, A. Loiseau, H. Pascard, *Nature* 372 (1994) 761-765.
- [12] N. Demoncey, O.S. Ephan, N. Brun, C. Colliex, G. Loiseau, H. Pascard, *Eur. Phys. J. B* 4 (1998) 147-157.
- [13] W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncey, A. Loiseau, H. Pascard, D. Mailly, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1791.
- [14] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, J.C. Withers, R. Loutfy, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 2073-2075.
- [15] S. Subramoney, R.S. Ruoff, D.C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra, M.J. Dyer, K. Parvin, *Carbon* 32 (1994) 507-513.
- [16] A. Loiseau, H. Pascard, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 246-252.
- [17] A.K. Sinha, D.W. Hwang, L.P. Hwang, *Chem. Phys. Lett.* 332 (2000) 455-460.
- [18] U. Weissker, S. Hampel, A. Leonhardt, B. Büchner, *Materials* 3 (2010) 4387-4427.
- [19] S. Hampel, A. Leonhardt, D. Selbmann, K. Biedermann, D. Elefant, C. Müller, T. Gemming, B. Büchner, *Carbon* 44 (2006) 2317-2322.

- [20] J. Bao, Q. Zhou, J. Hong, Z. Xu, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4592-4594.
- [21] A. Leonhardt, M. Ritschel, R. Kozhuharova, A. Graff, T. Mühl, R. Huhle, I. Monch, D. Elefant, C.M. Schneider, *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) 790-793.
- [22] N. Grobert, M. Mayne, M. Terrones, J. Sloan, R.E. Dunin-Borkowski, R. Kamalakaran, T. Seeger, H. Terrones, M. Rühle, D.R.M. Walton, H.W. Kroto, J.L. Hutchison, *Chem. Commun.* 5 (2001) 471-472.
- [23] L.H. Chan, K.H. Hong, S.H. Lai, X.W. Liu, H.C. Shih, *Thin Solid Films* 423 (2003) 27-32.
- [24] J.Y. Dai, J.M. Lauerhaas, A.A. Setlur, R.P.H. Chang, *Chem. Phys. Lett.* 258 (1996) 547-553.
- [25] L. Jankovic, D. Gournis, P.N. Trikalitis, I. Arfaoui, T. Cren, P. Rudolf, M.H. Sage, T.T.M. Palstra, B. Kooi, J. De Hosson, M.A. Karakassides, K. Dimos, A. Moukarika, T. Bakas, *Nano Lett.* 6 (2006) 1131-1135.
- [26] C. Li, D. Wang, T. Liang, X. Wang, J. Wu, X. Hu, J. Liang, *Powder Technol.* 142 (2004) 175-179.
- [27] J. Zhou, H. Song, X. Chen, J. Huo, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11402-11405.
- [28] S.C. Tsang, Y.K. Chen, P.L.F. Harris, M.L.H. Green, *Nature* 372 (1994) 159-172.
- [29] M.V. Naseh, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, O.A. Sahraei, F. Pourfayaz, S.M. Sedghi, *J. Chem. Bio Eng.* 2 (2009) 66-68.
- [30] Z. Wang, M.D. Shirley, S.T. Meikle, R.L.D. Whitby, S.V. Mikhalovsky, *Carbon* 47 (2009) 73-79.
- [31] Y.K. Chen, A. Chu, J. Cook, M.L.H. Green, P.J.F. Harris, R. Heesom, M. Humphries, J. Sloan, S.C. Tsang and J.F.C. Turner, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 545-549.
- [32] K.A. Worsley, I. Kalinina, E. Bekyarova, R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 18153-18158.
- [33] H. Lee, S. Mall, V. Nalladega, S. Sathish, A. Roy, K. Lafdi, *Polymers & Polymer Composites* 14 (2006) 549-562.
- [34] S. Banerjee, M.G.C. Kahn, S. S.Wong, *Chem. Eur J.* 9 (2003) 1898-1908.
- [35] F. Pompeo, D.E. Resasco, *Nano Lett.* 2 (2002) 369-373.
- [36] K. Matsuura, K. Hayashi, N. Kimizuka, *Chem. Lett.* 32 (2003) 212-213.

- [37] L. Gu, T. Elkin, X. Jiang, H. Li, Y. Lin, L. Qu, T.R.J. Tzeng, R. Joseph, Y.P. Sun, *Chem. Commun.* 7 (2005) 874-876.
- [38] J. Chen, A.M. Rao, S. Lyuksyutov, M.E. Itkis, M.A. Hamon, H. Hu, R.W. Cohn, P.C. Eklund, D.T. Colbert, R.E. Smalley, R.C. Haddon, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2525-2528.
- [39] Z. Wang, M. Li, Y. Zhang, J. Yuan, Y. Shen, L. Niu, A. Ivaska, *Carbon* 45 (2007) 2111-2115.
- [40] A.M. Showkat, K.-P. Lee, A.I. Gopalan, S.-H. Choi, Y.C. Nho, *Diamond Relat. Mater.* 17 (2007) 1788-1792.
- [41] T. Nakamura, T. Ohana, M. Ishihara, M. Hasegawa, Y. Koga, *Diamond Relat. Mater.* 17 (2007) 1091-1094.
- [42] C. Meyer, C. Spudat, L. Houeben, C. M. Schneider, *Nanotechnology* 20 (2009) 065603.
- [43] F. Simon, H. Kuzmany, H. Rauf, T. Pichler, J. Bernardi, H. Peterlik, L. Korecz, F. Fülöp, A. Janossy, *Chem. Phys. Lett.* 383 (2004) 362-367.
- [44] J. Vavro, M.C. Llaguno, B.C. Satishkumar, D.E. Luzzi, J.E. Fischer, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1450-1452.
- [45] J. Chancolon, F. Archaimbault, A. Pineau, S. Bonnamy, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6 (2006) 82-86.
- [46] F. Stercel, N.M. Nemes, J.E. Fischer, D.E. Luzzi, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 706 (2002) Z.7.8.1-Z.8.6.
- [47] D. Kocsis, D. Kaptás, A. Botos, A. Pekker, K. Kamarás, *Phys. Status Solidi. B* 248 (2011) 2512-2515.
- [48] L.L. Li, A.N. Khlobystov, J.G. Wiltshire, G.A.D. Briggs, R.J. Nicholas, *Nature Mater.* 4 (2005) 481-485.
- [49] D. Ugarte, T. Stöckli, J.M. Bonard, A. Châtelain, W.A. de Heer, *Appl. Phys. A* 67 (1998) 101-105.
- [50] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, K. Taginaki, *Science* 265 (1994) 1850-1852.
- [51] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krisnjan, M.M.J. Treacy, *Adv. Mater* 10 (1998) 1472-1475.
- [52] S.C. Tsang, Y.K. Chen, P.J.F. Harris, M.L.H. Green, *Nature* 372 (1994) 159-172.
- [53] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature* 362 (1993) 522-525.

- [54] P.M. Ajayan, T. Ichihashi, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* 202 (1993) 384-388.
- [55] P.M. Ajayan, O. Stephan, Ph. Redlich, C. Colliex, *Nature* 375 (1995) 564-567.
- [56] Y.K. Chen, M.L.H. Green, S.C. Tsang, *Chem. Commun.* (1996) 2489-2490.
- [57] M. Hulman, H. Kuzmany, P.M.F.J. Costa, S. Friedrichs, M.L.H. Green, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 2068-2070.
- [58] D. Ugarte, T. Stockli, J.M. Bonard, A. Châtelain, W.A. de Heer, *Appl. Phys. A* 67 (1998) 101-105.
- [59] J. Sloan, D.M. Wright, H.-G. Woo, S.R. Bailey, G. Brown, A.P.E. York, K.S. Coleman, J.L. Hutchison, M.L.H. Green, *Chem. Commun.* (1999) 699-700.
- [60] J. Sloan, M. Terrones, S. Nufer, S. Friedrichs, S.R. Bailey, H.-G. Woo, M. Rühle, J. L. Hutchison, M.L.H. Green, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 2117-2117.
- [61] E. Philp, J. Sloan, A.I. Kirkland, R.R. Meyer, S. Friedrichs, J.L. Hutchison, M.L.H. Green, *Nature Mater.* 2 (2003) 788-791.
- [62] G. Brown, S.R. Bailey, J. Sloan, C. Xu, S. Friedrichs, E. Flahaut, K.S. Coleman, M.L.H. Green, J.L. Hutchison, R.E. Dunin-Borkowski, *Chem. Commun.* (2001) 845-846.
- [63] http://www.dynesonline.com/visc_table_print.html
- [64] L. Wang, L. Ge, T.E. Rufford, J. Chen, W. Zhou, Z. Zhu, V. Rudolph, *Carbon* 49 (2011) 2022-2032.
- [65] L.J. Lemus-Yegres, M.C. Román-Martínez, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Microporous and Mesoporous Mater.* 109 (2008) 305-317.
- [66] B. Li, C. Wang, G. Yi, H. Lin, Y. Yuan, *Cata Today.* 174 (2011) 74-79.
- [67] Z. Chen, Z. Guan, M. Li, Q. Yang, C. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 4913-4917.
- [68] D-L. Zhao, X. Li, Z-M. Shen, *Comp. Sci. Technol.* 68 (2008) 2902-2908.
- [69] F.R. García-García, J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Carbon* 48 (2010) 267-276.
- [70] J. Teddy, A. Falqui, A. Corrias, D. Carta, P. Lecante, I. Gerber, P. Serp, *J. Catal.* 278 (2011) 59-70.
- [71] A.M. Zhang, J.L. Dong, Q.H. Xu, H.K. Rhee, X.L. Li, *Catal Today.* 93-95 (2004) 347-352.
- [72] D-L. Zhao, X. Li, Z-M. Shen, *J. Alloys and compounds* 505 (2010) 712-717.

- [73] J-P. Tessonier, L. Pesant, G. Ehret, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A* 288 (2005) 203-210.
- [74] J-P. Tessonier, O. Ersen, G. Weinberg, C. Pham-Huu, D.S. Su, R. Schlogl, *Acs Nano*. 3 (2009) 2081-2189.
- [75] F. Qiang, G. Weinberg, S. Dans-sheng, *New Carbon. Mater.* 23 (2008) 17-20.
- [76] R.M. Lago, S.C. Tsang, K.L. Lu, Y.K. Chen, M.L.H. Green, *Chem. Commun.* (1995) 1355-1356.
- [77] Y.K. Chen, A. Chu, J. Cook, M.L.H. Green, P.J.F. Harris, R. Heesom, M. Humphries, J. Sloan, S.C. Tsang, J.F.C. Turner, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 545-549.
- [78] E. Castillejos, P-J Debouttière, L. Roiban, A. Solhy, V. Martinez, Y. Kihn, O. Ersen, K. Philippot, B. Chaudret, P. Serp, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 2529-2533.
- [79] B. Chaudret, *C. R. Phys.* 6 (2005) 117-131.
- [80] A. Moraçais, B. Caussat, Y. Kihn, P.Kalck, D. Plee, P. Gaillard, D. Bernard, P. Serp, *Carbon* 45 (2007) 624-635.
- [81] B.L. Crossley, N.E. Glauvitz, B.T. Quinton, R.A. Coutu, P.J. Collins, (2011) *Carbon nanotubes Applications on Electron Devices*, Prof. Jose Mauricio Marulanda (Ed.), ISBN: 978-953-307-496-2, In Tech.
- [82] P. Delhaes, M. Couzi, M. Trinquécoste, J. Dentzer, H. Hamidou, C. Vix-Guterl, *Carbon* 44 (2006) 3005-3013.
- [83] B. Frank, A. Rinaldi, R. Bulme, R. Schlogl, D.S. Su, *Chem. Mater.* 22 (2010) 4462-4470.
- [84] M.H. Moon, D. Kang, J. Jung, J. Kim, *J. Sep. Sci.* 27 (2004) 710-717.
- [85] C. Wang, S. Guo, X. Pan, W. Chen, X. Bao, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 5728-5786.
- [86] 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) 1194-1207.
- [87] D. Wang, G. Yang, Q. Ma, M.Wu, Y. Tan, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *Acs. Catal.* 2 (2012) 1958-1966.
- [88] Q.H. Yang, P.X. Hou, S. Bai, M.Z. Wang, H.M. Cheng, *C. Chem. Phys. Lett.* 345 (2001) 18-24.
- [89] X.L. Pan, X.H. Bao, *Chem. Commun.* 47 (2008) 6271-6281.
- [90] L. Bokobza, J. Zhang, *Exp. Polym. Lett.* 6 (2012) 601-608.
- [91] C.H. Lau, R. Cervini, G.P. Simon, *J. Nanopart. Res* 10 (2008) 77-88.

- [92] Z. Tao, H. Geng, K. Yu, Z. Yang, Y. Wang, *Mater. Lett.* 58 (2004) 3410-3413.
- [93] T.G. Ros, A.J. van Dillen, J.W. Geus, D.C. Koningsberger, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 1151-1162.
- [94] M.L. Toebes, J.M.P. van Heeswijk, J.H. Bitter, A. Jos van Dillen, K.P. de Jong, *Carbon* 42 (2004) 307-315.
- [95] H.P. Boehm, *Carbon* 40 (2002) 145-149.
- [96] H.P. Boehm, *Carbon* 32 (1994) 759-769.
- [97] A.G. Gonçalves, J.L. Figueiredo, J.J.M. Orfão, M.F.R. Pereira, *Carbon* 48 (2010) 4369-4381.
- [98] S.A. Carabineiro, M.F.R. Pereira, *Nano. Res. Lett.* 6 (2011) 302(1-5).
- [99] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfão, *Carbon* 37 (1999) 1379-1389.
- [100] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, 46 (2007) 4110-4115.
- [101] M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, J.J.M. Orfão, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, *Carbon* 42 (2004) 2807-2813.
- [102] D.Q. Yang, J.F. Rochette, E. Sacher, *J. Phys Chem B.* 109 (2005) 7788-7794.
- [103] 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) 11467-11477.
- [104] J. Chen, Z.H. Zhu, Q. Ma, L. Li, V. Rudolph, G.Q. Lu, *Catal. Today.* 148 (2009) 97-102.
- [105] P.E. Fanning, M.A. Vannice, *Carbon* 31 (1993) 721-730.
- [106] E. Papirer, E. Guyon, N. Perol, *Carbon* 16 (1978) 133-140.
- [107] T.G. Ros, A.J. van Dillen, J.W. Geus, D.C. Koningsberger, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 1151-1162.
- [108] M.S.P. Shaffer, X. Fan, A.H. Windle, *Carbon* 36 (1998) 1603-1612.
- [109] H. Friedrich, P.E. de Jongh, A.J. Verkleij, K.P. de Jong, *Chem. Rev.* 109 (2009) 1613-1629.
- [110] M.U. Martines, E. Yeong, M. Persin, A. Larbot, W.F. Voorhout, C.K_bel, P. Kooyman, E. Prouzet, *C. R. Chim.* 8 (2005) 627-634.
- [111] C.J. Gomme, H. Friedrich, M. Wolters, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, *Chem. Mater.* 21 (2009) 1311-1317.

- [112] H. Friedrich, S. Guo, P.E. de Jongh, X. Pan, X. Bao, K.P. de Jong, *ChemSusChem*. 4(7) (2011) 957-963.
- [113] F. Winter, G.L. Bezemer, C. van der Spek, J.D. Meeldijk, A.J. van Dillen, J.W. Geus, K.P. de Jong, *Carbon* 43 (2005) 327-332.
- [114] S.J. Kim, Y.J. Park, E.J. Ra, K.K. Kim, K.H. An, Y.H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 023114(1-3).
- [115] M.S.P. Shaffer, X. Fan, A.H. Windle, *Carbon* 36 (1998) 1703-1712.
- [116] E. Dujardin, T. Ebbesen, A. Krishnan, M. Treacy, *Anal. Bioanal. Chem.* 396 (2010) 1003-1014.
- [117] G.P. Rao, C. Lu, F. Su, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 224-231.
- [118] H. Wang, A. Zhou, F. Peng, H. Yu, J. Yang, *J. Colloid. Interface. Sci.* 317 (2007) 277-283.
- [119] D. Eder, *Chem. Rev.* 110 (2010) 1348-1385.
- [120] E. Durgun, S. Dag, V. Bagci, O. Gulseren, T. Yildirim, S. Ciraci, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 201401-201403.
- [121] E. Durgun, S. Dag, S. Ciraci, O. Gulseren, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 575-582.
- [122] G. Chen, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 125410-125417.
- [123] B.F. Machado, P. Serp, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 54-75.
- [124] H. Gao, J. Zhao, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 234704(1-7).
- [125] L. Hu, X. Hu, X. Wu, C. Du, Y. Dai, J. Peng, *Physica B*. 405 (2010) 3337-3341.
- [126] K. Nakada, A. Ishii, *Solid State Commun.* 151 (2011) 13-17.
- [127] T.A. Witten, Jr. , L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 1400-1403.
- [128] C. Kuhrt, M. Harsdorff, *Surf. Sci.* 245 (1991) 173-179.
- [129] L.R. Saenz, P.B. Balbuena, J.M. Seminario, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 11968-11974.
- [130] M. Cerro-Alarcon, A. Maroto-Valiente, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Carbon* 43 (2005) 2711-2722.
- [131] H.B. Chen, J.D. Lin, Y. Cai, X.Y Wang, J. Yi, J. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 180 (2001) 328-335.

Chapitre III

Utilisation de nanotubes de carbone comme gabarit pour le confinement de phases catalytiques actives

III UTILISATION DE NANOTUBES DE CARBONE COMME GABARIT POUR LE CONFINEMENT DE PHASES CATALYTIQUES ACTIVES

III.1 INTRODUCTION

Du fait de leur structure exceptionnelle et de leurs propriétés remarquables, les nanotubes de carbone sont non seulement utilisés comme support de catalyseur, mais également comme gabarit pour le confinement de phases actives. Pour cette deuxième application des NTCs, plusieurs stratégies sont envisageables. D'une part, plusieurs méthodes de synthèse ont été étudiées, permettant d'utiliser les NTCs comme gabarit pour synthétiser d'autres types de nanotubes (généralement des oxydes inorganiques mésoporeux comme SiO_2 , Al_2O_3 ou TiO_2). D'autre part, la possibilité d'immobilisation de phases actives comme des liquides ioniques contenant des précurseurs catalytiques, sur les parois internes ou externes des nanotubes ouvre l'étude et l'application en catalyse de nanotubes hybrides possédant en même temps les propriétés des catalyseurs homogènes et hétérogènes.

Ce chapitre comporte deux parties, correspondant aux deux stratégies décrites ci-dessus. Nous commençons le chapitre par la synthèse de nanotubes de silice, préparés en utilisant des nanotubes de carbone comme gabarits. Dans cette partie, une revue bibliographique rappelant les principales voies de synthèse de nanotubes de silice (NTSs) reportées dans la littérature, ainsi que les expériences de synthèse de nanotubes de silice réalisées au cours de ce travail de thèse, sont présentées. Nous décrivons ensuite la préparation de nanotubes hybrides à base de liquides ioniques.

III.2 UTILISATION DE NANOTUBES DE CARBONE COMME GABARIT POUR LA SYNTHÈSE DE NANOTUBES DE SILICE

III.2.1 Revue bibliographique sur la synthèse des nanotubes de silice

Ces dernières années, la fabrication de matériaux nanostructurés polyvalents tels que les nanoparticules, les nanofils et les nanotubes a considérablement attiré l'attention tant dans les sciences fondamentales qu'en recherche industrielle, car ils présentent des géométries et des propriétés physico-chimiques fascinantes ainsi que de nombreuses applications potentielles [1-4]. Parmi ceux-ci, les nanotubes inorganiques permettent la modification indépendante de

leurs surfaces internes et externes avec des molécules fonctionnelles, dans le but de développer des nanotubes multi-fonctionnels [5] ou de fournir des nanocanaux pour des capteurs nanofluidiques [6]. De plus, certaines nouvelles propriétés de molécules ou d'ions confinés à l'intérieur des nanotubes ont été mises en évidence [7].

Depuis leur découverte, les NTCs ont déclenché des recherches intensives visant à la fabrication de nouveaux matériaux avancés [8-10]. À l'heure actuelle, des stratégies polyvalentes ont été développées afin de fonctionnaliser les NTCs avec des espèces organiques, inorganiques et biologiques [11-14]. Parmi elles, l'association entre des matériaux isolants et les NTCs a émergé comme une nouvelle stratégie pour différentes applications dans les capteurs de gaz, les circuits moléculaires et les commutateurs [15]. À cet égard, l'étude de M. Olek *et al.* [16] a démontré que des NTCs recouverts de silice (désignés silice/NTCs) peuvent être de bons candidats pour les composites hautes résistances, et ouvrent de nouvelles possibilités de fabrication de matériaux performants grâce à la haute rigidité et à la résistance à la flexion des NTCs. Une amélioration de la conductivité thermique et des propriétés optiques non linéaires [17,18] ont également été mises en évidence pour les composites silice/NTCs en comparaison avec des NTCs non modifiés. Comme la silice est un isolant, le composite silice/NTCs semble être un super-diélectrique présentant une très grande constante diélectrique à basse fréquence et une faible perte diélectrique [19]. En outre, avec une coquille de silice biocompatible, les silice/NTCs pourraient avoir de nombreuses applications dans les biotechnologies et les dispositifs nanoélectriques. Plusieurs méthodes ont été explorées pour fabriquer les silice/NTCs telles que : (i) la synthèse de la silice de façon non covalente (en utilisant l'interaction π - π) ou covalente (en formant des liaisons σ) sur des NTCs fonctionnalisés [20-23], (ii) la réaction de couplage direct entre des particules de silice préalablement modifiées et des NTCs [24], et (iii) l'utilisation de tensioactifs pour donner des charges négatives ou positives sur les NTCs, suivie par la synthèse de la silice sur la surface des NTCs [25-27]. Dans la plupart des cas, une couche de silice uniforme sur les NTCs n'a pas été obtenue. La formation de particules de silice adsorbées sur les NTCs entraînent une couverture incomplète de la surface des NTCs par la couche de silice. La couverture insuffisante provient du manque d'affinité chimique entre la surface des NTCs et la silice. Les principales considérations importantes dans la synthèse des silice/NTCs sont : (i) la nécessité d'une modification peu destructive des NTCs dans la première étape de fonctionnalisation, (ii) la nécessité d'amélioration de l'adhésion interfaciale entre la silice et les NTCs, et (iii) la

formation d'une couche de silice uniforme sur les NTCs avec une épaisseur contrôlable à l'échelle du nanomètre.

Les nanotubes de silice (NTSs) sont hydrophiles, biocompatibles et photoluminescents. Ils peuvent être ainsi appliqués dans la bioséparation, la biocatalyse, les biocapteurs et certains nanodispositifs optoélectroniques [28]. Jusqu'à présent, les NTSs ont été généralement fabriqués : i) grâce à l'utilisation de différents gabarits [29], ii) par la méthode sol-gel en utilisant un tensioactif [30] ou iii) par l'oxydation thermique rapide (technique de gravure) pour convertir des nanofils de silicium en NTSs [31]. Bien que des NTSs présentant différentes épaisseurs et dimensions ont été fabriqués en changeant les paramètres de la réaction, le contrôle de la structure des parois restent difficile. De nombreuses techniques ont été développées pour la préparation de particules sphériques de silice de différentes structures par la méthode sol-gel [32-34], mais elles ne peuvent pas être directement adoptées pour la synthèse des NTSs. Cependant, ces méthodes peuvent être utilisées pour la production d'un revêtement de silice en présence de gabarits. De fait, plusieurs études visant à développer une méthodologie simple de production de silice/NTCs et de NTSs par calcination des NTCs ont été reportées [35-37]. Dans ces études, l'épaisseur et l'architecture de la couche de silice recouvrant les NTCs peuvent être contrôlées, entraînant ainsi un contrôle de la nanostructure des parois des NTSs synthétisés ultérieurement [36,37].

Y. Yang *et al.* [37] ont synthétisé avec succès des silice/NTCs (Figure 3.1 a,b) par polymérisation sol-gel de tétraéthyle orthosilicate (TEOS) en présence de MWNTCs oxydés (50 nm de diamètre extérieur moyen) à température ambiante. Puis, les silice/MWNTCs synthétisés ont été oxydés sous air à haute température pour produire des NTSs creux (Figure 3.1 c,d). L'épaisseur de la coquille de silice a été contrôlée en ajustant rationnellement la concentration de TEOS. De fait, en changeant la concentration en TEOS de 3,2% à 4,8% (en volume), l'épaisseur des coquilles de silice a augmenté de 9,2 nm (Figure 3.1 a) à 13,4 nm (Figure 3.1 b), respectivement.

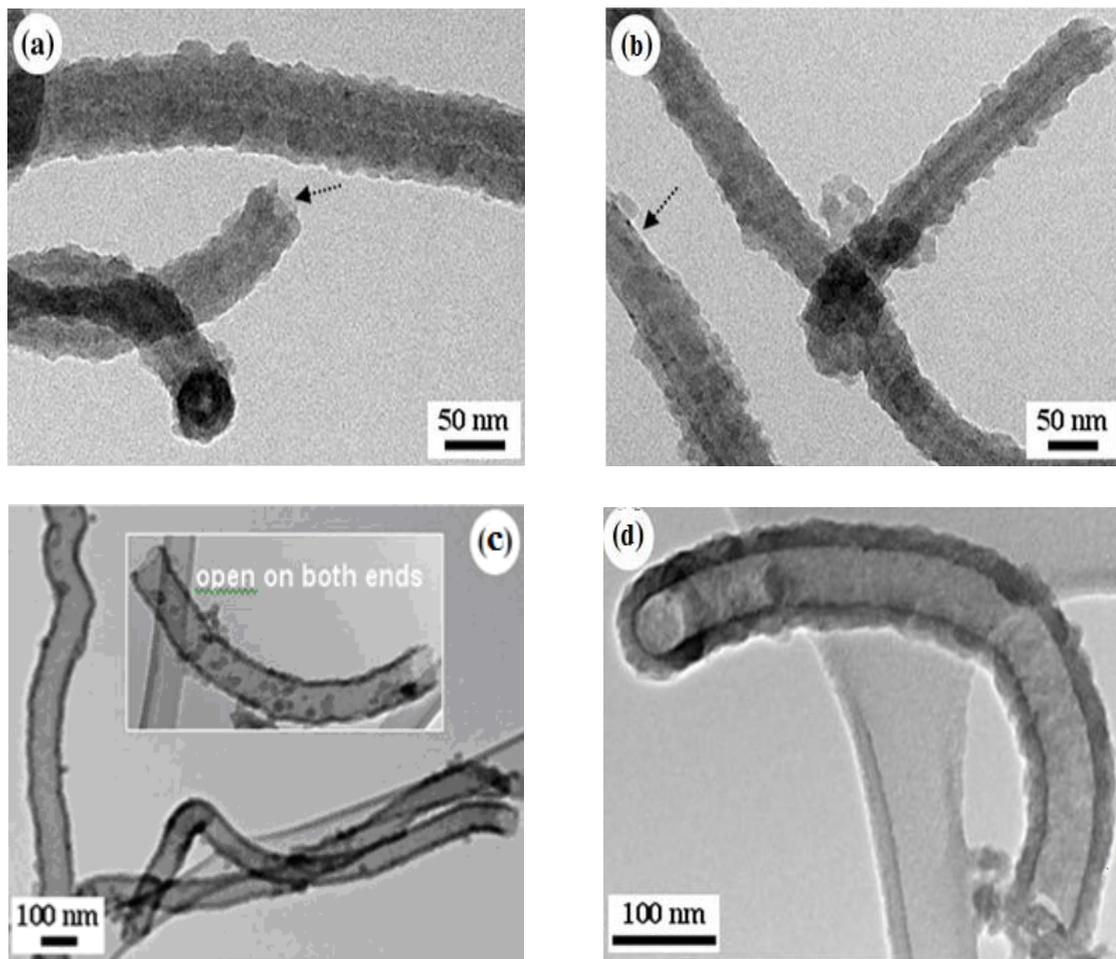


Figure 3.1 : Clichés MET de : (a,b) silice/NTCs, a) 3,2% TEOS, b) 4,8% TEOS (c,d) NTSs après calcination à 600°C, c) 3,2% TEOS, d) 4,8% TEOS [37].

M. Kim *et al.* [38] ont synthétisé des NTSs en utilisant des MWNTCs comme gabarits. Dans cette étude, des groupes hydroxyles ont été initialement introduits sur les NTCs à l'aide de bromure de tétrapropylammonium (TPABr) en tant que catalyseur de transfert de phase en combinaison avec du permanganate de potassium KMnO_4 . Afin de maximiser l'efficacité du greffage de la silice, les groupes hydroxyles des MWNTCs ont été mis en contact avec un agent de couplage de silane contenant des groupes amines, le 2-aminoéthyle-3-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPS) (Figure 3.2).

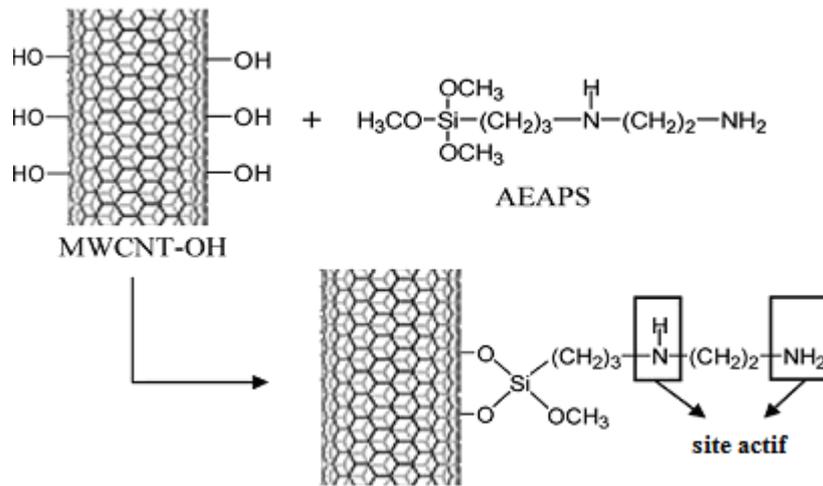


Figure 3.2 : Schéma de la réaction entre les MWNTC-OH et l'AEAPS pour la synthèse ultérieure de silice/NTCs [38].

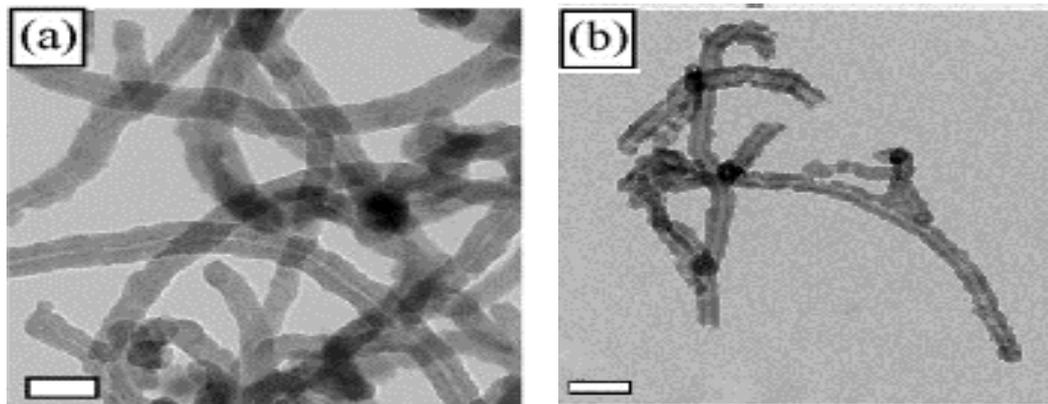


Figure 3.3 : Clichés MET de (a) silice/NTCs et (b) NTSs après calcination à 800°C (a, échelle = 50 nm et b, échelle = 100 nm) [38].

Les MWNTCs silylés ont été utilisés pour préparer des silice/NTCs par polycondensation avec le TEOS. Du fait de la forte interaction acido-basique entre le TEOS acide et les groupes amines basiques présents en surface des NTCs modifiés, une couche de silice enrobant uniformément les NTCs a été obtenue (Figure 3.3 a). L'épaisseur de la coquille de silice peut être facilement contrôlée en changeant la quantité de réactif (généralement, le TEOS). Les silice/NTCs synthétisés ont ensuite été utilisés pour la synthèse de NTSs creux. De fait, après calcination sous air à 800°C, la couche de la coquille de silice externe est maintenue sans distorsion par rapport à sa forme originale. Enfin, les nanotubes de silice creux présentant une épaisseur moyenne de 13,0 nm ont été obtenus (Figure 3.3 b).

Seulement trois études sur le confinement de nanoparticules métalliques à l'intérieur de nanotube de silice (en utilisant comme méthode de synthèse des NTCs comme gabarits) pour des applications en catalyse ont été reportées et ont donné des résultats encourageants.

Dans le but de confiner des particules métalliques à l'intérieur des NTSs, T. Huo-qiang *et al.* [39,40] ont synthétisé initialement des NTSs en utilisant les NTCs comme gabarits. Puis, les NTSs synthétisés ont été utilisés comme supports pour préparer des catalyseurs à base de ruthénium (Ru@NTSs) [39] et de cobalt (Co@NTSs) [40] par la méthode d'imprégnation. La Figure 3.4 présente les clichés de MET des NTSs, des Ru@NTSs et des Co@NTSs. Les résultats obtenus montrent que les particules de Ru et de Co (9,7 et 16,6 nm de diamètre moyen, respectivement) sont localisées essentiellement à l'intérieur des NTSs et encore relativement bien dispersées sur les NTSs après une réduction à 350°C sous H₂.

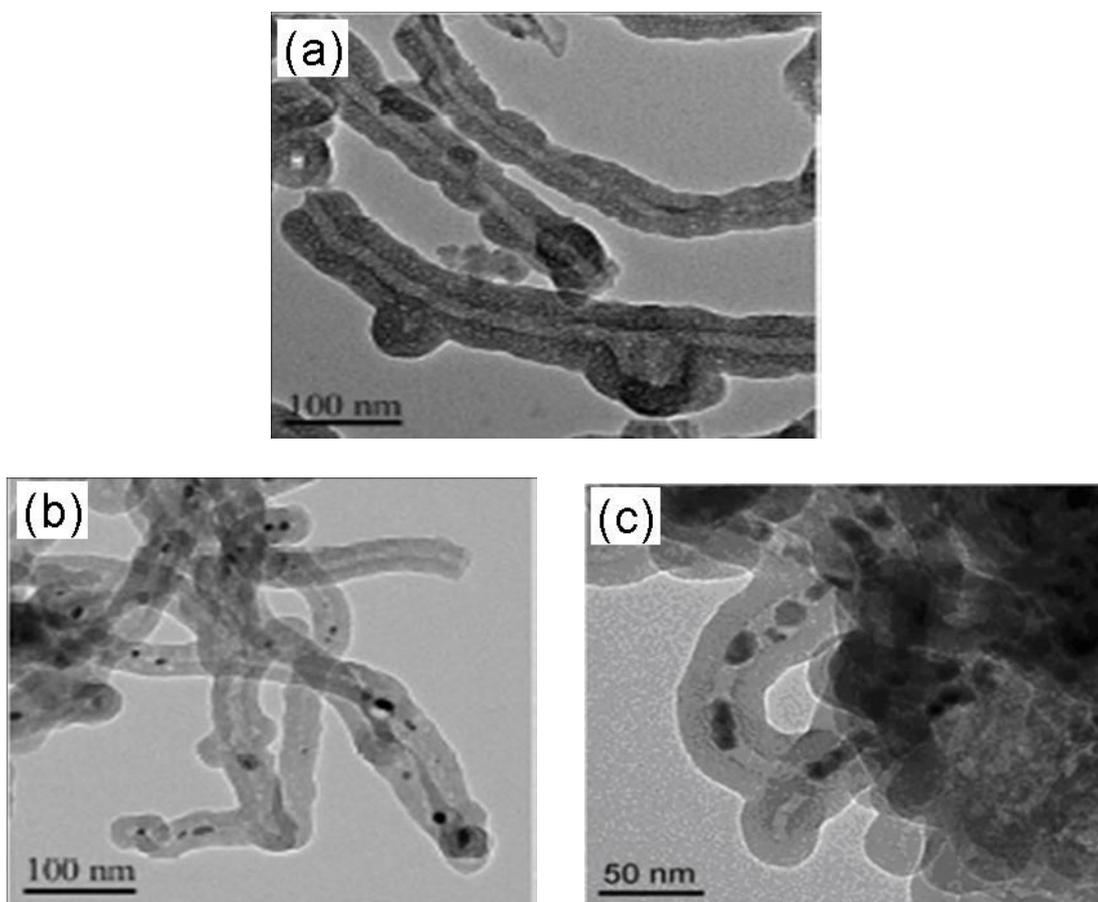


Figure 3.4 : Clichés MET de (a) NTSs, (b) Ru@NTSs [39] et c) Co@NTSs [40].

D'après les études de S. Takenada *et al.* [41], des particules de platine supportées sur NTCs (désignés Pt/NTCs) ont été recouverts de couches de silice par hydrolyse du 3-

aminopropyl-triéthoxysilane (APTES) et/ou du TEOS. L'hydrolyse unique du APTES conduit à une couverture uniforme des couches de silice sur les Pt/NTCs, mais l'épaisseur des couches de silice est très mince (< 1 nm) (désigné silice/Pt/NTCs-A, Figure 3.5 a). Des Pt/NTCs enrobés de couches de silice non-uniformes de quelques nanomètres d'épaisseur ont aussi été obtenus par hydrolyse du TEOS (désigné silice/Pt/NTCs-T, Figure 3.5 b). En revanche, l'hydrolyse successive des APTES et TEOS a entraîné une couverture uniforme des couches de silice de quelques nanomètres d'épaisseur sur les Pt/NTCs (désigné silice/Pt/NTCs-AT, Figure 3.5 c).

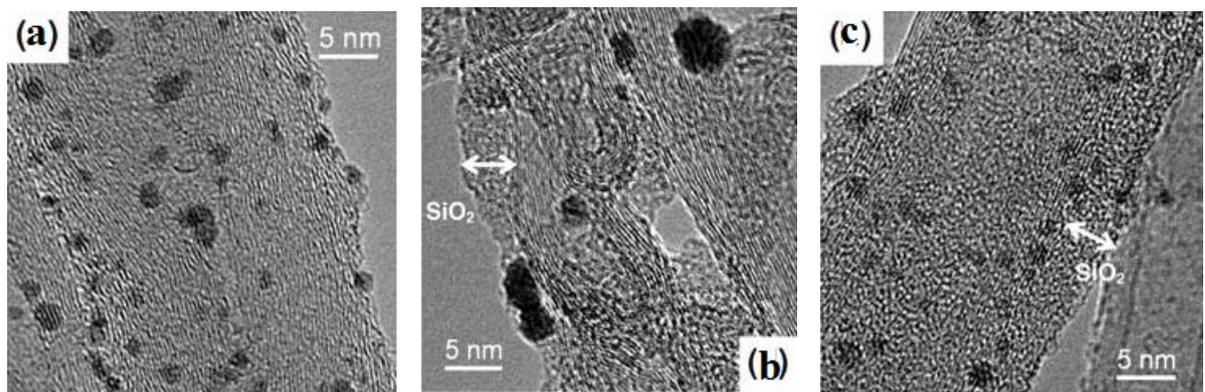


Figure 3.5 : Clichés MET de (a) silice/Pt/NTCs-A, (b) silice/Pt/NTCs-T, (c) silice/Pt/NTCs-AT après réduits à 350°C sous H_2 [41].

Les silice/Pt/NTCs synthétisés après une réduction à 350°C sous H_2 , ont ensuite été calcinés à 800°C à l'air pour produire des nanoparticules de Pt confinées dans les nanotubes de silice (désigné Pt@NTSs, Figure 3.6).

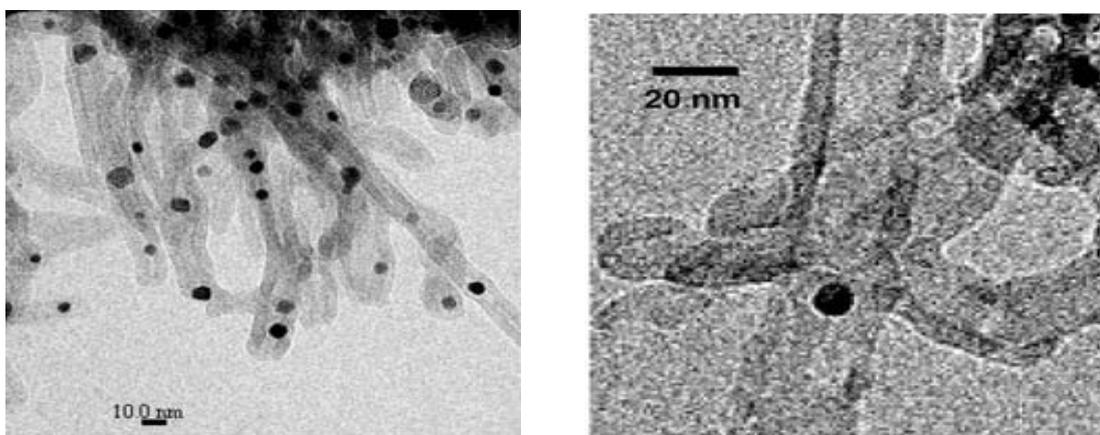


Figure 3.6 : Clichés MET de Pt@NTSs [41].

En ce qui concerne la taille des particules de Pt, dans tous les échantillons des silice/Pt/NTCs réduits à 350°C, les particules de Pt présentent des diamètres variant de 1 à 5 nm. Par contre, au cours du traitement thermique à 800°C, les particules de Pt, qui ont été supportées préalablement sur les NTCs, se sont fortement agrégées dans le canal des tubes de silice (5-10 nm de diamètre). Il semble même que certaines aient été encapsulées dans le canal central.

D'autres métaux (Ru, Rh et Au) supportés sur NTCs ont également été recouverts uniformément de couches de silice en utilisant le même processus d'hydrolyse successive des APTES et TEOS (Figure 3.7) [41]. Ces résultats obtenus montrent que ce processus est efficace pour préparer des systèmes silice/métal/NTCs.

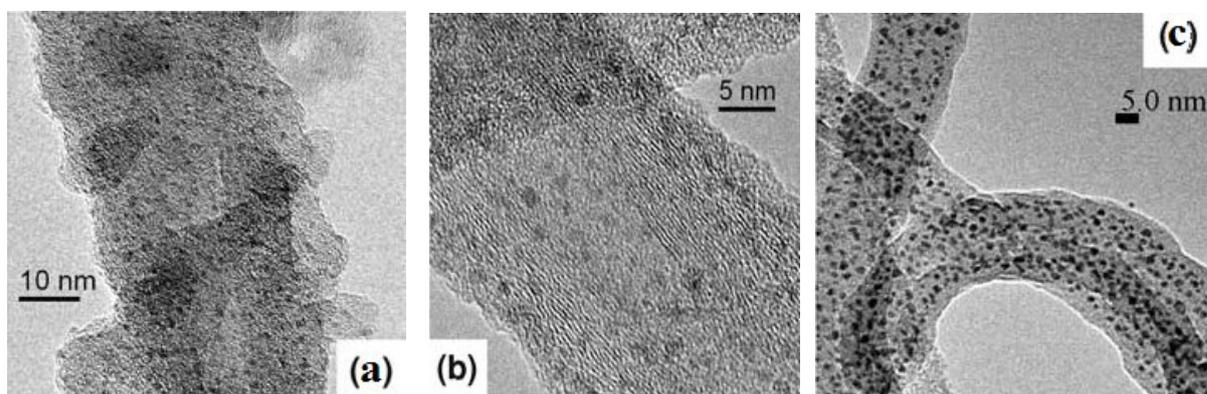


Figure 3.7 : Clichés MET de (a) silice/Rh/NTCs, (b) silice/Ru/NTCs, (c) silice/Au/NTCs après réduction à 350°C sous H₂ [41].

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nanotubes de silice en utilisant des nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés (en présence ou non de particules de Ru chargées en surface) comme gabarits, en vue d'explorer les nouvelles propriétés des nanotubes de silice hybrides. Les différents systèmes de NTSs et Ru@NTSs synthétisés ont ensuite été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques (ATG, DRX, MET (2D et 3D), spectroscopie Raman et IR) afin d'étudier l'influence de certains paramètres tels que la méthode de préparation ou le type de précurseur métallique sur l'efficacité de la synthèse.

III.2.2 Résultats et discussion

III.2.2.1 Caractérisation des nanotubes de carbone de départ

Les nanotubes de carbone utilisés dans cette étude ont été fournis par Arkéma (France), il s'agit de nanotubes de carbone multi-parois (MWNTCs) synthétisés par le processus de dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD). Ils présentent un diamètre extérieur de 5 à 15 nm et une longueur de 0,1 à 10 μm .

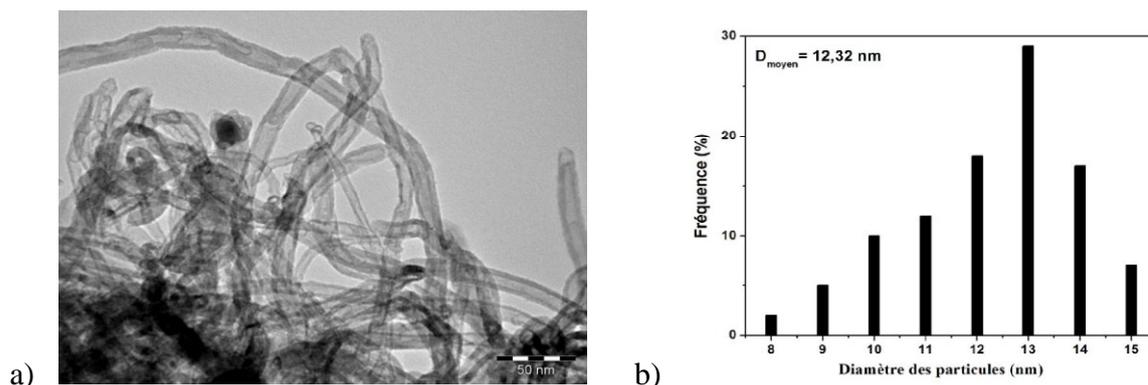


Figure 3.8 : (a) Clichés MET et (b) distribution de diamètres extérieurs des NTCs.

Une analyse BET de la surface des NTCs-brut montre une surface active de 218 m^2/g . Les MWNTCs sont mésoporeux avec un volume poreux de 2,44 cm^3/g , déterminé par adsorption de l'azote.

Les MWNTCs "bruts" ont été initialement purifiés par un traitement dans un mélange d'acide sulfurique et d'eau (1 : 1) à 140°C afin d'éliminer le reste du carbone amorphe et les résidus du catalyseur (généralement, le Fe et l'Al).

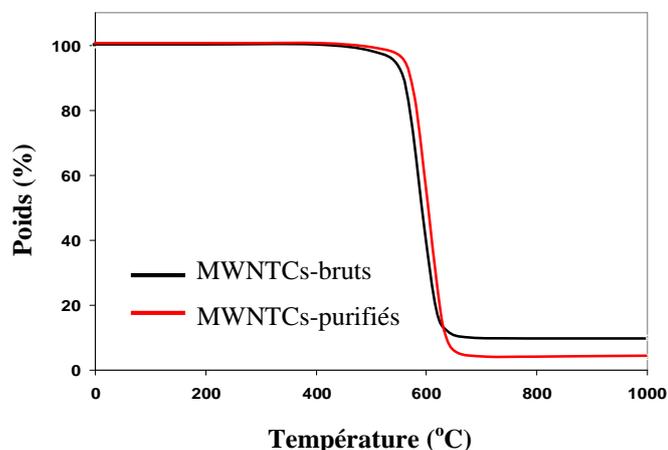


Figure 3.9 : Analyses thermo-gravimétriques des NTCs-brut et NTCs-purifiés.

L'analyse ATG jusqu'à 1000°C (10°C/minute) sous air (Figure 3.9) montre que les NTCs "bruts" possèdent une pureté d'environ 90% et leur température de décomposition est de l'ordre de 600°C, tandis que les NTCs-purifiés présentent une pureté supérieure à 96%, le résidu de 3-4% massique est attribué aux résidus de catalyseur (Fe ou Al) encapsulés dans les nanotubes.

III.2.2.2 Synthèse et caractérisation des nanotubes de silice

III.2.2.2.1 Synthèse

La méthodologie utilisée dans cette étude est présentée dans le Schéma 3.1. L'approche est de synthétiser dans un premier temps des NTCs enrobés de silice (silice/NTCs) puis, les nanotubes de silice sont fabriqués par oxydation des gabarits de NTCs à l'air.

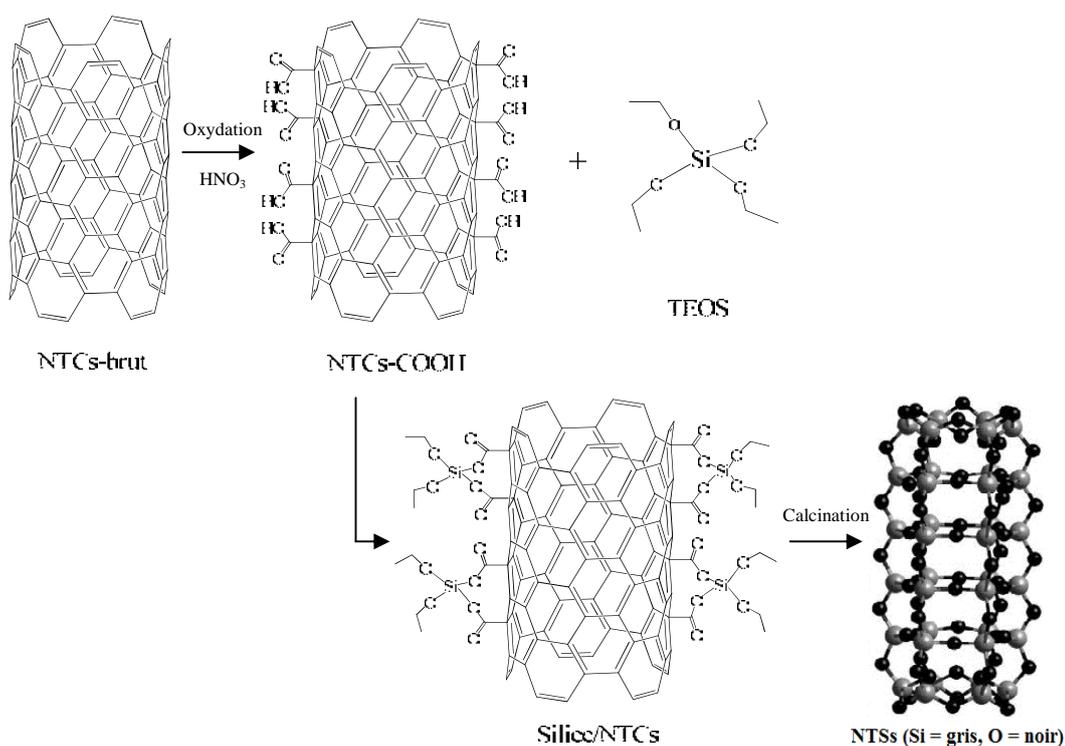


Schéma 3.1 : Préparation des composites de silice/NTCs et des NTSs subséquents.

Dans cette étude, la première étape consiste à fonctionnaliser les NTCs-purifiés par l'acide nitrique concentré à reflux à 140°C pendant 3h afin d'introduire principalement des groupements fonctionnels acides carboxyliques sur leur surface externe (désigné NTCs-COOH). Ensuite, les NTCs-COOH oxydés sont utilisés comme gabarits pour préparer les

composites silice/NTCs du fait de leur propriété hydrophile, qui les rend bien dispersés dans le mélange réactionnel. De fait, les silice/NTCs sont synthétisés par la polymérisation sol-gel du TEOS en présence des NTCs-COOH à température ambiante (voir chapitre expérimental). Le mélange éthanol/hydroxyde d'ammonium (30:1) est utilisé comme milieu réactionnel. Les composites silice/NTCs obtenus après réaction sont ensuite calcinés à 650°C pendant 2h sous air. Lors de la calcination, les NTCs contenus dans les composites sont oxydés complètement et les nanotubes de silice sont obtenus.

III.2.2.2.2 Caractérisation

Les échantillons de NTCs-COOH, silice/NTCs et NTSs synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques comme l'ATG, la DRX, la MET, la spectroscopie Raman et l'IR).

Une analyse par spectroscopie infra-rouge (Figure 3.10) nous permet de caractériser les différentes fonctions présentes sur les échantillons de NTCs-brut, NTCs-COOH, silice/NTCs et NTSs.

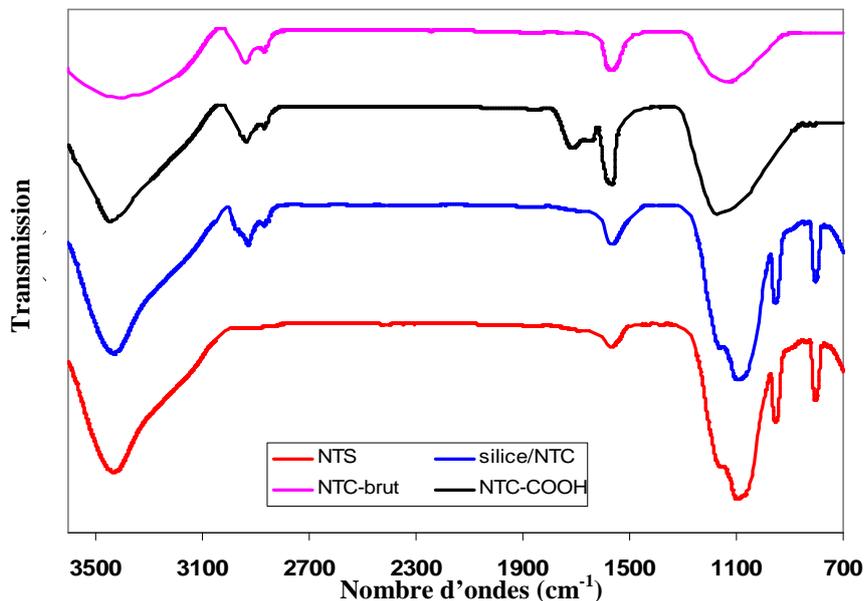


Figure 3.10 : Spectres d'absorption IR de différents échantillons :
NTCs-bruts, NTCs-COOH, silice/NTCs, NTSs.

Pour l'échantillon NTCs-bruts, la large bande vers 1580 cm^{-1} est attribuée aux doubles liaisons C=C du graphène et la bande vers 1155 cm^{-1} à des elongations C-O(H) présentes en

surface des NTC-bruts. Le pic intense à 3440 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation H-O de l'eau adsorbée.

Pour les NTCs-COOH, la bande intense à 1715 cm^{-1} est la signature des liaisons C=O caractéristiques des fonctions carboxyles ou carbonyles, tandis que la bande à 1385 cm^{-1} correspond à la déformation des liaisons O-H des fonctions alcools. La bande à 1565 cm^{-1} est attribuée aux doubles liaisons C=C et la bande d'élongation C-H à 2890 cm^{-1} associée aux défauts des NTCs. Ces résultats confirment la présence de groupes oxygénés de surface, principalement des groupes carbonyle, phénol et acide carboxylique. De fait, la quantité de fonction acide carboxylique sur les surfaces des NTCs-COOH ($0,26\text{ mmol/g}$) a également été déterminée par titration chimique (voir chapitre expérimental).

Dans le spectre des silice/NTCs, la bande forte centrée à 1080 cm^{-1} est due aux élongations asymétriques Si-O-Si, et deux pics à 948 et 800 cm^{-1} sont attribués aux élongations Si-OH et à la vibration d'élongation symétrique Si-O-Si, respectivement. En outre, une large bande centrée à 3400 cm^{-1} correspond à l'élongation O-H qui provient à la fois du silanol et de l'eau adsorbée. Ces résultats indiquent que la surface des NTCs est effectivement recouverte par une couche de silice.

Pour les NTSs, les vibrations d'élongation asymétriques et symétriques Si-O-Si sont clairement observées à 1085 et 805 cm^{-1} , respectivement, ainsi que la bande d'élongation Si-OH à 950 cm^{-1} . De plus, l'absence de la bande d'élongation C-H à 2900 cm^{-1} contribue à confirmer que les gabarits de NTCs ont été éliminés après la calcination à haute température et que les NTSs ont été fabriqués avec succès. Les pics à 3400 cm^{-1} et 1608 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'élongation H-O de l'eau adsorbée.

La Figure 3.11 présente les clichés MET de trois échantillons : NTCs-COOH, silice/NTCs et NTSs. Les images MET de silice/NTCs (Figure 3.11 b,c) montrent une structure contrastée composée d'une couche interne et d'une couche externe (correspondant aux parois des NTCs et aux revêtements de silice) qui peut être observée le long de la direction axiale des nanotubes. Cette observation a également montré que les couches de silice enrobant les NTCs-COOH sont relativement uniformes, présentant une épaisseur variant de 8 à 12 nm. Nous avons vérifié par ailleurs que le revêtement de silice est très résistant puisqu'il ne peut pas être détaché, même après un traitement prolongé aux ultrasons. Ceci pourrait s'expliquer par les différentes liaisons (chimiques ou physiques) formées lors de la polymérisation des TEOS en présence des NTCs-COOH. On peut s'attendre à deux types de

liaisons principales : les liaisons Si-O-C formées par la réaction entre les groupes $-COOH$ ou $-OH$ à la surface des NTCs et les silanols provenant de l'hydrolyse du TEOS (Schéma 3.1); une interaction de type liaison hydrogène entre le silanol et des groupes C=O sur la surface des NTC [42].

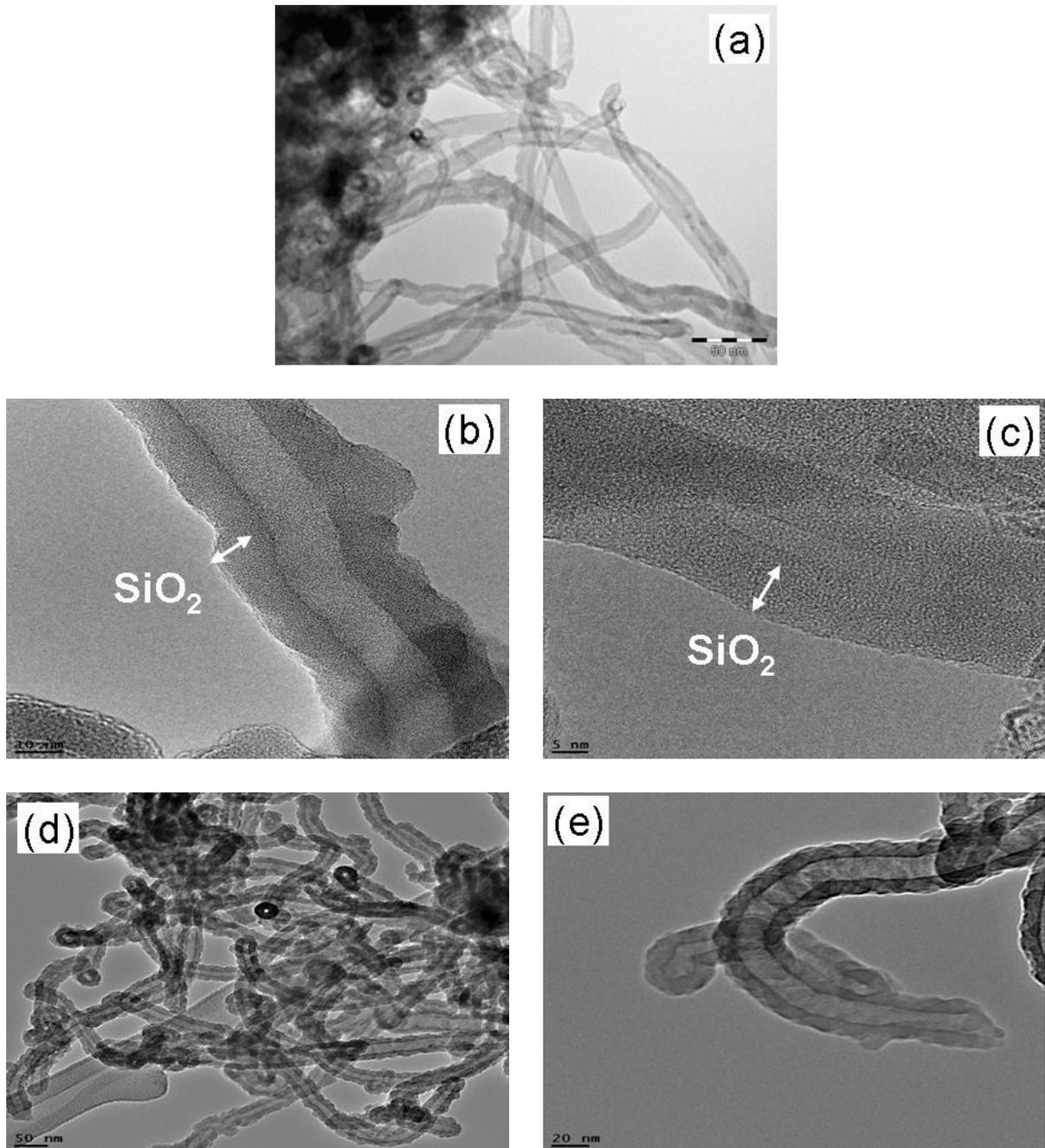


Figure 3.11 : Clichés MET de (a) NTCs-COOH, (b,c) silice/NTCs, (d,e) NTSs.

Après calcination des silice/NTCs à haute température sous air, les gabarits NTCs sont éliminés, laissant les nanotubes de silice [35,37]. Il est généralement admis que l' H_2O et

l'alcool résultant de l'hydrolyse et de la condensation du TEOS restent dans les pores du réseau de Si-O-Si [36]. Par conséquent, l'H₂O et l'alcool sont facilement éliminés à haute température en laissant des pores, qui fournissent les canaux pour l'entrée de O₂ et la libération de CO ou CO₂. De fait, les images de MET des NTSs (Figure 3.11 d,e) montrent une structure creuse, typique des nanotubes de silice, avec une paroi intérieure relativement lisse et des extrémités ouvertes. Les diamètres intérieurs et les épaisseurs des parois des NTSs se situent dans la gamme 9-15 nm et 10-12 nm, respectivement, ce qui est en accord avec les diamètres extérieurs des gabarits de NTCs. Les distributions de diamètres intérieurs et extérieurs des NTSs sont présentées dans la Figure 3.12.

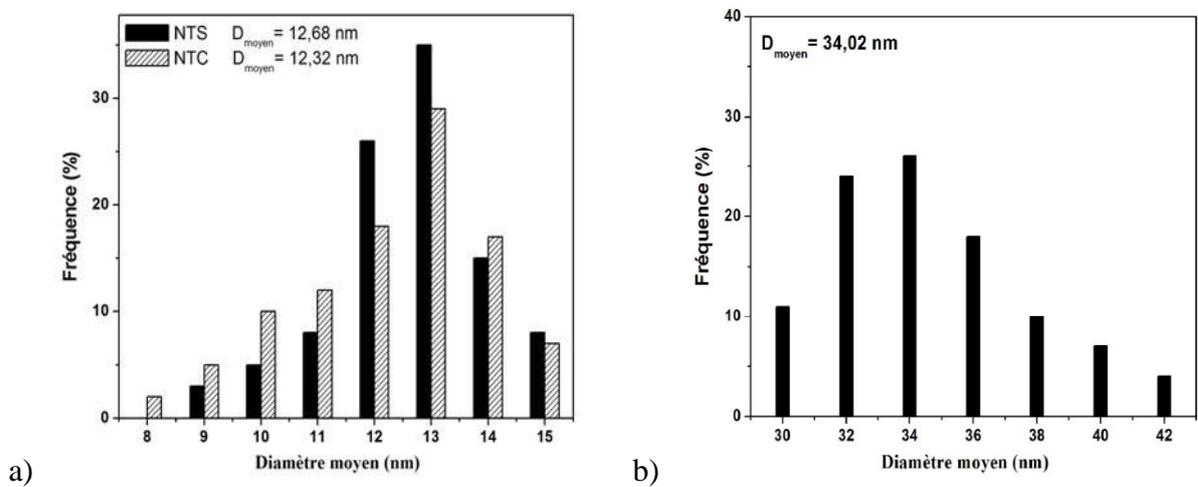


Figure 3.12 : Distribution des : a) diamètres intérieurs des NTSs et extérieurs des NTCs et b) diamètres extérieurs des NTSs.

L'analyse DRX des gabarits NTCs et des composite silice/NTCs hybrides synthétisés permet de caractériser et de comparer leurs structures (Figure 3.13). Pour les NTCs-COOH, les pics attribués au graphite (002) à $2\theta = 26,15^\circ$ et (004) à $2\theta = 53,97^\circ$ sont observés. Par contre, pour les silice/NTCs, les pics caractéristiques des NTCs ont disparu, ce qui est indicatif d'un dépôt homogène de silice amorphe. En effet, la silice amorphe a provoqué l'entrave des pics caractéristiques de NTCs due à l'interférence des rayons X [38]. Les résultats obtenus par l'analyse DRX sont en accord avec les clichés de MET où les couches de silice enrobées sur la surface des NTCs sont bien visibles (Figure 3.11 b, c). De plus, le pic attribué à la silice amorphe à $2\theta = 22,5^\circ$ est observé pour les deux échantillons de silice/NTCs et NTSs.

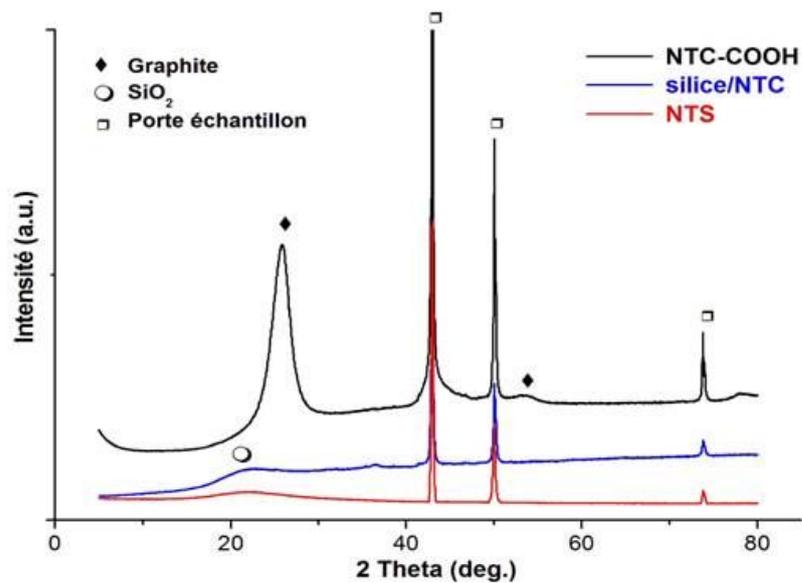


Figure 3.13 : DRX de NTCs-COOH, silice/NTCs et NTSs.

La comparaison des spectres Raman des NTCs-COOH et silice/NTCs prouve qu'il n'y a aucune modification significative du squelette carboné (Figure 3.14). De fait, sur les spectres, deux bandes caractéristiques de la structure du carbone sont observées. La bande D vers 1310 cm^{-1} est due au carbone désordonné, tandis que la bande G autour de 1591 cm^{-1} est due au carbone graphitisé. Les résultats obtenus montrent que les NTCs-COOH ont un faible degré de graphitisation, exprimé par la valeur de $I_D/I_G = 1,63$, et que leur structure dans les composites silice/NTCs n'a pas changé.

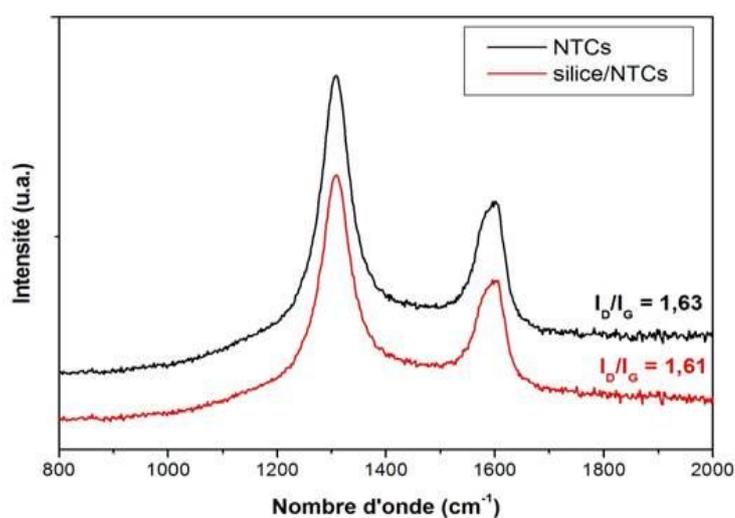


Figure 3.14: Spectres Raman de NTCs-COOH et silice/NTCs.

L'analyse thermogravimétrique ATG réalisée jusqu'à 1000°C (10°C/minute) sous air a été effectuée pour analyser quantitativement les NTCs-COOH, les composites de silice/NTCs et les SNTs. Les courbes de perte de masse sont présentées sur la Figure 3.15. Pour les NTCs-COOH, la première perte de masse dans la gamme de température 100-500°C est attribuée à la décomposition de certains des groupes oxygénés présents sur la surface des NTCs et ensuite, les NTCs sont décomposés à environ 600°C. Ces résultats montrent que les NTCs-COOH possèdent une pureté supérieure à 98%, le résidu de 1-2% massique est attribué aux résidus de catalyseur (Fe et Al). Pour les composites silice/NTCs, la perte de masse principale est obtenue du fait de la décomposition des NTCs dans les composites dans la gamme de température 400-650°C. La thermogramme d'ATG indique que la silice constitue environ 72% en poids de l'échantillon. Pour les SNTs, aucune perte de masse n'est observée dans la gamme de température étudiée, ce qui indique que la procédure d'oxydation a éliminé complètement le gabarit de NTCs.

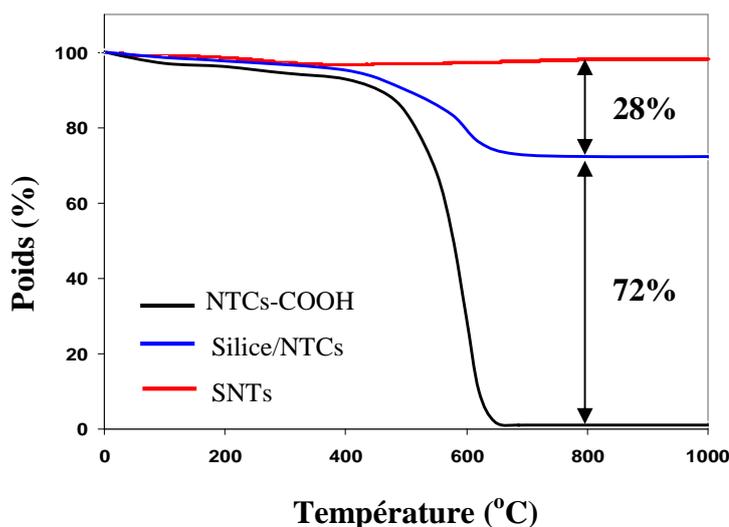


Figure 3.15 : Analyses thermo-gravimétriques des NTCs-COOH, silice/NTCs et SNTs.

La structure des NTCs et des NTSs a également été caractérisée par analyse BET. La surface spécifique et le volume poreux des NTCs-COOH et NTSs sont donnés dans le Tableau 3.1. Les résultats obtenus montrent que les NTSs synthétisés présentent une surface active de 129,3 m²/g. Ils sont mésoporeux avec un volume des pores de 0,589 cm³/g.

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
NTCs-COOH	271	0,897
NTSs	129,3	0,589

Tableau 3.1 : Analyse BET des NTCs-COOH et NTSs.

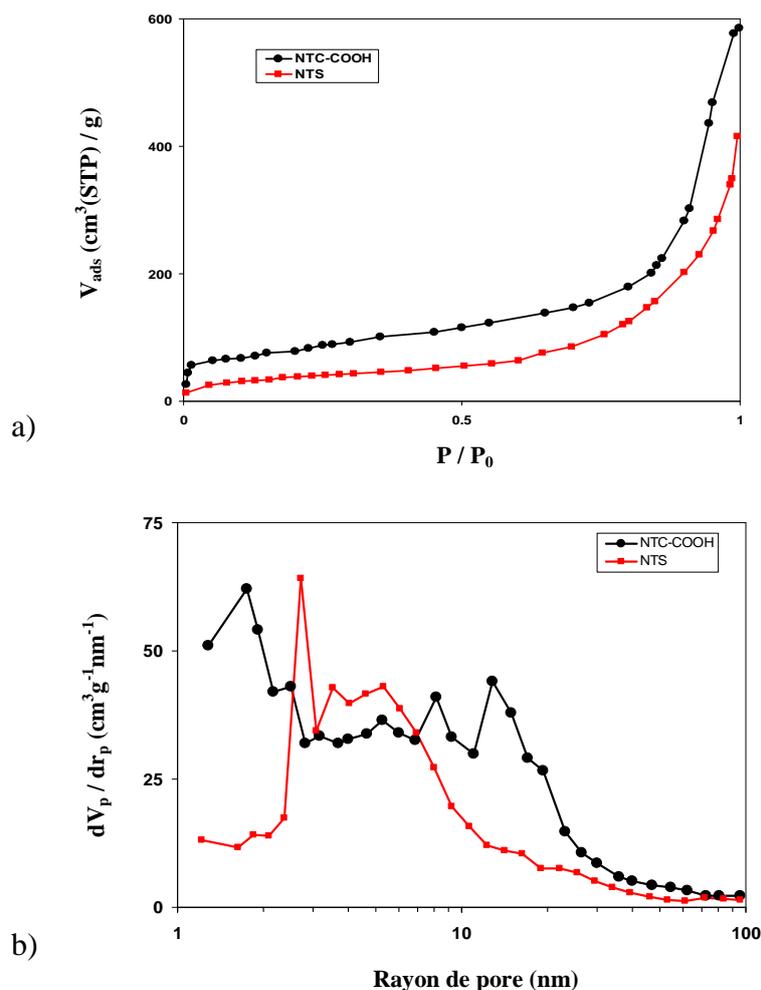


Figure 3.16: a) Isotherme d'adsorption de l'azote et b) distribution de taille de pores des NTC-COOH et NTSs.

La Figure 3.16 représente l'isotherme d'adsorption de l'azote et la distribution de taille de pores des NTCs-COOH et NTSs. Les isothermes d'adsorption des deux types de nanotubes étudiés sont de type IV (mésoporeux). Comme observé dans la Figure 3.16 b, il existe pour les NTCs deux types de pores attribués à des pores internes et des pores agrégés. Pour les NTSs, le pic à 3-7 nm a augmenté nettement, ce qui confirme l'effet gabarit des NTCs.

III.2.2.3 Synthèse de nanoparticules de ruthénium confinées dans des nanotubes de silice

III.2.2.3.1 Synthèse

Cette section est dédiée à la synthèse de nanoparticules de ruthénium confinées dans des nanotubes de silice. De façon similaire aux cas du remplissage des NTCs (chapitre II), il y a deux voies principales permettant de remplir des NTSs par des nanoparticules métalliques : le remplissage *in situ* (en même temps que) ou *ex situ* (après) la synthèse des NTSs. Les méthodologies de synthèse utilisées sont représentées sur le Schéma 3.2.

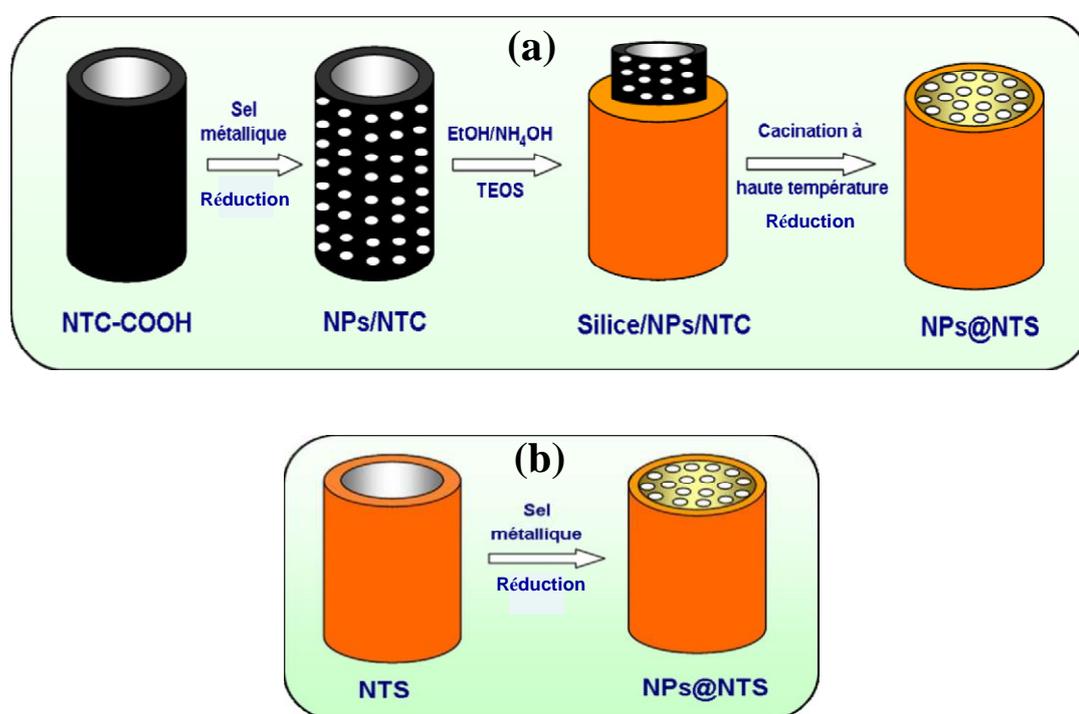


Schéma 3.2: Différentes voies pour la préparation des Ru@NTSs : (a) *in situ* et (b) *ex situ*.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes essentiellement focalisés sur l'utilisation de la voie de remplissage *in situ* qui permet d'effectuer le remplissage en même temps que la synthèse des NTSs (Schéma 3.2 a). L'approche consiste à synthétiser dans un premier temps les NTCs supportés de nanoparticules de ruthénium (désigné Ru/NTCs-COOH) par la méthode d'imprégnation par voie humide. Ensuite, les échantillons de Ru/NTCs-COOH obtenus (après réduction à 300°C pendant 2h dans un mélange d'Ar et d'H₂ (4 : 1)) sont utilisés comme gabarits pour préparer les composites de silice/Ru/NTCs. De fait, les silice/NTCs sont synthétisés par polymérisation sol-gel du TEOS en présence des

Ru/NTCs-COOH à température ambiante. Un mélange d'éthanol et d'hydroxyde d'ammonium (30 : 1) est utilisé comme milieu réactionnel (voir chapitre expérimental). Les composites de silice/Ru/NTCs obtenus après la réaction sont ensuite calcinés à 650°C pendant 2h sous air et enfin, si nécessaire, réduits à 300°C pendant 2h sous Ar/H₂. Lors de la calcination, les NTCs sont complètement décomposés et les Ru@NTS1 sont obtenus.

Dans un but de comparaison, nous avons également utilisé la voie de remplissage *ex situ* (Schéma 3.2 b) pour préparer un système désigné Ru@NTS2. Dans cette approche, les NTSs sont préalablement synthétisés par la méthode sol-gel (voir section III.2.2.2), puis utilisés ultérieurement comme support pour le remplissage des nanoparticules de Ru.

III.2.2.3.2 Caractérisation

III.2.2.3.2.1 Influence de l'approche préparatoire

Dans cette section, les deux approches de préparation des Ru@NTS présentées ci-dessus sont effectuées afin de comparer leur influence sur l'efficacité du confinement. Dans cette étude, le dodécarbonyle de triruthénium [Ru₃(CO)₁₂] est utilisé comme précurseur métallique, tandis que l'acétone est choisi comme solvant.

Après l'étape de préparation, les systèmes Ru₂@NTS1 et Ru₂@NTS2 ont été caractérisés par MET (Figure 3.17). L'observation au MET nous montre que pour les deux échantillons de Ru₂@NTS1 et Ru₂@NTS2, une efficacité du confinement très élevée est obtenue, la plupart des particules de Ru se trouvant dans les canaux des NTSs. Les Ru₂@NTS1 présentent un taux de confinement de 100%, tandis que 75% est obtenu dans le cas de Ru₂@NTS2, ce qui indique que l'approche *in situ* est plus efficace pour confiner des nanoparticules de Ru à l'intérieur des NTSs que celle *ex situ*. Les deux approches se différencient par la formation d'une couche de silice enrobée sur la surface des gabarits de NTCs préchargés ou non des particules de Ru. De fait, pour l'approche *in situ*, les particules de Ru sont déposées antérieurement sur la surface des NTCs et sont ainsi toujours laissés à l'interface entre la surface des NTCs et la couche de silice (Schéma 3.2 a). Par conséquent, après calcination des composites silice/Ru/NTCs, la totalité des particules de Ru se situent dans le canal des NTSs. Tandis que l'approche *ex situ* consiste à remplir les NTSs par capillarité. Bien que cette approche semble également efficace pour confiner des particules de Ru, un dépôt de particules de Ru sur la surface externe des NTSs est inévitable.

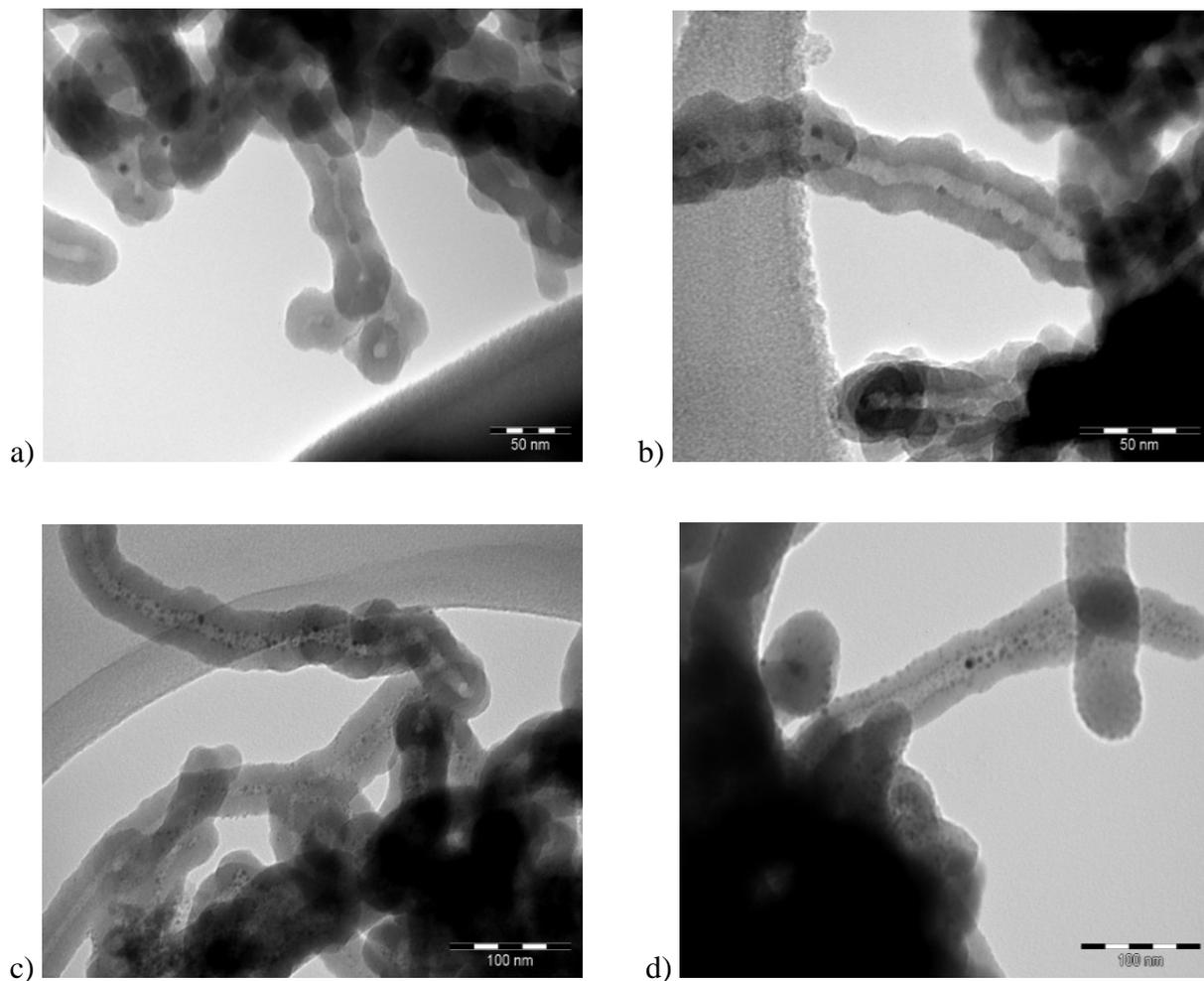


Figure 3.17 : Clichés de MET de (a,b) Ru2@NTS1 et (c,d) Ru2@NTS2.

	Diamètre interne des tubes (nm)	Diamètre externe des tubes (nm)	Taille de particules (nm)		
			Ru, MET	Ru, DRX	RuO ₂ , DRX
Ru2@NTS1	10-15	30-40	5-8	7	7
Ru2@NTS2	9-15	30-42	2-6	4	-

Tableau 3.2 : Analyse MET des Ru2@NTSs.

Par contre, en ce qui concerne la taille des particules de Ru (Tableau 3.2), les résultats de MET montrent que la taille moyenne des particules de Ru est de 2 à 6 nm dans le cas de

Ru2@NTS2 (4,3 nm pour le XRD). Tandis que dans le cas de Ru2@NTS1, la taille des particules est plus élevée, la plupart des particules présentant un diamètre dans la gamme de 5 à 8 nm (6,7 nm pour le XRD). Ceci pourrait s'expliquer par l'influence de l'étape d'oxydation à haute température des composites silice/Ru2/NTCs pour fabriquer les Ru2/NTS1. De fait, la Figure 3.20 (a,b) présente les clichés MET des Ru2/NTCs réduits à 300°C sous Ar/H₂ et des composites silice/Ru2/NTCs, ils présentent des particules de Ru de 2 à 6 nm de taille moyenne. Par contre, lors de la calcination sous air à 650°C, les NTCs contenus dans ces composites ont été complètement oxydés pour former les NTSs, et les particules de Ru, qui ont été supportées préalablement sur les NTCs, se sont légèrement agrégées dans les canaux des NTS1 (5-8 nm de taille moyenne). Ces résultats sont en accord avec ceux reportés dans la littérature pour des systèmes silice/Pt/NTCs et Pt@NTSs [41]. Dans cette étude, le composite silice/Pt/NTCs réduits à 350°C présente des particules de Pt de 1 à 5 nm de taille moyenne (Figure 3.18 a). Par contre, au cours du traitement thermique sous air à 800°C, les particules de Pt se sont fortement agrégées dans le canal des tubes de silice (5-10 nm de taille moyenne). Il semble même que certaines aient été encapsulées dans le canal central (Figure 3.18 b).

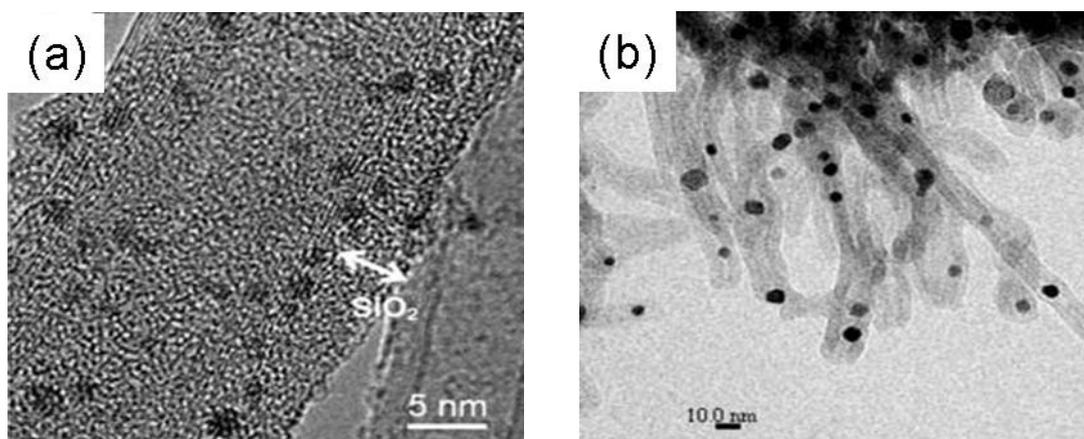


Figure 3.18 : Clichés de MET de (a) silice/Pt/NTCs et (b) Pt@NTSs [41].

L'agrégation des particules de Ru dans les canaux des NTSs peut être caractérisée par l'analyse DRX. La Figure 3.19 représente les diffractogrammes des deux échantillons Ru2@NTS1 et Ru2@NTS2. Sur les diffractogrammes, les pics caractéristiques attribués à SiO₂ à $2\theta = 22,5^\circ$, au Ru métallique à $2\theta = 38,4^\circ, 42,1^\circ, 44,1^\circ, 58,4^\circ, 69,4^\circ$ et à RuO₂ à $2\theta = 28,2^\circ, 35,3^\circ, 40,7^\circ, 54,5^\circ, 59,6^\circ, 65,8^\circ, 67,1^\circ, 74,3^\circ$ sont observés. Le Ru2@NTS1 présente à la fois les pics caractéristiques du Ru métallique et de RuO₂, ce qui signifie que le Ru métallique présent dans les composites silice/Ru2/NTCs a été oxydé partiellement en RuO₂ lors de

l'oxydation à haute température sous air pour fabriquer les Ru2@NTS1. Alors que dans le cas des Ru2@NTS2, seulement les pics attribués au Ru métallique sont observés. Ces résultats confirment qu'une étape de réduction supplémentaire de l'échantillon Ru2@NTS1 sous Ar/H₂ est nécessaire pour obtenir des particules de Ru métalliques.

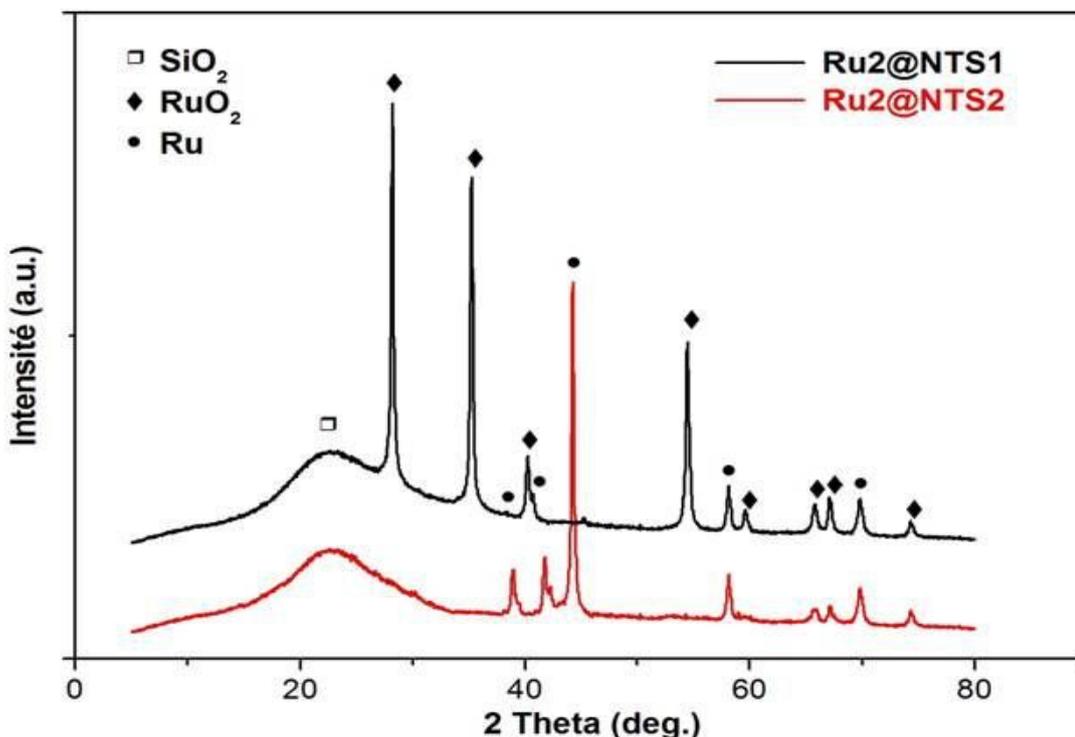


Figure 3.19 : DRX de Ru2@NTS1 et Ru2@NTS2.

III.2.2.3.2 Influence du précurseur de ruthénium

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode de remplissage *in situ* pour préparer différents systèmes de Ru@NTSs. Trois précurseurs de Ru ont été utilisés afin d'étudier leur influence sur l'efficacité du confinement. Le dodécarbonyle de triruthénium [Ru₃(CO)₁₂], le chlorure de ruthénium(III) RuCl₃, et le (1,5-cyclooctadiène)(1,3,5-cyclooctatriène) de ruthénium [Ru(cod)(cot)] ont été supportés sur les NTCs. Dans les expériences, nous avons utilisé trois solvants pour la préparation des différents systèmes : l'acétone pour [Ru₃(CO)₁₂], l'isopropanol pour RuCl₃ et l'heptane pour [Ru(cod)(cot)], ils seront désignés par Ru2, Ru3 et Ru4, respectivement. Les systèmes de Ru_x/NTCs obtenus sont ensuite utilisés comme gabarits pour synthétiser les composites silice/Ru_x/NTCs et les Ru_x@NTS1 subséquents.

Les Figures 3.20 et 3.21 représentent les clichés de MET, ainsi que la distribution de taille moyenne des particules de Ru supportées sur les différents systèmes de $Ru_x/NTCs$ et de composites de silice/ $Ru_x/NTCs$.

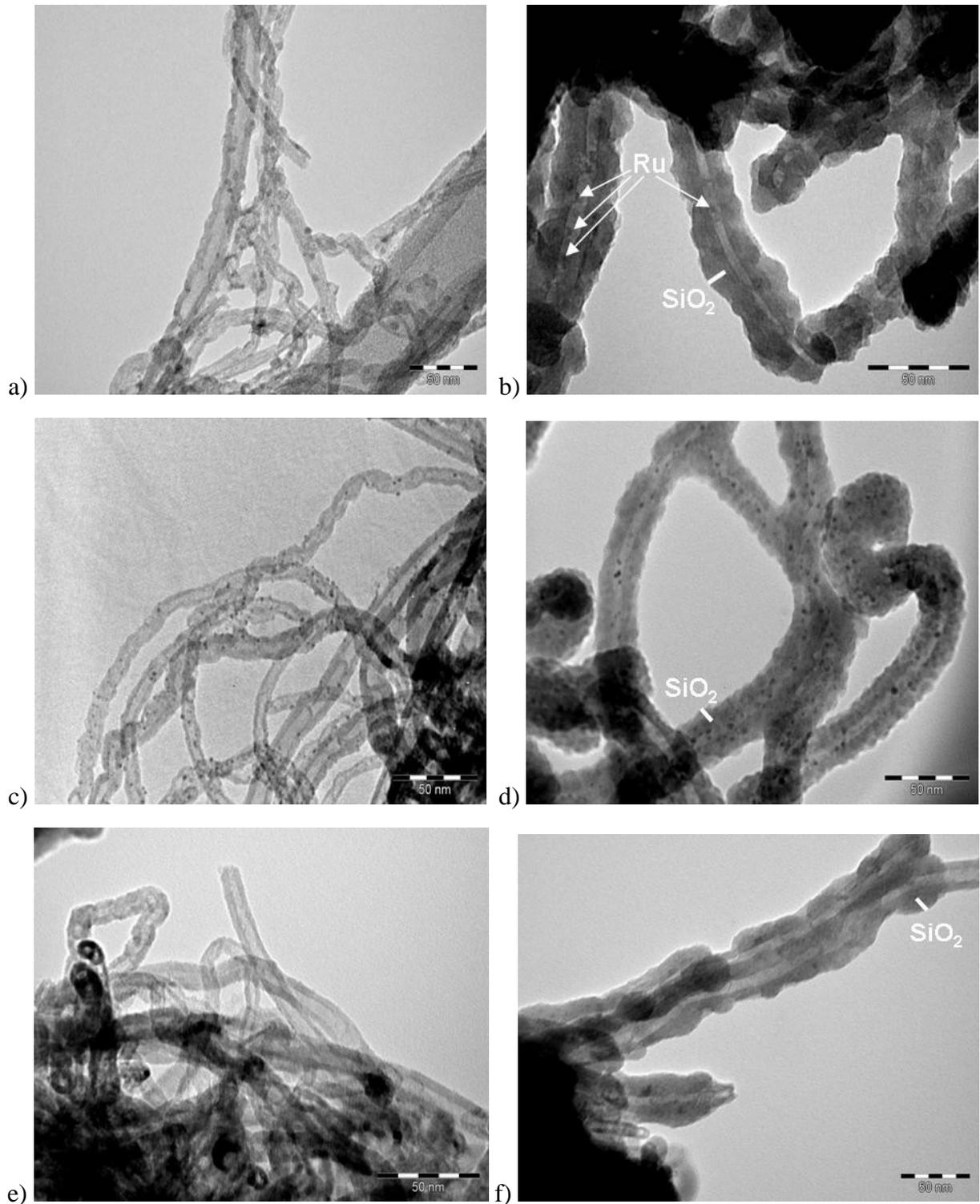


Figure 3.20 : Clichés de MET de a) $Ru_2/NTCs$, b) silice/ $Ru_2/NTCs$, c) $Ru_3/NTCs$, d) silice/ $Ru_3/NTCs$, e) $Ru_4/NTCs$, f) silice/ $Ru_4/NTCs$.

Pour les systèmes $Ru_x/NTCs$, l'observation au MET (Figure 3.20 a, c, e) nous montre que la distribution de taille des nanoparticules de Ru est différente suivant le précurseur. Elle varie de 2 à 6 nm dans le cas du ruthénium carbonyle ($3,82 \pm 0,90$ nm de diamètre moyen), de 1 à 3 nm dans le cas du chlorure de ruthénium ($1,45 \pm 0,60$ nm de diamètre moyen) et < 1 nm dans le cas du (1,5-cyclooctadiène)(1,3,5-cyclooctatrène) de ruthénium (Figure 3.21). L'histogramme de distribution en taille des particules de Ru dans le cas du précurseur $[Ru(cod)(cot)]$ n'est pas présenté car le diamètre des particules est trop petit pour une mesure précise.

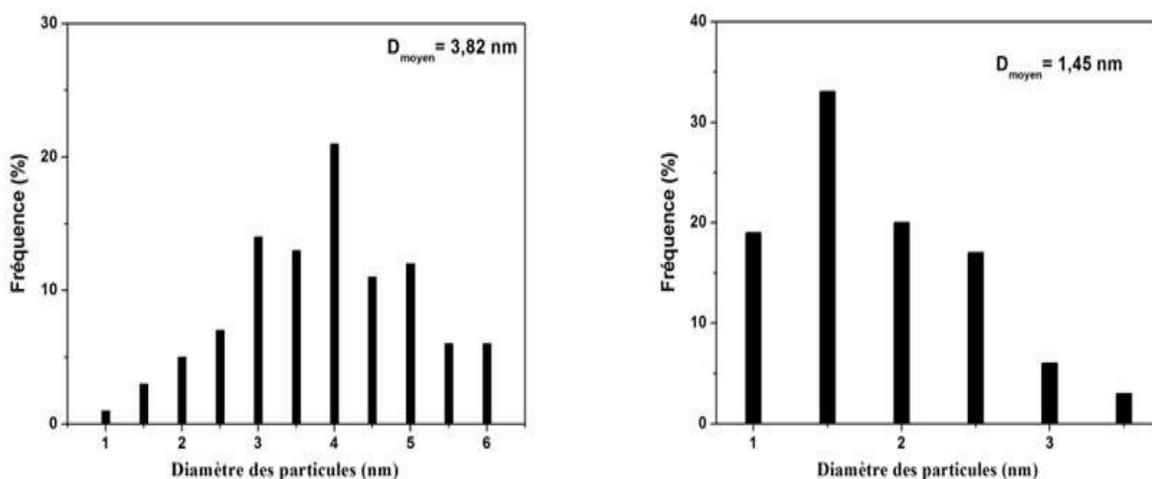


Figure 3.21 : Distribution de taille des particules de ruthénium supportées : a) $Ru_2/NTCs$ et b) $Ru_3/NTCs$.

Pour les composites silice/ $Ru_x/NTCs$, les images de MET (Figure 3.20 b, d, f) montrent une structure contrastée composée d'une couche interne et d'une couche externe correspondant aux parois des NTCs et aux revêtements de silice. Cette observation a également indiqué la présence d'une couche de silice recouvrant les $Ru_x/NTCs$. De plus, la taille des particules de Ru dans les composites de silice/ $Ru_x/NTCs$ synthétisés n'a pas changé par rapport à celle dans les systèmes $Ru_x/NTCs$ correspondants. L'utilisation du précurseur $[Ru_3(CO)_{12}]$ conduit à une couverture uniforme des $Ru_2/NTCs$ par des couches de silice de 10-12 nm d'épaisseur (Figure 3.20 b). Un résultat analogue est obtenu dans le cas du précurseur $RuCl_3$, mais l'épaisseur des couches de silice est plus mince (6-9 nm) (Figure 3.20 d). Par contre, bien que les $Ru_4/NTCs$ soient également enrobés de couches de silice de 6-9 nm d'épaisseur, la couverture n'est pas uniforme et la présence de surfaces exposées des nanotubes de carbone ont été fréquemment observées (Figure 3.20 f). Ceci pourrait

s'expliquer par la présence des particules de Ru sur la surface de NTCs-COOH qui aurait influencé le couplage entre la coquille de silice et le noyau de NTCs-COOH. De fait, la concurrence entre les liaisons C-O-Ru et C-O-Si influe sur l'efficacité de la formation d'une couche de silice sur les gabarits Ru_x /NTCs. Les Ru_3 /NTCs et Ru_4 /NTCs présentent une bonne dispersion du ruthénium en petites particules le long des tubes (1-3 nm et < 1nm, respectivement), ce qui entraîne une gêne pour la formation des liaisons C-O-Si sur la surface de NTCs et par conséquent, les couches de silice formées sont plus minces par rapport à celles obtenues dans le cas de silice/ Ru_2 /NTCs (2-6 nm de taille des particules).

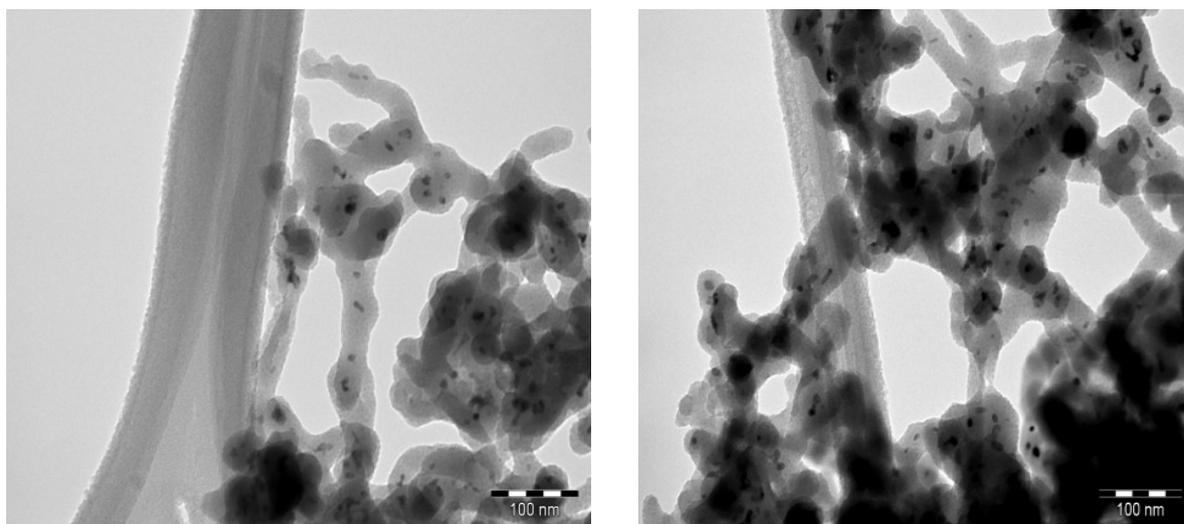
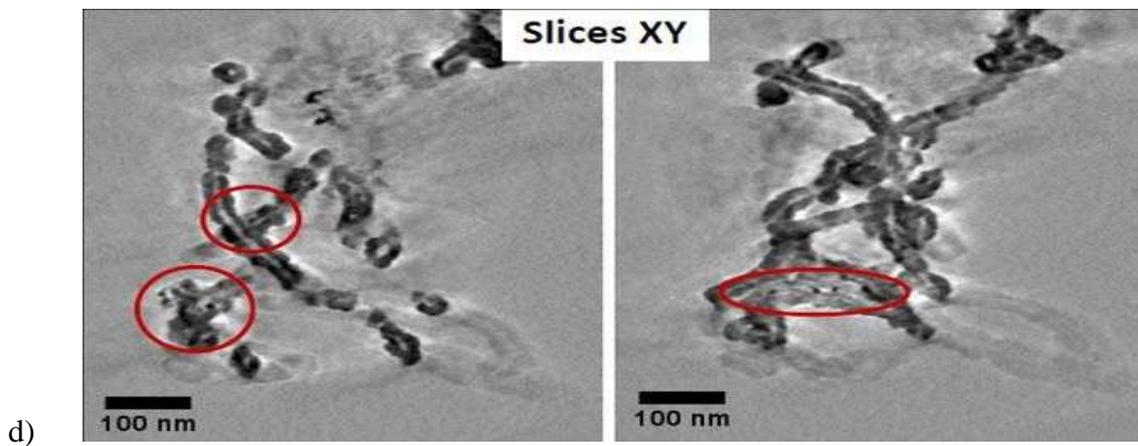
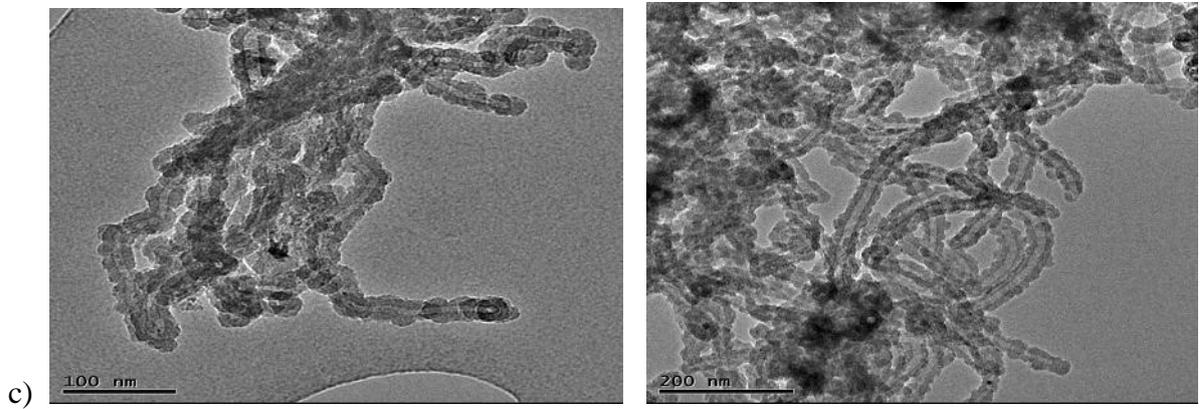
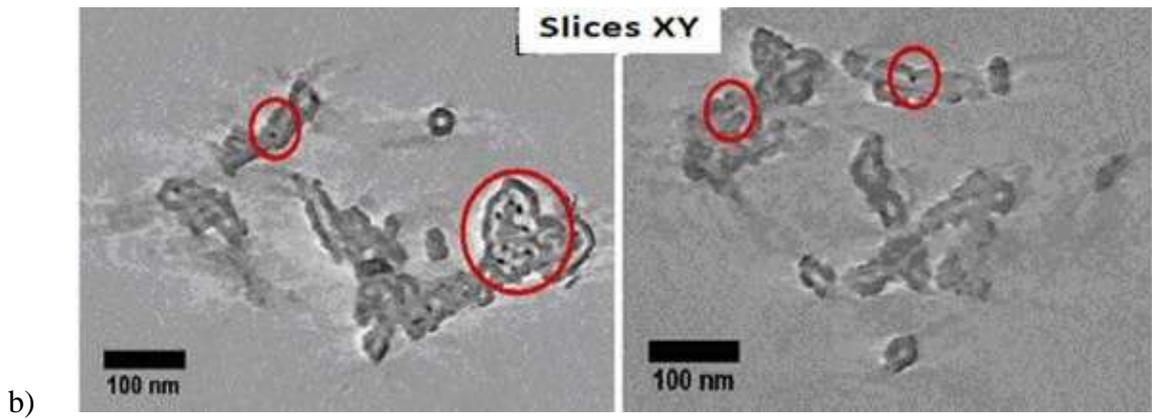
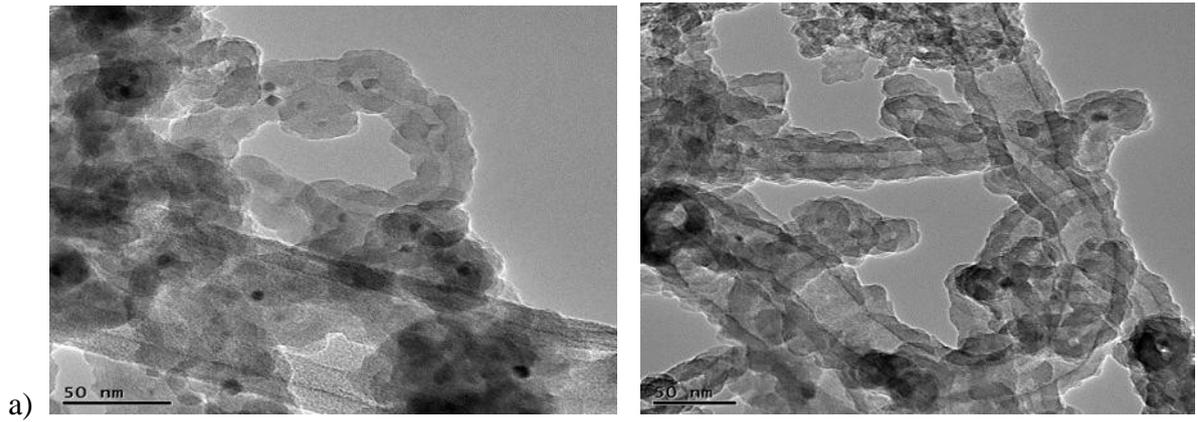


Figure 3.22 : Clichés MET de Ru_2 @NTS1.

Après calcination des silice/ Ru_x /NTCs à 650°C sous air, les systèmes Ru_x @NTS1 obtenus ont également été caractérisés par MET afin d'évaluer l'efficacité du confinement. Ces observations au MET ont révélé un autre effet de la dispersion de Ru. Comme la dispersion de Ru a augmenté à l'intérieur de Ru_x @NTS1, l'observation au MET sous le faisceau d'électrons était presque impossible puisque la plupart des échantillons Ru_2 @NTS1, et particulièrement les Ru_3 @NTS1 et Ru_4 @NTS1, ont été endommagés sous irradiation. De fait, les clichés MET (Figure 3.22) montrent que la présence de nombreuses nanoparticules de Ru dans les Ru_2 @NTS1 a provoqué l'effondrement immédiat de la structure des NTS1 sous irradiation; produisant des nanoparticules de Ru encapsulées à l'intérieur de nanofils de SiO_2 . Par conséquent, afin d'évaluer l'efficacité du confinement, nous avons réalisé les observations au 2D et 3D cryo-MET (-100°C) (Figure 3.23). Pour la tomographie, la plage angulaire pour l'acquisition de séries de tilt est $\pm 60^\circ$.



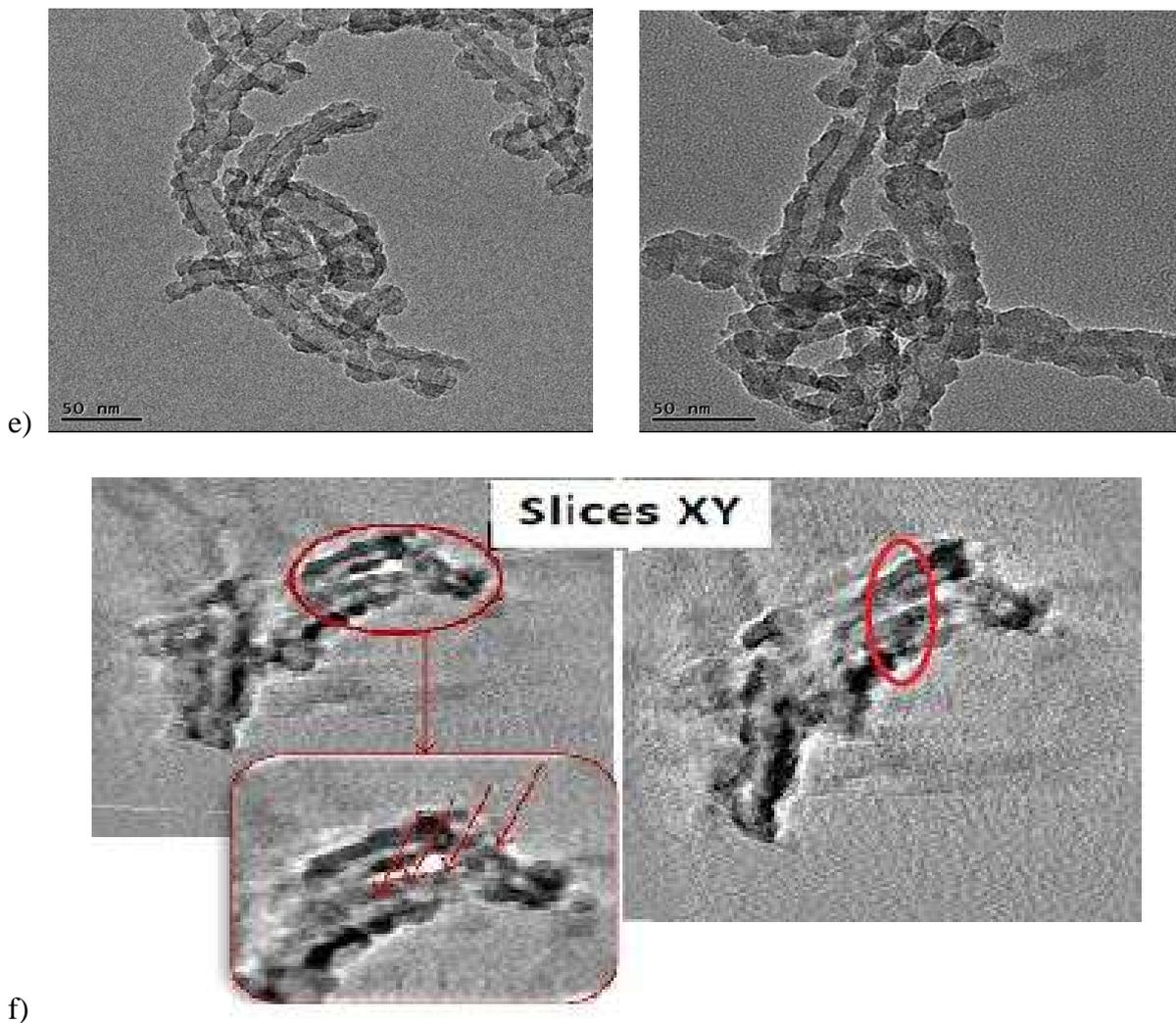


Figure 3.23 : Clichés de 2D et 3D cryo-MET (-100°C) de : a,b) $\text{Ru}_2@NTS1$, c,d) $\text{Ru}_3@NTS1$ et e,f) $\text{Ru}_4@NTS1$.

Les images de MET des $\text{Ru}_x@NTS1$ (Figure 3.23) présentent une structure tubulaire typique des nanotubes de silice avec une paroi intérieure relativement lisse, des extrémités ouvertes et de plus, aucune frange de type graphitique ne sont observées dans les NTS1. De plus, 100% des particules de Ru présentes sont localisées dans les canaux des NTS1 pour Ru_2 et Ru_3 , ce qui indique que la méthode de remplissage *in situ* est très efficace pour confiner les particules de Ru à l'intérieur de NTSs. Pour le $\text{Ru}_4@NTS1$ (Figure 3.23 e, f), quelques particules ($< 5\%$) de petits diamètres ont également été observées sur les parois extérieures des NTS1. La présence de nanoparticules de Ru sur la surface externe des NTS1 pourrait être due à la diffusion/migration des très petits clusters Ru/ RuO_2 à travers les pores de la silice, lors de l'étape de calcination.

Le Tableau 3.3 représente les diamètres internes et externes des tubes, ainsi que la taille des particules de Ru des différents systèmes Ru_x@NTS1.

	Diamètre interne des tubes (nm)	Diamètre externe des tubes (nm)	Taille de particules (nm)		
			Ru, MET	Ru, DRX	RuO ₂ , DRX
Ru2@NTS1	10-15	30-40	5-8	7	7
Ru3@NTS1	10-15	26-38	5-8	6	6
Ru4@NTS1	10-15	26-38	1,5-5	2	2

Tableau 3.3 : Analyse MET des Ru_x@NTS1.

Les résultats obtenus dans le Tableau 3.3 montrent que les NTSs synthétisés présentent un diamètre intérieur de 10-15 nm et un diamètre extérieur de 26-40 nm, ce qui est en accord avec le diamètre extérieur des gabarits de NTCs et avec les épaisseurs des couches de silice enrobées sur la surface des NTCs correspondants, respectivement.

En ce qui concerne la taille des particules de Ru, les trois systèmes Ru_x@NTS1 montrent des différences nettes: la plupart des particules sont dans la gamme 5-8 nm dans le cas de Ru2@NTS1 (6,7 nm pour le XRD) et Ru3@NTS1 (5,6 nm pour le XRD) et 1,5-2,5 nm (quelques particules de 4-5 nm) dans le cas de Ru4@NTS1 (1,9 nm pour le XRD). La dispersion des particules de Ru est augmentée suivant l'ordre de Ru2@NTS1 ~ Ru3@NTS1 < Ru4@NTS1.

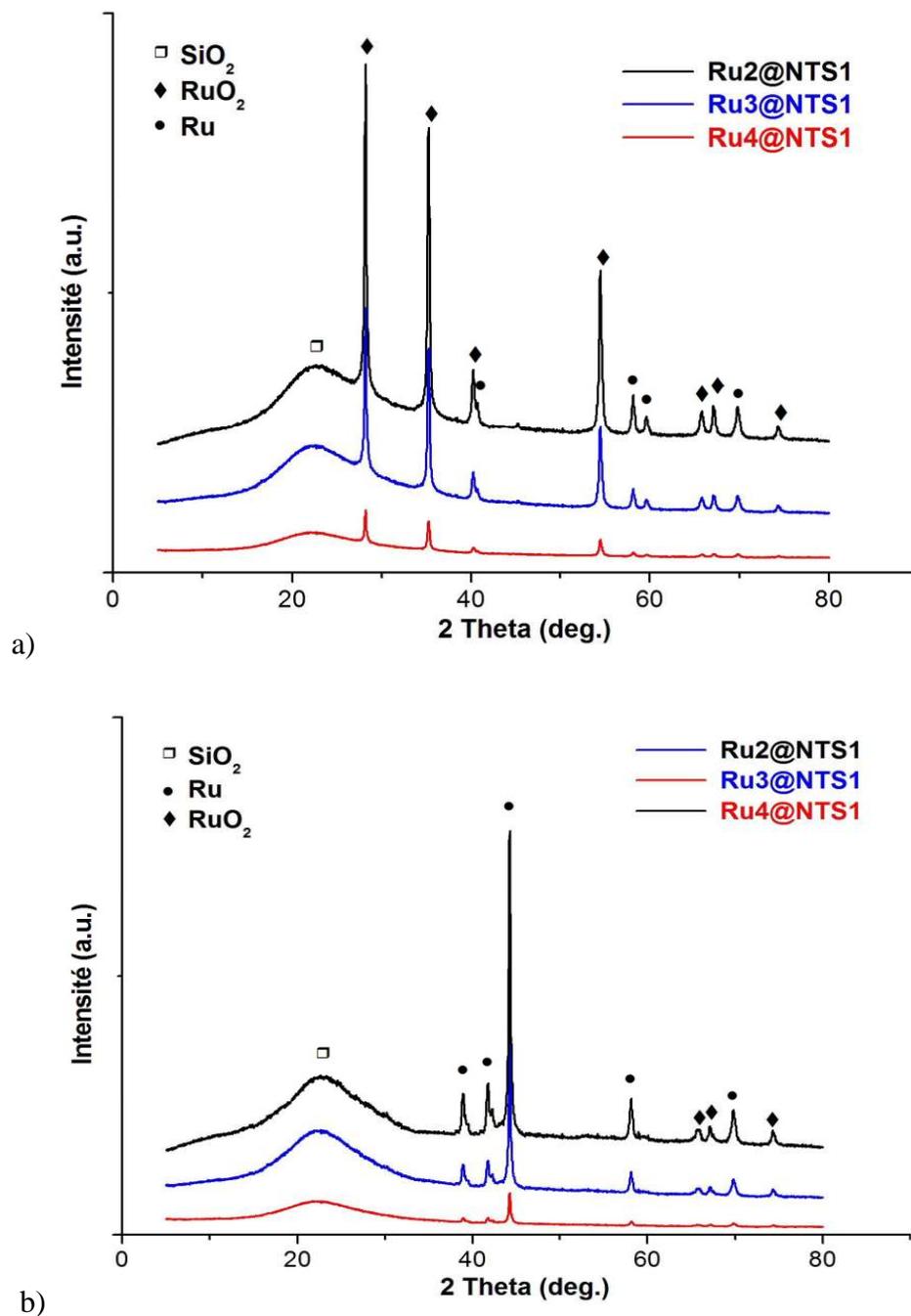


Figure 3.24 : DRX des différents systèmes $Ru_x@NTS1$: (a) avant et (b) après réduction dans un mélange d' H_2/Ar à $300^\circ C$.

Les systèmes $Ru_x@NTS1$ synthétisés ont été analysés par DRX. La Figure 3.24 représente les diffractogrammes des trois systèmes $Ru_x@NTS1$ avant et après réduction à $300^\circ C$. Sur les diffractogrammes, les pics caractéristiques attribués à SiO_2 à $2\theta = 22,5^\circ$, au Ru métallique à $2\theta = 38,4^\circ, 42,1^\circ, 44,1^\circ, 58,4^\circ, 69,4^\circ$ et à RuO_2 à $2\theta = 28,2^\circ, 35,3^\circ, 40,7^\circ, 54,5^\circ, 59,6^\circ, 65,8^\circ, 67,1^\circ, 74,3^\circ$ sont observés. Pour les systèmes $Ru_x@NTS1$ n'ayant pas subi de

réduction supplémentaire, ils présentent à la fois les pics caractéristiques du Ru métallique et de RuO₂. Tandis que pour les systèmes Ru_x@NTS1 réduits, presque seulement les pics attribués au Ru métallique sont observés. De plus, l'intensité des pics attribués au Ru et à RuO₂ est plus grande dans le cas des précurseurs [Ru₃(CO)₁₂] et RuCl₃. Par contre, des pics de faible intensité sont observés dans le cas de [Ru(cod)(cot)], ce qui est en accord avec les clichés de MET, où les particules de ruthénium sont plus petites et moins visibles (Figure 3.20 e,f et 3.23 e,f). La taille des particules cristallines de Ru et de RuO₂ calculée par DRX est présentée dans le Tableau 3.3. Les résultats obtenus montrent que la taille des particules de Ru est légèrement inférieure que celle de RuO₂ et que l'ordre de taille des particules de Ru et RuO₂ est Ru₂@NTS1 > Ru₃@NTS1 > Ru₄@NTS1.

A partir des résultats obtenus pour les deux approches de préparation et les trois précurseurs de ruthénium ci-dessus, on peut conclure que la méthode de remplissage *in situ* est plus efficace que celle *ex situ* pour confiner les particules de Ru à l'intérieur de NTSs (> 95% et 75% de taux de confinement, respectivement). De plus, l'efficacité de synthèse de Ru_x@NTS1 a été changée en fonction de la nature du précurseur de Ru utilisé. De fait, l'épaisseur des parois des NTSs formés diminue suivant l'ordre : Ru₂@NTS1 > Ru₃@NTS1 > Ru₄@NTS1, ce qui correspond à une diminution de la taille des particules de Ru (Ru₂ > Ru₃ > Ru₄) et également à une augmentation de la dispersion (Ru₂ < Ru₃ < Ru₄).

III.3 PREPARATION DE NANOTUBES HYBRIDES A BASE DE LIQUIDES IONIQUES CONFINES (LIs@NTC)

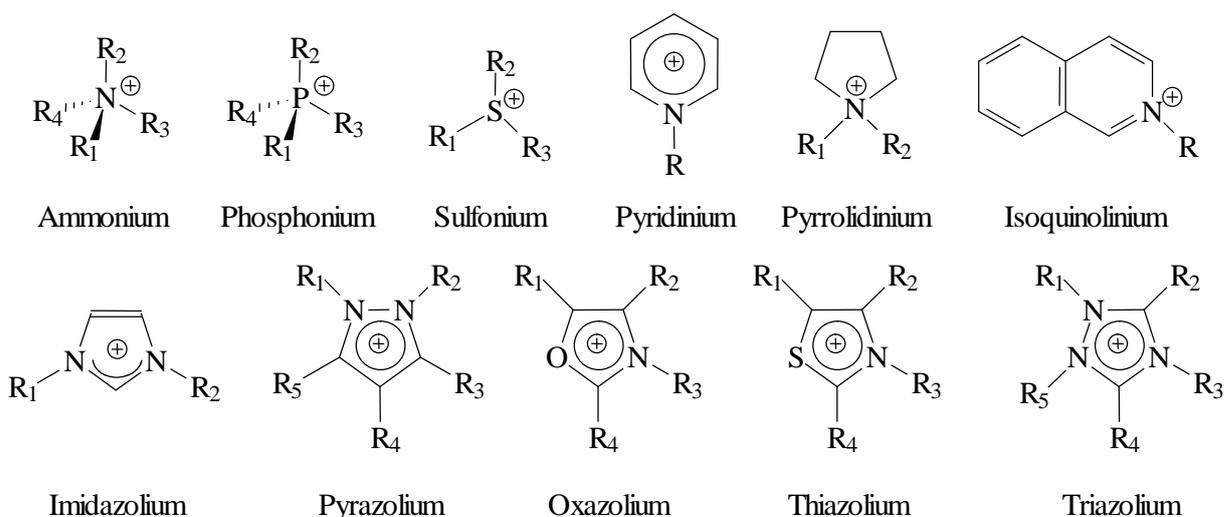
III.3.1 Revue bibliographique sur les systèmes catalytiques de LIs-NTC

La recherche de procédés catalytiques de haute performance est toujours l'une des principales tâches de la chimie synthétique industrielle. Les catalyseurs hétérogènes sont préférés aux catalyseurs homogènes, du fait que la récupération du catalyseur et l'extraction du produit sont relativement plus faciles. Cependant, à cause des contraintes de transfert de masse et de chaleur, ils présentent une activité catalytique ainsi qu'une chimio- et stéréosélectivité souvent plus basses par rapport à celles des catalyseurs homogènes. Par conséquent, plusieurs études ont été réalisées afin de synthétiser des systèmes catalytiques comportant à la fois les avantages du catalyseur homogène et du catalyseur hétérogène.

En catalyse homogène, les liquides ioniques (LIs) sont des solvants très utilisés. Ils sont connus en tant que sels possédant une température de fusion inférieure à 100 °C et souvent

même inférieure à la température ambiante. A cette température, ils sont des électrolytes (composés uniquement d'ions) liquides présentant une auto-organisation prononcée (exprimée par une haute conductivité ionique), ainsi qu'une bonne stabilité thermique et chimique [43,44]. Quant à leur structure, les LIs sont considérés comme des super structures polymériques, formées par association de liaisons hydrogène entre les cations et les anions [45]. La Figure 3.25 présente les formules chimiques des cations et anions les plus utilisés.

Cations utilisés pour synthétiser des LIs



Anions utilisés pour synthétiser des LIs

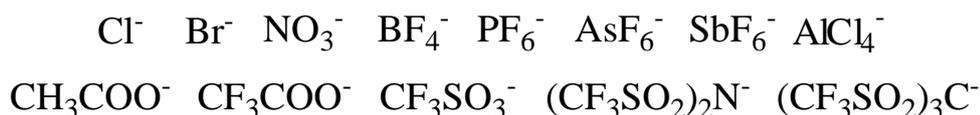


Figure 3.25 : Formules chimiques des cations et anions les plus utilisés pour synthétiser des LIs.

Grâce à des propriétés physico-chimiques remarquables, les LIs sont considérés comme des bons solvants pour les synthèses organique ou inorganique, et particulièrement, pour des applications en catalyse [46,47]. De fait, les LIs présentent plusieurs avantages : (i) une pression de vapeur nulle aux conditions ambiantes et donc, une non-volatilité permettant d'éviter les problèmes de sécurité et de pollution liés à l'évaporation du solvant ; (ii) la vitesse des réactions, la sélectivité et le rendement sont souvent meilleurs dans les liquides ioniques ; (iii) de très bonnes propriétés de dissolution pour la plupart des composés organiques et inorganiques et une faible miscibilité avec plusieurs autres solvants organiques permettent de

les utiliser en catalyse bi-phasique pour immobiliser le catalyseur (généralement, des précurseurs organométalliques). De fait, ces systèmes catalytiques bi-phasiques présentent à la fois les avantages du catalyseur homogène (une meilleure efficacité sous des conditions de réaction plus douces) et du catalyseur hétérogène (les produits organiques de la réaction peuvent facilement être séparés des liquides ioniques dans lesquels sont présents les catalyseurs. Enfin, ces catalyseurs peuvent être séparés, récupérés et réutilisés) [48,49].

Par contre, les LIs présentent également différents inconvénients lorsqu'ils sont appliqués en catalyse en tant que milieu réactionnel, tels que : i) une viscosité relativement élevée, ii) le procédé de séparation et de recyclage du catalyseur nécessite l'utilisation d'un solvant organique, et iii) un prix élevé par rapport aux solvants classiques. Pour surmonter ces limites, plusieurs études ont été réalisées dans le but de supporter les liquides ioniques sur différents types de supports solides, généralement sur des oxydes inorganiques mésoporeux comme la silice ou sur des matériaux carbonés nanostructurés comme le graphène et les nanotubes de carbone, ce qui peut permettre à la fois de réduire de façon significative les quantités de LIs utilisées et de récupérer facilement le catalyseur immobilisé dans la phase liquide ionique. La possibilité d'immobiliser de faibles quantités de liquide ionique sur un support solide ouvre de nombreuses perspectives en catalyse, car le système catalytique LIs-support présente les avantages de la catalyse homogène et hétérogène.

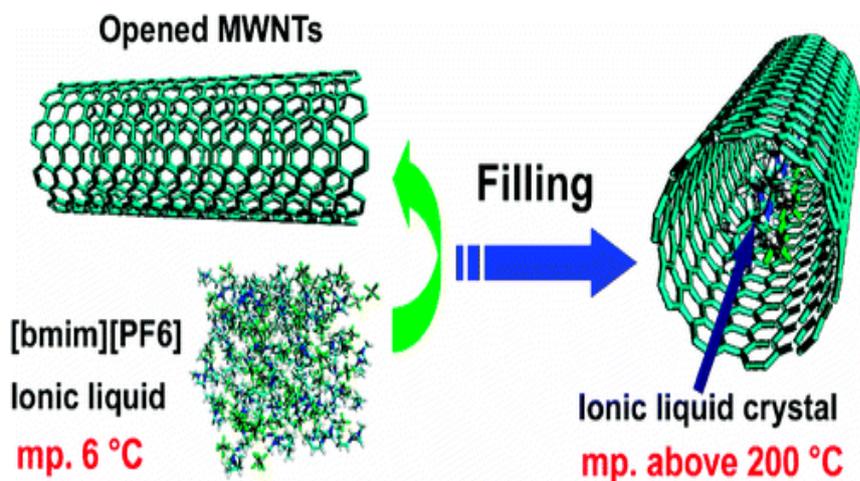


Figure 3.26 : Transition structurelle de LIs [bmim][PF₆] à l'intérieur de NTCs [50].

Particulièrement, pour les systèmes NTCs hybrides à base de LIs, quelques études sur le confinement de LIs à l'intérieur de NTCs ont été rapportées [50-56]. Ces études ont montré que le LI confiné à l'intérieur de NTCs (LIs@NTCs) présente des propriétés physiques très

différentes par rapport à celles observées dans les systèmes non confinés. Par exemple, le point de fusion et la température de décomposition de plusieurs LIs augmentent de plus de 200°C lorsque ce LI est confiné à l'intérieur de MWNTCs de petit diamètre (1-10 nm de diamètre interne), ce qui correspond à une transition de phase des LIs de l'état liquide à un cristal à haute température de fusion (Figure 3.26) [50,51].

Les résultats expérimentaux [56] suggèrent que les cations organiques interagissent fortement avec la surface graphitique des NTCs, influençant la structure du LI à l'interface LIs-NTCs. De plus, la structure et les propriétés dynamiques des LIs confinés sont également affectées fortement par le diamètre interne et la taille des pores des supports NTCs [52]. De fait, la structure des LIs résulte d'un équilibre entre les forces électrostatiques de longue portée et des facteurs géométriques. Diverses études ont été réalisées pour élucider le rôle des interactions faibles, telles que la liaison hydrogène, l'interaction π - π , les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques sur la structure des LIs [45]. Les NTCs offrent des canaux minces dans une gamme de diamètre restreint, et les forces de Van der Waals internes régleront la croissance et le comportement des cristaux encapsulés d'une manière précise [57]. Il a été proposé que le confinement dans les MWNTCs modifie certains facteurs géométriques du LI encapsulé, conduisant à l'amélioration des interactions faibles et à une haute stabilité des cristaux formés [50,58,59].

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse de systèmes catalytiques à base de LIs (en présence ou non de complexes métalliques immobilisés) confinés à l'intérieur de MWNTCs fonctionnalisés, en vue d'explorer les propriétés combinées des systèmes catalytiques de NTCs hybrides.

III.3.2 Résultats et discussion

III.3.2.1 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone utilisés dans cette étude sont des Pyrograph III (Applied Science, US), ils présentent des longueurs de 10-100 μm , des diamètres internes et externes moyens de 40 nm et de 80 nm, respectivement. Les NTCs-bruts présentent une surface BET de 38 m^2/g et un volume mésoporeux de 0,15 cm^3/g . La Figure 3.27 présente des clichés de MET des NTCs-bruts.

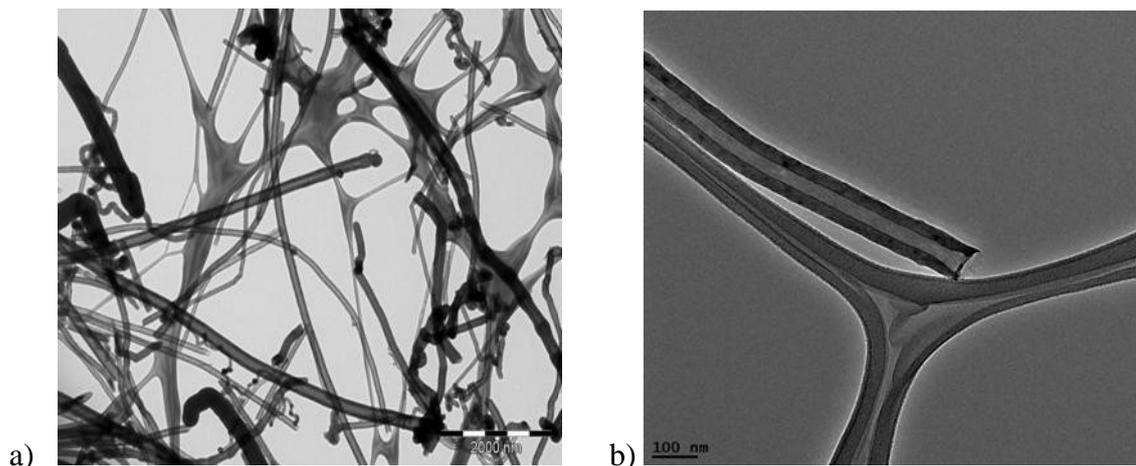


Figure 3.27 : Clichés de MET des NTCs bruts.

III.3.2.1.1 Synthèse

Le schéma 3.3 représente la procédure de fonctionnalisation des NTCs, elle comporte trois étapes :

Les MWNTCs "bruts" sont initialement purifiés par un traitement dans un mélange d'acide sulfurique et d'eau (1 : 1) à 140°C afin d'éliminer le reste de carbone amorphe et les résidus du catalyseur. L'échantillon obtenu après cette étape de purification est nommé NTC4.

Dans la deuxième étape, pour faciliter l'introduction de la phase liquide ionique dans la cavité des NTCs, les NTC4 ont été oxydés par l'acide nitrique à 140°C pendant 3h pour produire des NTCs possédant des groupes fonctionnels oxygénés (principalement des groupes acides carboxyliques) sur leur surface (nommés NTC5).

La dernière étape consiste à greffer des fonctions amines à longues chaînes alkyles sur la surface des nanotubes. D'abord, les NTC5 ont été chauffés à reflux dans une solution de chlorure de thionyle pendant 24h à 70°C sous Ar, produisant des groupes chlorure d'acétyle (NTCs-COCl). Puis, les NTCs-COCl ont été traités avec l'hexadécylamine (HDA) pour produire les groupes amides de surface de NTC6.

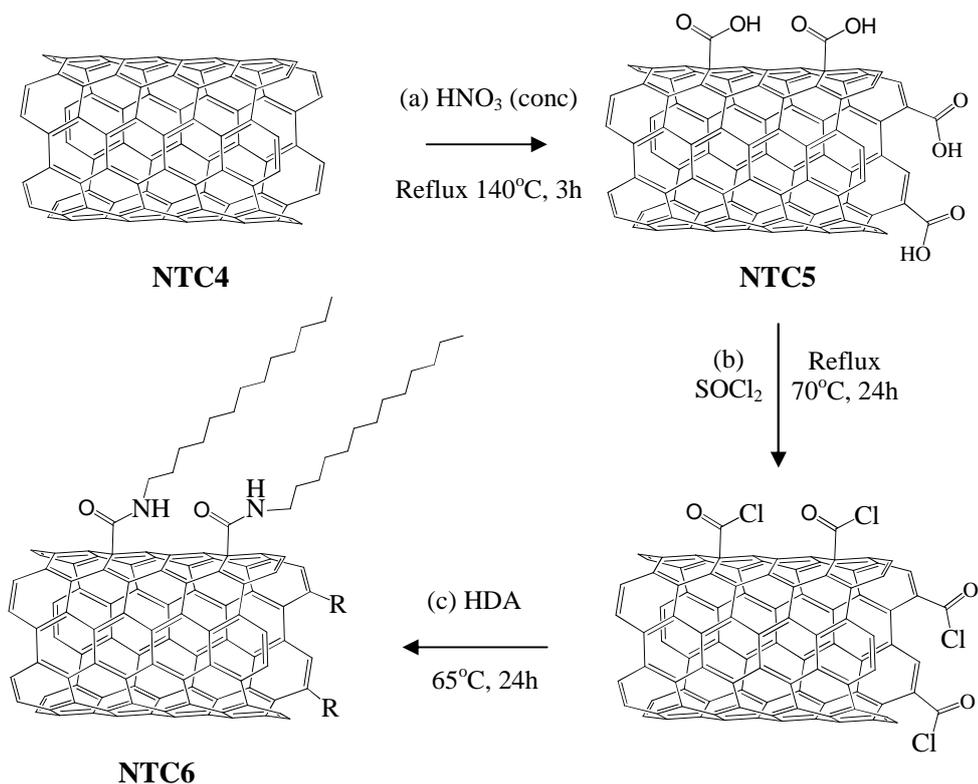


Schéma 3.3: (a) Oxydation de surface des NTC4 par HNO₃, (b) Traitement des NTC5 avec SOCl₂, (c) Amination des NTC5 par HDA.

III.3.2.1.2 Caractérisation

Tous les supports de NTC4-6 préparés ont été caractérisés par ATG, spectroscopie IR, analyse élémentaire, titrage chimique et XPS.

	XPS (% atomique)			Analyse élémentaire (% en poids)		
	C	O	N	C	O	N
NTC4	98,6	1,4	-	96,3	0,4	0,6
NTC5	86,1	13,9	-	83,2	8	0,5
NTC6	90,2	9,8	-	88,8	3,3	1,1

Tableau 3.4 : XPS et analyse élémentaire de différents supports de NTCs.

Le Tableau 3.4 représente la quantification C, O et N déterminée par XPS et analyse élémentaire. Les résultats obtenus par analyse élémentaire montrent que la teneur en oxygène

des NTC5 augmente de 7,6% par rapport aux NTC4. De plus, l'analyse XPS des NTC5 détecte un pourcentage d'atome d'oxygène de 13,9%, ce qui démontre le greffage efficace de groupes oxygénés en surface. Par ailleurs, la teneur en azote de 1,1% a également été déterminée par l'analyse élémentaire des NTC6, ce qui indique la présence des groupes amide de surface.

La réaction entre les groupes carboxyliques et phénols de surface de NTC5 et le chlorure de thionyle conduit à la formation des groupes chlorure d'acétyle [60]. Puis, l'hexadécylamine réagit avec les groupes acétyle pour produire une fonction amide, mais il peut également réagir avec des groupes carbonyle pour produire une fonction imine [61]. L'efficacité du greffage de longues chaînes alkyle sur la surface des NTC6 a été vérifiée par spectroscopie IR (Figure 3.28).

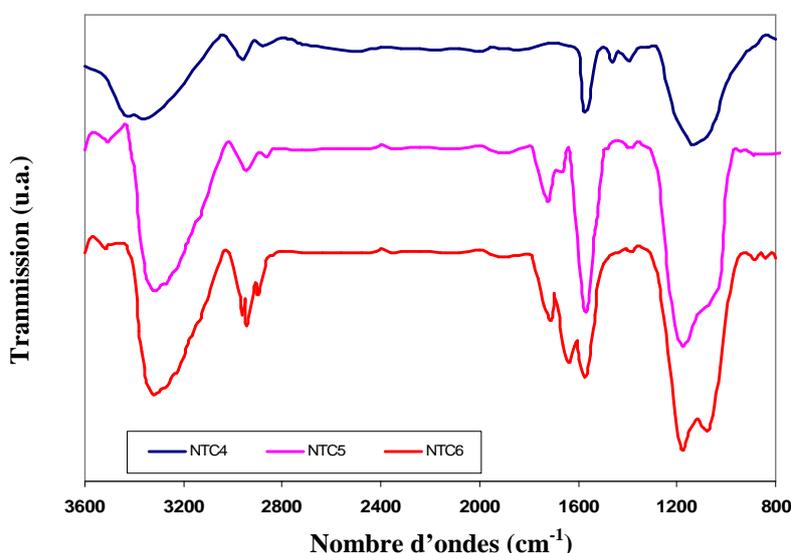


Figure 3.28 : Spectres d'absorption IR des différents types de NTCs.

Pour les NTC5, la présence des groupes oxygénés (principalement, les groupes acide carboxylique) sur la surface des NTCs est confirmée par l'observation d'une bande intense à 1710 cm^{-1} attribuée aux liaisons C=O des fonctions carboxyles ou carbonyles. De plus, la quantité des fonctions acides carboxyliques sur la surface des NTC5 ($0,87\text{ mmol/g}$) a également été déterminée par titration chimique.

Pour les NTC6, en plus de la présence de deux bandes à 1580 cm^{-1} et 1721 cm^{-1} caractéristiques des liaisons C=C du cycle aromatique et des liaisons C=O des groupes carbonyles, respectivement, la bande à 1635 cm^{-1} attribuée aux fonctions amides a également été observée. Ces résultats indiquent que la surface des NTC6 est effectivement fonctionnalisée.

par les groupes amide. Les bandes caractéristiques des différentes fonctions observées dans les trois échantillons sont regroupées dans le Tableau 3.5.

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Caractéristiques
1150	Elongations C-O(H)
1385	Déformation des liaisons O-H des fonctions alcools
1580	Elongation C=C du cycle aromatique
1635	C-N des fonctions amides
1710	Elongation liaisons C=O caractéristique des fonctions carboxyles ou carbonyles
2900	Elongation C-H associée aux défauts des NTCs.
3440	Vibration d'élongation H-O de l'eau

Tableau 3.5 : Bandes infra-rouge caractéristiques des NTCs.

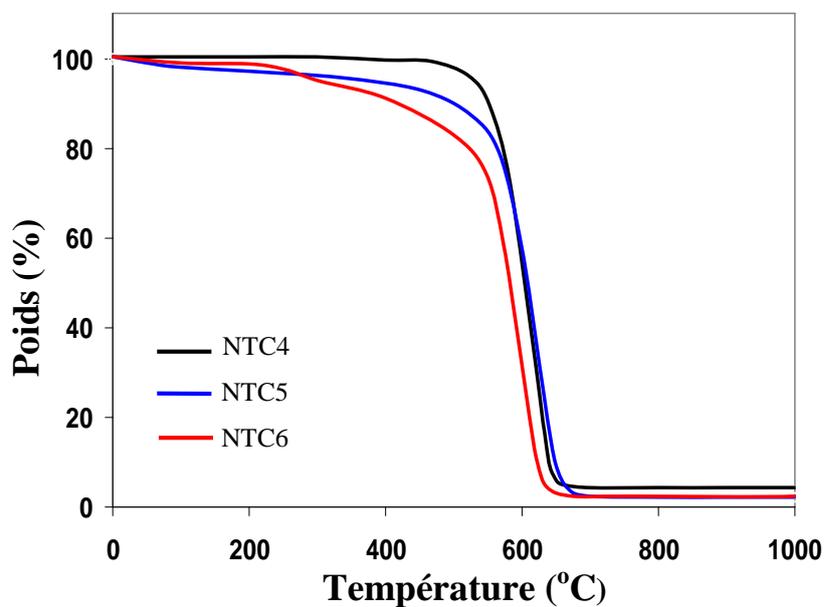


Figure 3.29 : Analyse thermo-gravimétrique des NTC4-6.

L'analyse thermogravimétrique ATG réalisée jusqu'à 1000°C (10°C/minute) sous air a été effectuée pour analyser quantitativement les trois échantillons NTC4-6. Les courbes de perte de masse des NTCs sont présentées dans la Figure 3.29. Pour les NTC5 et NTC6, la première perte de masse dans la gamme de température 100-500°C est attribuée à la décomposition d'une partie des groupes oxygénés présents en surface des NTCs. Ensuite, les NTCs sont décomposés à environ 600°C. Les NTCs fonctionnalisés possèdent une pureté supérieure à 98%, le résidu de 1-2% massique est attribué aux résidus de catalyseur. En outre, pour les NTC6, les résultats obtenus montrent qu'environ 50% des groupes acides carboxyliques ont réagi avec l'HDA.

III.3.2.2 Confinement de la phase active à l'intérieur de nanotubes de carbone

Cette section est dédiée : i) au confinement du liquide ionique à l'intérieur des NTCs (désignés LIs@NTCs) et ii) à l'immobilisation du catalyseur (complexe de rhodium) dans une phase liquide ionique (désigné [Rh]/LIs) comme phase catalytique active avant le remplissage dans les NTCs (désigné [Rh]/LIs@NTCs).

Dans cette étude, tous les types de NTCs préparés dans la section précédente (NTC4, NTC5, NTC6) ont été utilisés comme supports afin d'évaluer l'influence de la fonctionnalisation sur l'efficacité du confinement. La stratégie pour confiner la phase active à l'intérieur de NTCs fonctionnalisés est représenté sur la Figure 3.30. Les différents groupes fonctionnels ont été introduits sur la surface externe des NTCs par fonctionnalisation dans le but d'induire une interaction faible ou une répulsion entre la phase active et la surface externe des NTCs [62]. Cette phase active devrait donc être confinée sélectivement à l'intérieur des NTCs grâce à des interactions cation- π .

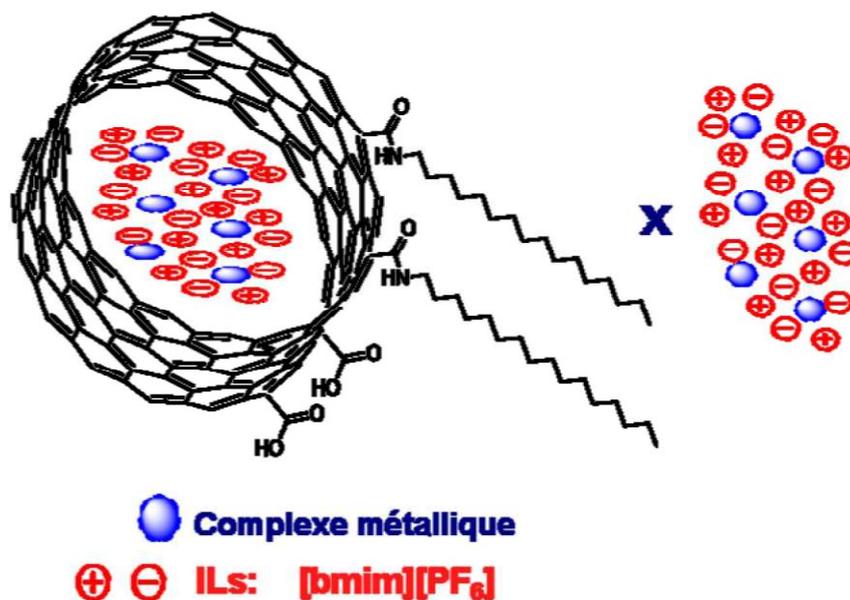


Figure 3.30 : Stratégie pour confiner la phase active à l'intérieur de NTCs.

III.3.2.2.1 Confinement d'un LI à l'intérieur de NTCs

Dans cette étude, les trois types de nanotubes de carbone (NTC4, NTC5, NTC6) sont utilisés comme support pour confiner le LI. Le liquide ionique choisi est 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate [bmim][PF₆]. Pour diminuer la viscosité du liquide ionique, un solvant supplémentaire, le tétrahydrofurane (THF) possédant une faible tension de surface (26,7 mN. m⁻¹) est utilisé. Tous ces systèmes catalytiques sont préparés en utilisant la méthode d'imprégnation par voie humide (voir chapitre expérimental). Dans les expériences, nous avons utilisé deux quantités de liquide ionique correspondant à des chargements de 37% et 55% en poids des NTCs, produisant les systèmes désignés LIs@NTCs-37 et LIs@NTCs-55, respectivement. Après l'étape de préparation par imprégnation humide, les systèmes LIs@NTCs obtenus ont été caractérisés par différentes techniques (MET, XRD, ATG et DSC).

La Figure 3.31 représente les clichés de MET des différents systèmes catalytiques LIs@NTCs.

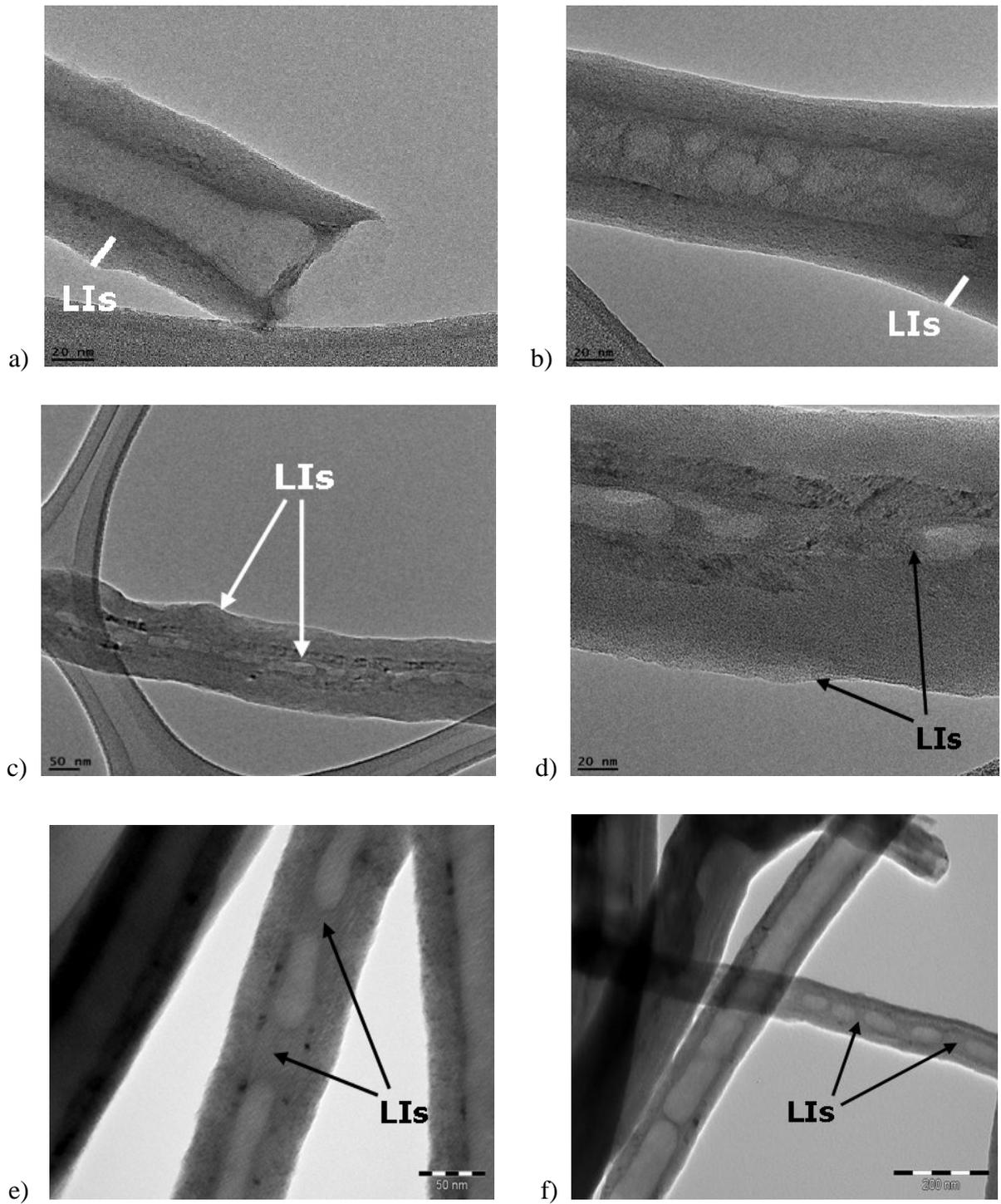


Figure 3.31 : Clichés MET des systèmes de : a) LI@NTC4-37, b) LI@NTC4-55, c) LI@NTC5-37, d) LI@NTC5-55, e) LI@NTC6-37 et f) LI@NTC6-55.

L'observation au MET nous montre que l'efficacité du confinement du liquide ionique à l'intérieur de NTCs est différente pour les différents supports de NTCs. De fait, pour les NTC4 et NTC5 (Figure 3.31 a-b et c-d, respectivement), la phase liquide ionique est observée à la fois sur la surface externe et dans la cavité interne des nanotubes. Par contre, pour les

NTC6, la phase liquide ionique remplit sélectivement la cavité interne (Figure 3.31 e-f). Ceci peut s'expliquer par la présence des groupes alkyles de surface qui entravent l'interaction entre la phase liquide ionique et la surface externe des NTC6 et contribue à l'introduction de cette phase active dans le canal central.

L'analyse ATG réalisée jusqu'à 1000°C (10°C/minute) sous air confirme la présence du liquide ionique dans les six systèmes LIs@NTCs préparés. Les résultats obtenus (Figure 3.32) montrent que la stabilité thermique de la phase liquide ionique présente dans ces systèmes est plus faible que celle du liquide ionique pur. De plus, elle est également modifiée en fonction de la localisation du LI déposé sur les parois internes ou externes des NTCs. De fait, pour les LIs@NTC4 et LIs@NTC5, la phase liquide ionique, déposée principalement sur la surface externe du support, est décomposée entre 360°C et 380°C, dépendant de sa quantité. Pour les LIs@NTC6, où le LIs se trouve essentiellement dans la cavité, la température de décomposition de LIs est environ 395-405°C, tandis que le LIs pur se décompose à environ 425°C. L'augmentation de la quantité de LIs conduit à une augmentation de la température de décomposition de la phase de liquide ionique supportée sur les NTCs.

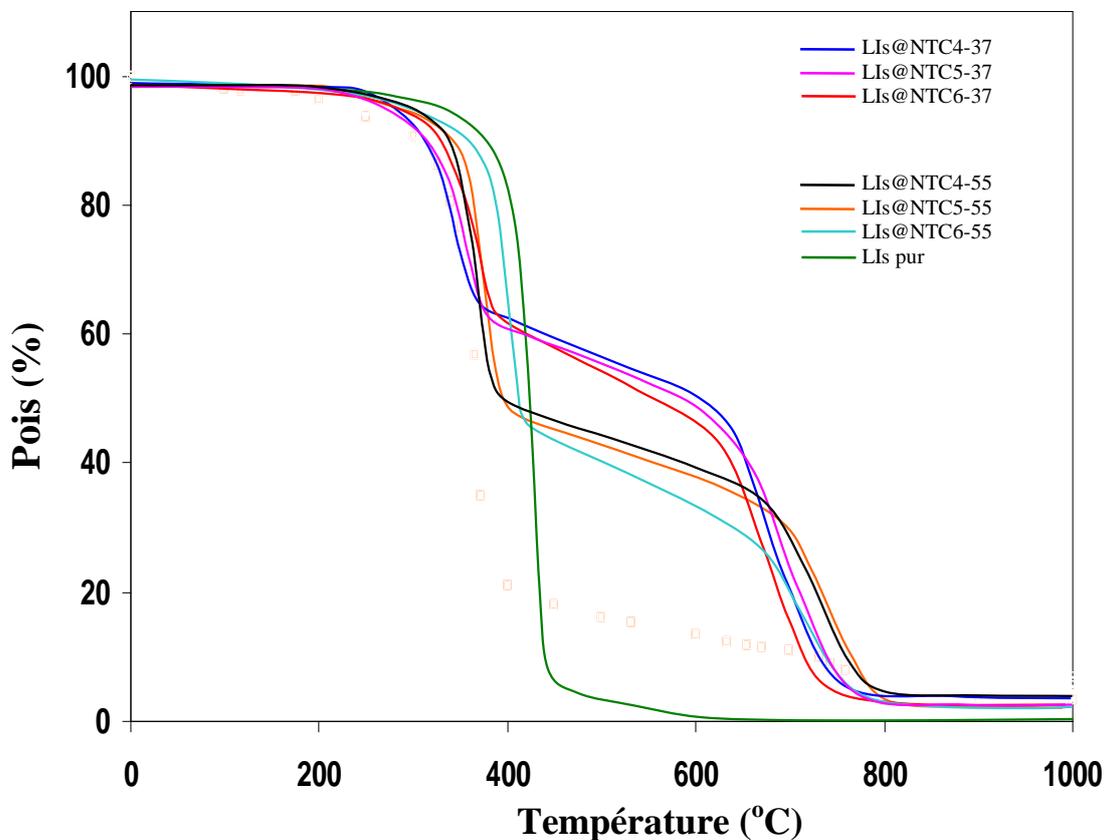


Figure 3.32 : Analyse thermo-gravimétrique des NTC4-6.

Au meilleur de nos connaissances, l'influence de l'interaction entre le LI et les supports sur la stabilité thermique du LI n'a pas encore été expliquée clairement dans la littérature [63]. Par contre, du fait que cette interaction peut également influencer les performances catalytiques, une étude structurale par DRX et DSC de deux échantillons présentant une température de décomposition du LI assez différente a été effectuée : LIs@NTC4-37 (360°C) et LIs-NTC6-37 (395°C).

L'observation au DRX nous montre que l'influence de l'interaction support-LIs sur la structure du LI est différente suivant la localisation du LI. De fait, la Figure 3.33 représente les diffractogrammes DRX du LI pur et des deux systèmes LIs@NTCs enregistrés à température ambiante et à basse température (-40°C).

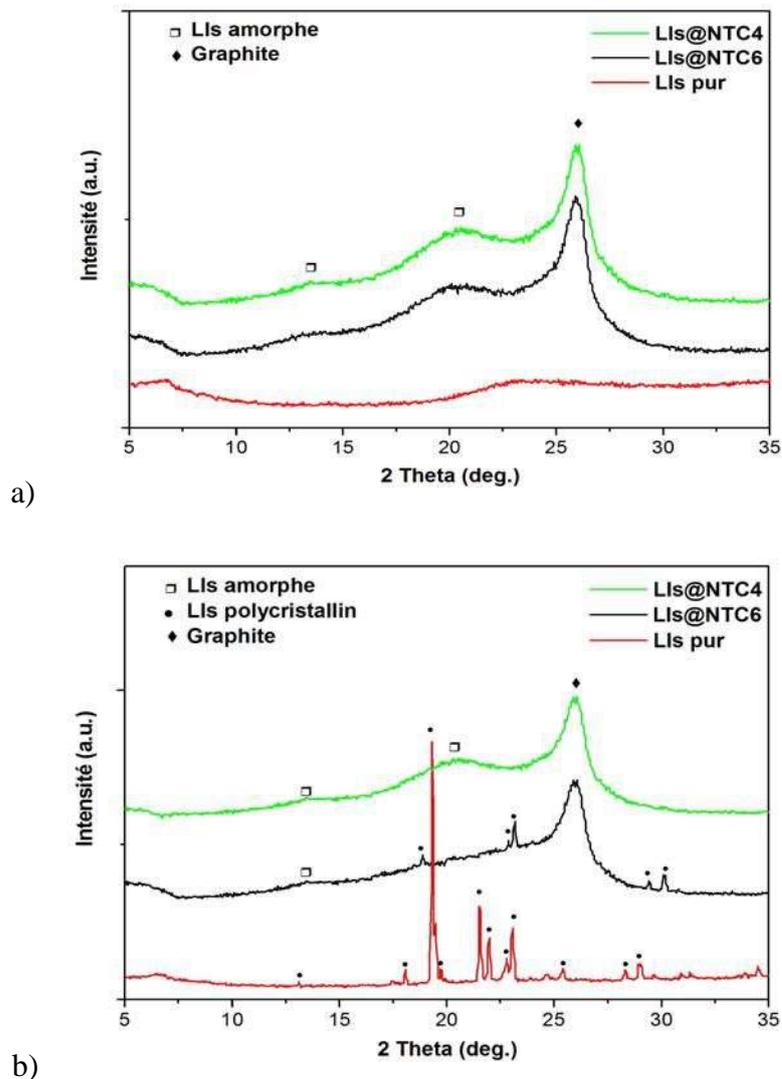


Figure 3.33 : Analyse DRX de LIs pur et des LIs@NTCs-37 à :
a) température ambiante et b) -40°C.

Le diffractogramme enregistré à température ambiante (Figure 3.33 a) des deux systèmes de LIs@NTCs montre le pic du graphite à $2\theta = 26,12^\circ$ et des pics larges à $2\theta = 13,10^\circ$ et $20,61^\circ$ attribués à la phase LI. Pour le LI pur, un large pic à $2\theta = 23,38^\circ$ est observé. Dans notre étude, aucun pic correspondant à la transition du LI de l'état liquide au cristal de haute température de fusion, due aux effets de confinement dans la cavité des NTCs, même dans le cas du système LIs@NTC6, n'a été observé. Ceci est en accord avec les clichés de MET (Figure 3.31 e-f) où la phase LI semble se trouver à l'état liquide dans la cavité du NTC6. Des études théoriques et expérimentales sur les LIs confinés à l'intérieur de NTCs de petit diamètre (généralement, le diamètre intérieur est environ 1-5 nm) ont montré une transition de l'état liquide au cristal de haute température [50,51]. Par contre, ces travaux ont également signalés que le diamètre interne des NTCs a une profonde influence sur la structure et les propriétés dynamiques du LI confiné (exprimée par la force électrostatique, la force de Van der Waals, le facteur géométrique, le liasion hydrogène, l'interaction π - π ,...) [50-52]. Dans notre cas, nous utilisons des nanotubes de grand diamètre intérieur (~ 40 nm), l'interaction entre les parois internes des NTCs et le LIs confiné est ainsi moins forte que dans le cas de NTCs de petit diamètre. Ceci peut expliquer le maintien du LI à l'état liquide à l'intérieur de NTC6.

Néanmoins, pour les diffractogrammes enregistrés à -40°C (Figure 3.33 b), au contraire du système LIs@NTC4 qui continue à présenter la phase LI amorphe, le LIs@NTC6 a montré l'apparition de faibles pics à $2\theta = 18,91^\circ$, $22,91^\circ$, $23,40^\circ$, $29,5^\circ$ et $30,20^\circ$, correspondants aux plans cristallins du LI. De plus, le LI pur a également montré de nombreux pics attribués à sa structure cristalline $2\theta = 13,11^\circ$, $17,81^\circ$, $19,40^\circ$, $19,80^\circ$, $21,69^\circ$, $22,26^\circ$, $22,6^\circ$, $23,18^\circ$, $23,18^\circ$, $27,8^\circ$, $28,8^\circ$ [50,64]. Ces résultats indiquent qu'une différente phase solide a été formée à l'intérieur des NTC6.

L'analyse DSC (chauffage de -120°C à $+40^\circ\text{C}$) du LI pur et des deux systèmes LIs@NTC4-37 et LIs@NTC6-37 a été effectuée (Figure 3.34). Dans les deux cas, un point de transition vitreuse a été observé à la même température : $-76,9^\circ\text{C}$, $-76,5^\circ\text{C}$ et $-75,1^\circ\text{C}$ pour LIs@NTC4, LIs@NTC6 et LI pur, respectivement. Par contre, ils présentent un profil complètement différent par rapport de celui du LI pur à des températures plus élevées. De fait, le LI pur a montré un pic exothermique large à $-12,85^\circ\text{C}$ et deux pics endothermiques nets à $-2,86^\circ\text{C}$ et $+7,12^\circ\text{C}$. Le pic endothermique observé à $+7,12^\circ\text{C}$ correspond au point de fusion de LI [65], tandis que le pic exothermique large à $-12,85^\circ\text{C}$ correspond à la transition de phase entre deux de ses phases cristallines, comme récemment rapportés dans la littérature

pour un LI ordonné [66]. Au contraire, aucun pics significatifs n'ont été observés pour les deux systèmes de LIs@NTCs, ce qui indique que l'interaction LIs-support NTCs a modifié la structure du LIs [63,67].

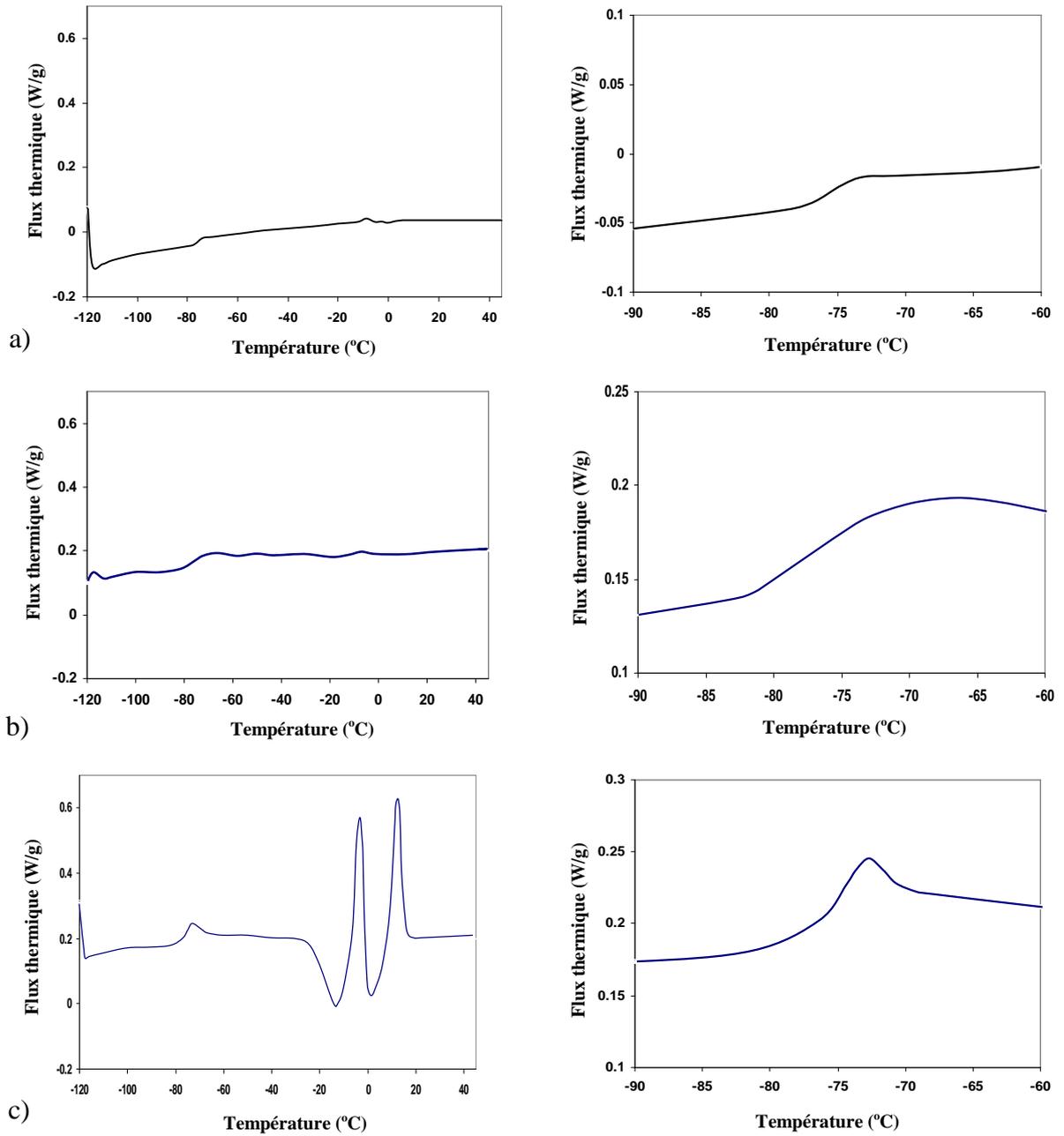


Figure 3.34 : Courbes DSC (gauche) en fonction de la température et agrandissements (droite) pour indiquer la température vitreuse :
a) LIs@NTC4-37, b) LIs@NTC6-37 et c) LIs pur.

III.3.2.2.2 Confinement de [Rh]/LIs à l'intérieur de NTC

Dans cette section, nous avons utilisé la même procédure de préparation des systèmes LIs@NTCs présenté dans la section précédente pour synthétiser des catalyseurs hybrides à base de NTCs et de complexes métalliques de rhodium dans la phase de LI confinée.

Dans cette préparation, les trois types de nanotubes de carbone (NTC4, NTC5, NTC6) ont été utilisés comme support pour confiner la phase active de [Rh]/LIs. Le précurseur de Rh et le liquide ionique utilisés sont $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ (nbd : 2,5-norbornadiène) et 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$, respectivement. Le tétrahydrofurane est le solvant. Tous ces systèmes catalytiques sont préparés en utilisant la méthode d'imprégnation par voie humide (voir chapitre expérimental). Dans ces expériences aussi, nous utilisons deux quantités de liquide ionique de 37% et 55% en poids des NTCs. Après l'étape de préparation par imprégnation humide, les systèmes [Rh]/LIs@NTCs obtenus sont caractérisés par MET.

La structure du complexe de rhodium et du liquide ionique sont présentées sur la Figure 3.35.

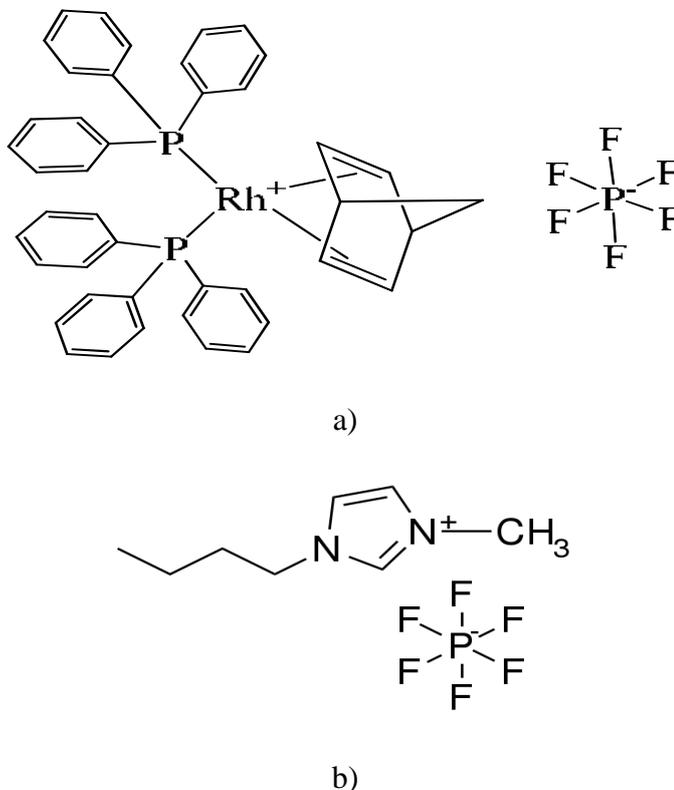


Figure 3.35 : Structure des : a) $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ et b) $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$.

La Figure 3.36 représente les clichés de MET des différents systèmes catalytiques [Rh]/LIs@NTCs préparés.

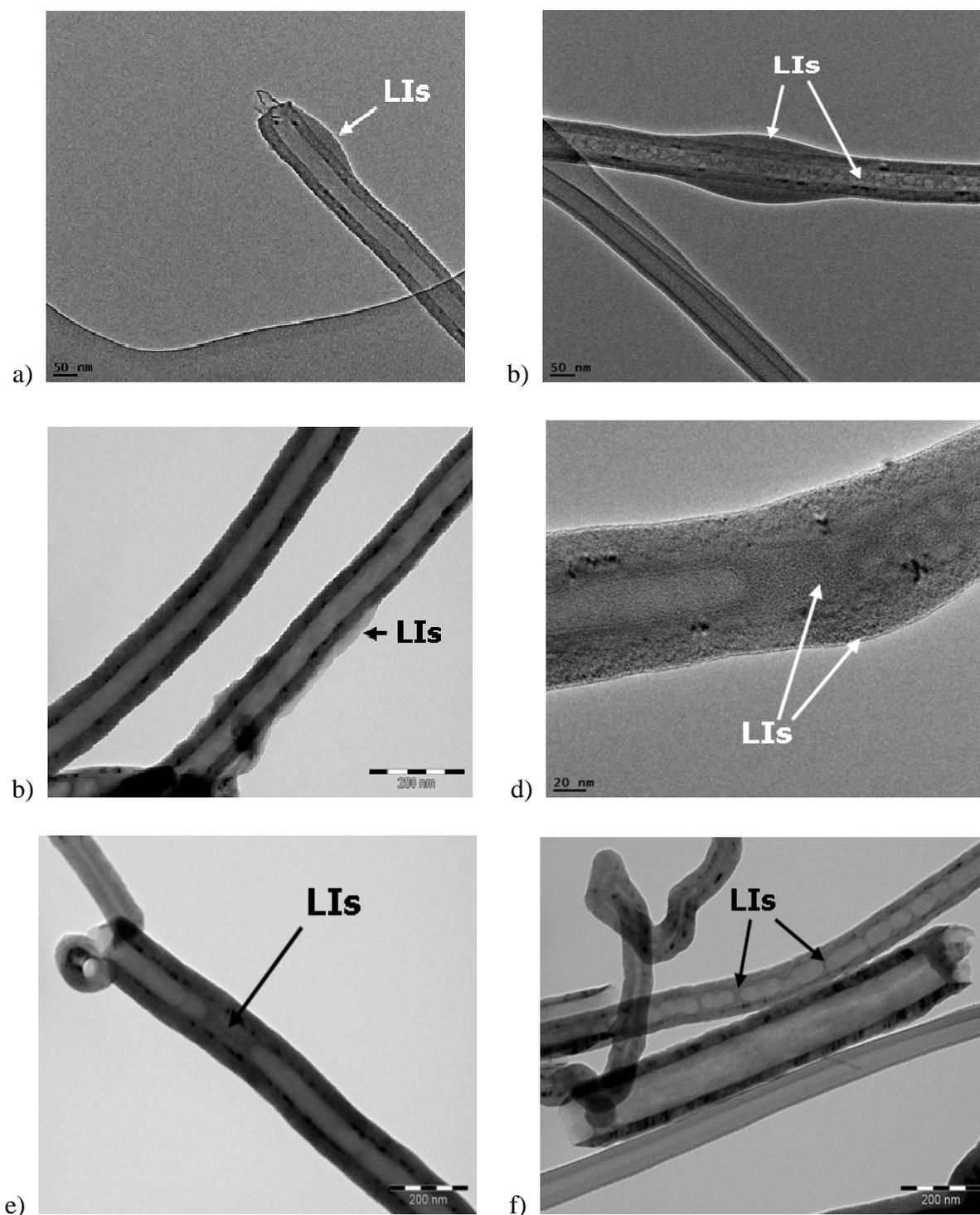


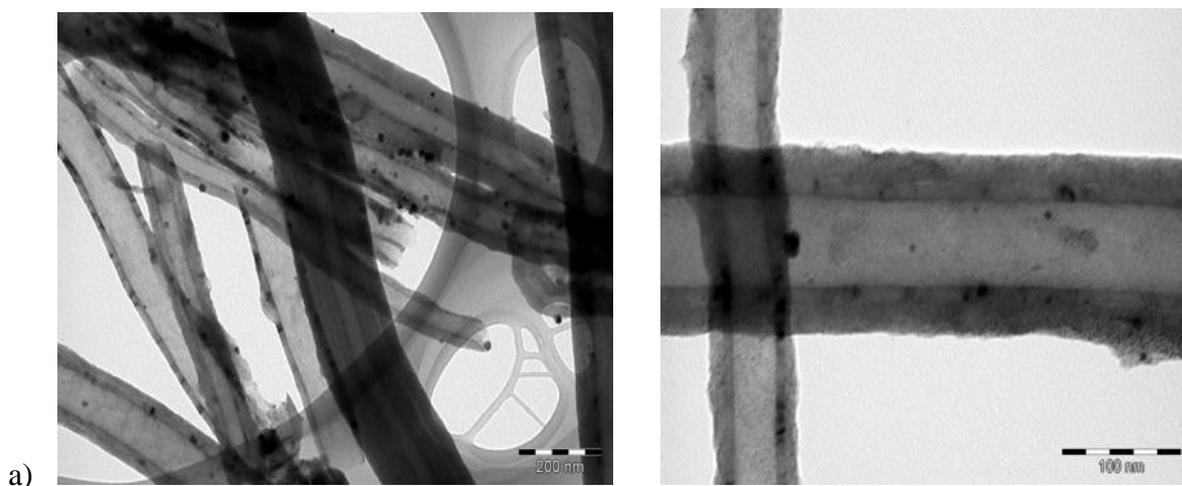
Figure 3.36 : Clichés MET des systèmes de [Rh]/LIs@NTCs:
 a) [Rh]/LIs@NTC4-37, b) [Rh]/LIs@NTC4-55, c) [Rh]/LIs@NTC5-37,
 d) [Rh]/LIs@NTC5-55, e) [Rh]/LIs@NTC6-37 et f) [Rh]/LIs@NTC6-55.

L'observation au MET nous montre que l'efficacité du confinement du [Rh]/LIs@NTCs obtenue est analogue au cas du LI seul (section III.3.2.2.1, Figure 3.31). De fait, pour les NTC4 et NTC5 (Figure 3.36 a-d), la phase [Rh]/LIs est observée à la fois sur la surface externe et dans la cavité interne des nanotubes. Par contre, pour les NTC6, la phase active [Rh]/LIs remplit essentiellement la cavité interne (Figure 3.36 e-f). Ces résultats confirment que la stratégie de synthèse utilisée dans cette étude (Figure 3.30) est efficace pour synthétiser des catalyseurs [Rh]/LIs@NTCs. Tous ces systèmes catalytiques synthétisés seront ensuite utilisés comme catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation du 1-hexène (voir chapitre IV).

III.3.2.2.3 Confinement de nanoparticules bimétalliques à l'intérieur de NTCs

Dans le but d'étudier l'influence de la nature du support de NTCs de grand diamètre sur le confinement du catalyseur et sur les performances catalytiques, les trois types de NTCs (NTC4-6) ont été utilisés pour confiner des nanoparticules bimétalliques PdRu (la charge théorique de chaque métal visée est de 2,5% en poids). Tous les systèmes catalytiques ont été préparés par imprégnation humide en utilisant l'acétone comme solvant, le nitrate de palladium $[Pd(NO_3)_2]$ et le nitrate de ruthénium $[Ru(NO)(NO_3)_3]$ comme précurseurs métalliques .

Les clichés de MET des trois systèmes catalytiques préparés sont représentés (Figure 3.37).



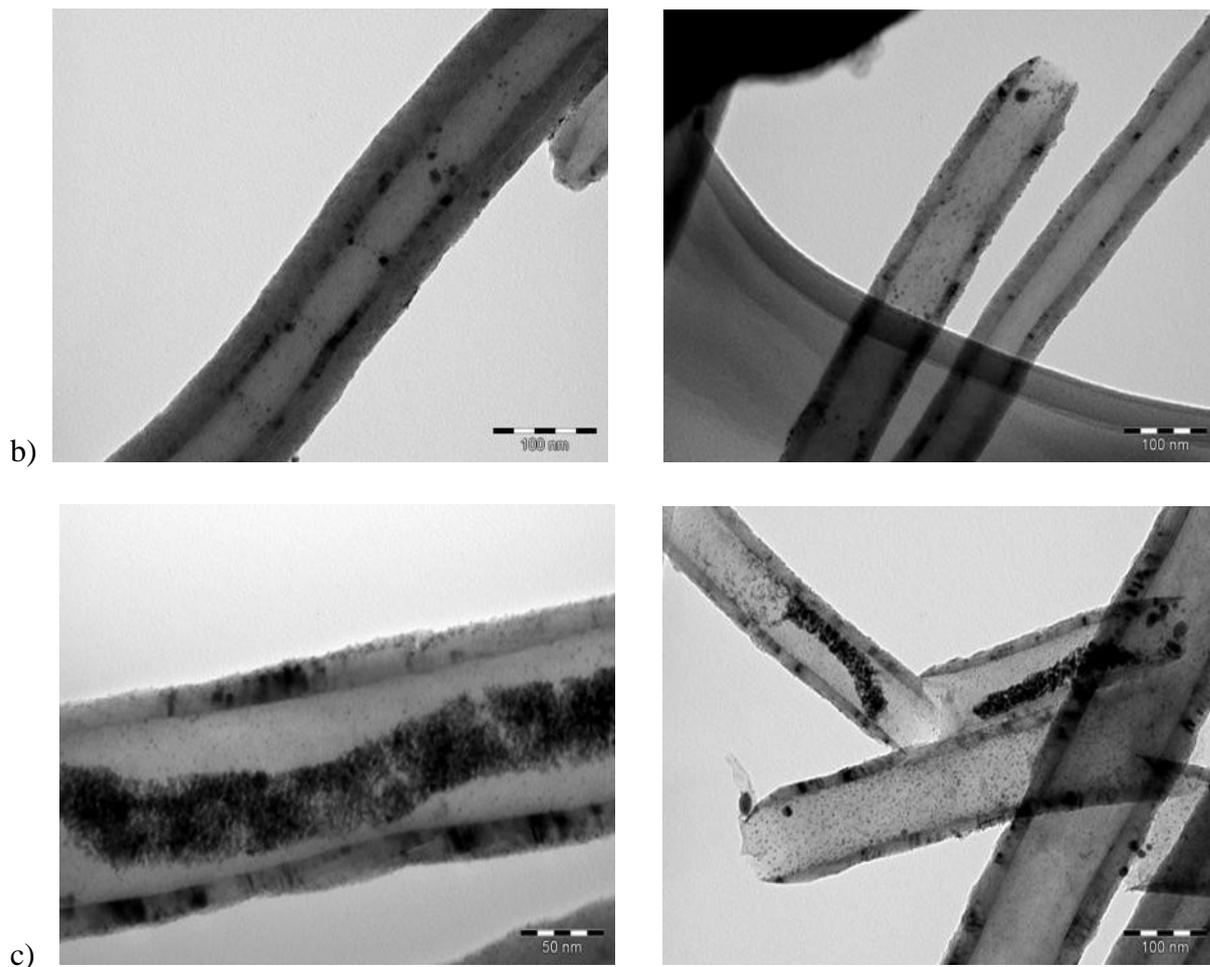


Figure 3.37 : Clichés MET de systèmes RuPd@NTCs:

a) NTC4, b) NTC5 et c) NTC6.

Les résultats de MET indiquent une amélioration significative de l'efficacité du confinement dans le cas du support NTC6 par rapport aux NTC4 et NTC5. De fait, les images de MET montrent qu'un grand nombre de particules de RuPd est présent dans la cavité interne du NTC6 (Figure 3.37 c). Dans le cas de NTC5, malgré une efficacité de confinement assez élevée, on note également la présence de plusieurs particules de grandes tailles (Figure 3.37 b). Pour le support NTC4, les particules bimétalliques de grandes tailles dispersées non sélectivement sur les surfaces interne et externe ont également été observées (Figure 3.37 a). L'influence de l'efficacité du confinement sur la sélectivité et l'activité catalytique sera évaluée dans la réaction d'hydrogénation du cinammaldéhyde, présentée dans le chapitre IV.

III.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons préparé des systèmes catalytiques à base de Ru confinés à l'intérieur de nanotubes de silice en utilisant les NTCs comme gabarits. De plus, une autre étude sur la stratégie de confinement de la phase active de complexes métalliques immobilisés dans des LIs à l'intérieur de NTCs a été réalisée. Certaines conclusions peuvent être tirées :

- Pour la synthèse de nanotubes de silice

- Les NTSs ont été synthétisés avec succès en utilisant les NTCs-COOH comme gabarits. Ils présentent une structure creuse avec des diamètres internes et externes moyens de $12,68 \pm 3,30$ nm et $34,02 \pm 0,90$ nm, respectivement.
- La comparaison de deux méthodes de préparation des systèmes Ru@NTSs (*in situ* et *ex situ*) a montré que la méthode *in situ* est plus efficace avec un taux de confinement de 100%. En outre, l'efficacité de synthèse (l'épaisseur des parois des NTSs formés, la taille des particules obtenue, la dispersion des particules...) est liée à la nature du précurseur de Ru utilisé. Tous les NTSs synthétisés ont le même diamètre interne, correspondant au diamètre externe du gabarit NTC (10-15 nm). Par contre, leur diamètre externe diminue suivant l'ordre : Ru2@NTS1 > Ru3@NTS1 ~ Ru4@NTS1, ce qui est lié directement à la diminution de la taille des particules de Ru correspondantes (Ru2 > Ru3 > Ru4).

- Pour le confinement de phase active à l'intérieur des NTCs

- L'influence du support NTCs s'exprime par la chimie de surface des NTCs. La présence de différents groupes fonctionnels possédant une longue chaîne alkyle sur la surface des NTCs joue un rôle décisif sur l'efficacité du confinement. Le NTC6 fonctionnalisé par amination est le meilleur support pour confiner la phase active de LI seule ou [Rh]/LIs dans la cavité interne des NTCs.
- Le confinement de nanoparticules bimétalliques de RuPd est également plus efficace à partir du support NTC6.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-SiO₂

- [1] J. Suhr, N. Koratkar, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 4370-4382.
- [2] C.J. Oliphant, C.J. Arendse, G.F. Malgas, D.E. Motaung, T.F.G. Muller, S. Halindintwali, B.A. Julies, D. Knoesen, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 2610-2616.
- [3] B. Wang, Y.H. Yang, L.J. Li, Y. Chen, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 3285-3295.
- [4] Y.Y. Zhao, Y. Yang, R.L. Frost, K. Kristof, E. Horvath, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 3662-3673.
- [5] D.T. Mitchell, S.B. Lee, L. Trofin, N. Li, T.K. Nevanen, H. Soderlund, C.R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 11864-11865.
- [6] R. Fan, R. Karnik, M. Yue, D.Y. Le, A. Majumdar, P. Yang, *Nano. Lett.* 5 (2005) 1633-1637.
- [7] S. Chen, G. Wu, M. Sha, S. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 2416-2417.
- [8] C.S. Lu, Y.W. Mai, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 6012-6015.
- [9] K. Lu, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 652-659.
- [10] S.R. Wang, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 5837-5844.
- [11] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* 106 (2006) 1105-1136.
- [12] Y.K. Yang, X.L. Xie, J.G. Wu, Y.W. Mai, *J. Polym. Sci. Part. A. Polym. Chem.* 44 (2006) 3869-3881.
- [13] Y.K. Yang, X.L. Xie, Z.F. Yang, X.T. Wang, W. Cui, J.Y. Yang, Y.W. Mai, *Macromolecules* 40 (2007) 5858-5867.
- [14] Q.F. Chang, K. Zhao, X. Chen, M.Q. Li, J.H. Liu, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 5861-5866.
- [15] H.W.C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, C. Dekker, *Science* 293 (2001) 76-79.
- [16] M. Olek, K. Kempa, S. Jurga, M. Giersig, *Langmuir*. 21 (2005) 3146-3152.
- [17] J. Ning, J. Zhang, Y. Pan, J. Guo, *J. Mater. Sci. Lett.* 22 (2003) 1019-1021.
- [18] H. Zhan, C. Zheng, W. Chen, M. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 411 (2005) 373-377.
- [19] T. Kempa, D. Carnahan, M. Olek, M. Correa, M. Giersig, M. Cross, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 034310-034312.
- [20] N. Fujita, M. Asai, T. Yamashita, S. Shinkai, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2106-2114.

- [21] T. Seeger, P. Redlich, N. Grobert, M. Terrones, D.R.M. Walton, H.W. Kroto, M. Rühle, *Chem. Phys. Lett.* 339 (2001) 41-46.
- [22] M. Bottini, A. Magrini, M.I. Dawson, A. Bergamaschi, T. Mustelin, *Carbon* 44 (2006) 1301-1303.
- [23] Y. Zhang, Y. Shen, D. Han, Z. Wang, J. Song, L. Niu, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 4592-4597.
- [24] Y. Deng, C. Deng, D. Yang, C. Wang, S. Fu, X. Zhang, *Chem. Commun.* 44 (2005) 5548-5550.
- [25] E.A. Whitsitt, A.D. Barron, *Nano Lett.* 3 (2003) 775-778.
- [26] R. Colorado Jr., A.D. Barron, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2691-2693.
- [27] E.A. Whitsitt, V.C. Moore, R.E. Smalley, A.R. Barron, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 4678-4687.
- [28] M. Llusar, C. Sanchez, *Chem. Mater.* 20 (2008) 782-820.
- [29] H. Hillebrenner, F. Buyukserin, M. Kang, M.O. Mota, J.D. Steward, C.R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 4236-4237.
- [30] J. Jang, H. Yoon, *Adv. Mater.* 16 (2004) 799-802.
- [31] R. Fan, Y. Wu, D. Li, M. Yue, A. Majumdar, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 5254-5255.
- [32] B.G. Trewyn, I.I. Slowing, S. Giri, H.T. Chen, V.S.Y. Lin, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 846-853.
- [33] W.S. Chae, P.V. Braum, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5593-5601.
- [34] J.W. Kim, L.U. Kim, C.K. Kim, *Biomacromol.* 8 (2007) 215-222.
- [35] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, E.M. Vogl, L. Basumallick, C.N.R. Rao, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 604-606.
- [36] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33-72.
- [37] Y. Yang, S. Qiu, W. Cui, Q. Zhao, X. Cheng, R. Kwok, Y. Li, X. Xie, Y.W. Mai, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 4539-4545.
- [38] M. Kim, J. Hong, J. Lee, C.H. Hong, S.E. Shim, *J. Colloid. Interf. Sci.* 322 (2008) 321-326.
- [39] T. Huo-qiang, L. Jin-lin, *J. Fuel. Chem. Technol.* 39 (2011) 615-620.
- [40] T. Huo-qiang, L. Kong-Yong, L. Jin-lin, *Sci. China. Chem.* 55 (2012) 145-150.

[41] S. Takenaka, H. Matsumori, T. Arike, H. Matsume, M. Kishida, *Top. Catal.* 52 (2009) 731-738.

[42]. A.M. Shanmugaraj, J.H. Bae, K.Y. Lee, W.H. Noh, S.H. Lee, S.H. Ryu, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 1813-1822.

- Liquide ionique

[43] J. Dupont, P.A.Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2441-2452.

[44] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3772-3789.

[45] J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 341-350.

[46] H. Olivier-Boutbigou, L. Mogna, *J. Mol. Catal. A. Chem.* 419 (2002) 182-183.

[47] P.J. Dyson, T.J. Geldbach, (Eds.) *Metal catalyzed reactions in ionic liquids*, Series: *Catalysis by Metal Complexes*, Vol. 9, Springer, Dordrecht (2005).

[48] T. Welton, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071-2084.

[49] V.I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2615-2665.

[50] S. Chen, G. Wu, M. Sha, S. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 2416-2417.

[51] S. Chen, K. Kobayashi, Y. Miyata, N. Imazu, T. Saito, R. Kitaura, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 14850-14856.

[52] R. Singh, J. Monk, F.R. Hung, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 15478-15485.

[53] Y. Shim, H.J. Kim, *ACS Nano* 3 (2009) 1693-1702.

[54] K. Dong, G. Zhou, X. Liu, X. Yao, S. Zhang, A. Lyubartsev, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10013-10020.

[55] Y. Shim, H.J. Kim, *ACS Nano* 4 (2010) 2345-2355.

[56] R. Hayes, G.G. Warr, R. Atkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 1709-1723.

[57] J. Sloan, A.I. Kirkland, J.L. Hutchinson, M.L.H. Green, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 1054-1062.

[58] Y. Liu, Y. Zhang, G. Wu, J.J. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 7456-7457.

[59] D.G. Golovanov, K.A. Lyssenko, M.Y. Antipin, Y.S. Vygodskii, E.I. Lozinskaya, A.S. Shaplov, *Cryst. Eng. Comm.* 7 (2005) 53-56.

[60] M. Breza, *Chem. Phys.* 330 (2006) 224-230.

- [61] A.R. Silva, M. Martins, M.M.A. Freitas, J.L. Figueiredo, C. Freire, B. De Castro, *Eur. J. Inorg. Chem.* 10 (2004) 2027-2035.
- [62] E. Castillejos, P.-J. Debouttière, L. Roiban, A. Solhy, V. Martinez, Y. Kihn, O. Ersen, K. Philippot, B. Chaudret, P. Serp, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 2529-2533.
- [63] L.R. Perez, Thèse, Université de Toulouse (2009).
- [64] A.R. Choudhury, N. Winterton, A. Steiner, A.I. Cooper, K.A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16792-16793.
- [65] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.* 3 (2001) 156-164.
- [66] A. Triolo, A. Mandanici, O. Russina, V. Rodriguez-Mora, M. Cutroni, C. Hardrace, M. Nieuwenhuyzen, H.-J. Bleif, L. Keller, M.A. Ramos, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 21357.
- [67] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, *Science* 300 (2003) 2072-2074.

Chapitre IV

Catalyse d'hydrogénation en milieu confiné

IV CATALYSE D'HYDROGENATION EN MILIEU CONFINE

Dans ce chapitre, nous avons utilisé tous les systèmes catalytiques préparés (chapitre II et III) comme catalyseurs pour des réactions d'hydrogénation. Les catalyseurs à base de nanoparticules mono- ou bimétalliques confinées à l'intérieur de NTCs et de NTSs (NPs@NTCs (chapitre II), Ru@NTSs (section III.2.2.3), et RuPd@NTCs (section III.3.2.2.3)) ont été utilisés dans la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde. Tandis que les catalyseurs dont la phase active est un complexe métallique de Rh immobilisé dans un liquide ionique, confinée à l'intérieur de NTCs ([Rh]/LIs@NTCs, section III.3.2.2.2) ont été appliqués dans la réaction d'hydrogénation du 1-hexène.

IV.1 CATALYSEURS A BASE DE NANOPARTICULES METALLIQUES

IV.1.1 Hydrogénation du cinnamaldéhyde

Bien que des métaux aient été introduits avec succès dans les cavités internes des NTCs peu après leur découverte [1,2], la catalyse sur les nanoparticules métalliques confinées n'a été étudiée que récemment. Ceci est essentiellement dû à la difficulté d'obtenir en grande quantité des NTCs remplis pour les applications catalytiques, en particulier à l'intérieur de nanotubes de petits diamètres internes (< 10 nm). Néanmoins, un certain nombre d'études ont montré que l'activité, la sélectivité et même la stabilité des particules pouvaient être modifiées par le confinement, par rapport à des réactions réalisées sur des nanoparticules métalliques déposées sur les parois externes des NTCs, ou sur d'autres matériaux carbonés.

L'hydrogénation catalytique sélective des aldéhydes α,β -insaturés contenant des doubles liaisons conjuguées C=C et C=O sur des catalyseurs métalliques supportés est attractive pour des raisons économiques et scientifiques [3-6]. Le cinnamaldéhyde (CAL) est l'un des aldéhydes α,β -insaturés les plus importants. L'hydrogénation partielle du CAL soit en hydrocinnamaldéhyde (HCAL), soit en cinnamyl alcool (COL) est une étape critique pour la production industrielle de nombreux produits de la chimie fine, en particulier les parfums et des intermédiaires pharmaceutiques. Le schéma 4.1 présente les voies possibles proposées lors de la réaction d'hydrogénation du CAL [7]. Bien que l'hydrogénation des doubles liaisons C=C soit favorisée thermodynamiquement, l'hydrogénation hautement sélective des doubles liaisons C=O peut être atteinte sur certains catalyseurs métalliques supportés [8,9]. Par ailleurs, la sélectivité pour les produits partiellement hydrogénés sur les catalyseurs

métalliques supportés peut encore être modifiée en ajoutant un deuxième métal et en utilisant différents supports [9-12]. Il est généralement admis que les effets électroniques et les entraves stériques du catalyseur sont les facteurs importants pour déterminer le comportement d'hydrogénation du CAL. La conception du catalyseur est ainsi très importante pour atteindre une hydrogénation hautement sélective des doubles liaisons C=C ou C=O du CAL.

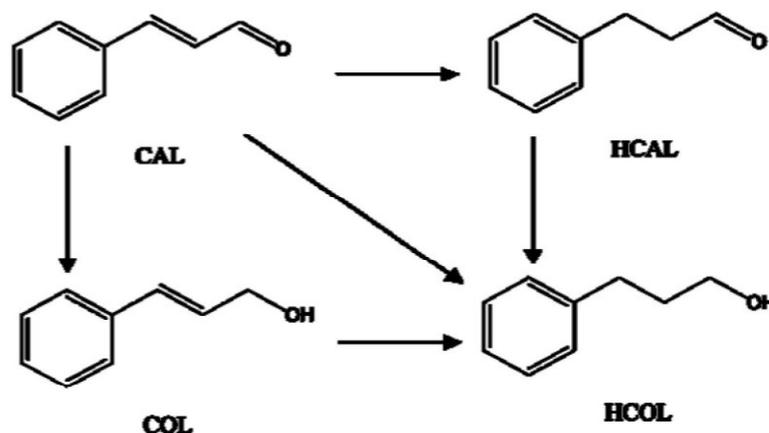


Schéma 4.1 : Différentes voies possibles de la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde [7].

Plusieurs études sur l'utilisation des catalyseurs métal/NTCs ou métal/NFCs pour la réaction d'hydrogénation du CAL montrent que des catalyseurs à base de Pd sont préférés pour une hydrogénation sélective de la liaison C=C [7]. Tandis que des catalyseurs à base de Pt ou de Ru ont donné une sélectivité pour l'hydrogénation de la liaison C=O [9,13,14]. De plus, des catalyseurs bimétalliques présentent une sélectivité en COL plus élevée par rapport à celle obtenue pour des catalyseurs monométalliques [11,15]. Par exemple, l'étude de Y. Li *et al.* [11] montrent que des catalyseurs PtCo/NTCs présentent une sélectivité en COL nettement supérieure à celle obtenue avec Pt/NTCs (92 % par rapport à 43 %). De façon similaire, l'étude de H. Vu *et al.* [15] montrent que des catalyseurs PtRu/MWNTCs présentent une sélectivité pour le COL de 55 %, tandis que celles obtenues dans le cas de Pt/MWNTCs et de Ru/WMNTCs sont de 32 et 35 %, respectivement.

Les résultats récents obtenus dans la littérature montrent que les métaux de transition confinés à l'intérieur de NTCs présentent une activité très élevée pour l'hydrogénation du CAL en comparaison avec celle observée sur des catalyseurs traditionnels [7,9]. Par exemple, des catalyseurs à base de nanoparticules de palladium confinées à l'intérieur de MWNTCs sont très sélectifs et stables pour l'hydrogénation du CAL en HCAL à basse température [7].

Différentes sélectivités ont été obtenues en utilisant des catalyseurs à base de platine supporté à l'intérieur ou à l'extérieur de MWNCTs de différents diamètres intérieurs. De fait, le Pt/MWNCTs (NTCs de <10 nm de diamètre interne) conduit à l'hydrogénation complète du CAL en hydrocinnamyl alcool (HCOL), tandis que le Pt@MWNCTs (NTCs de 60-100 nm de diamètre interne) présente une haute sélectivité pour le COL [9]. E. Castillejos *et al.* [16] ont rapporté une meilleure performance catalytique en utilisant des systèmes PtRu@NTCs confinés comme catalyseurs. De fait, sur ce catalyseur PtRu@NTCs, la sélectivité en COL est de 95 %, tandis que celle obtenue sur un catalyseur PtRu/NTCs est seulement de 59 %.

Dans la suite de ce travail nous étudierons l'influence du support et du métal dans la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde.

IV.1.2 Résultats et discussion

L'activité catalytique des catalyseurs métalliques décrits dans les chapitres précédents a été étudiée pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde. La réaction a été effectuée dans un autoclave à 100°C sous 20 bar d'hydrogène en utilisant le dioxane comme solvant et l'anisole comme standard interne. L'hydrogénation catalytique du cinnamaldéhyde peut suivre plusieurs voies comme le montre le schéma 4.1.

Dans cette section, les résultats seront exprimés en % de conversion et en raison de la possibilité de présence de sous-produits la sélectivité sera aussi exprimée en % et la valeur du TOF en h⁻¹.

$$\text{Pour la conversion (\%)} = (\text{mol CAL converti} / \text{mol CAL initial}) * 100$$

$$\text{pour la sélectivité (\%)} = (\text{mol produit} / \text{mol CAL converti}) * 100$$

$$\text{et pour le TOF (h}^{-1}\text{)} = \text{mol CAL converti} / (\text{mol métal} * \text{temps})$$

IV.1.2.1 Catalyseurs à base de ruthénium

Dans cette section, les différents systèmes catalytiques de Ru@NTCs et Ru@NTSs préparés précédemment sont utilisés comme catalyseurs. De plus, dans le but d'étudier l'influence du support sur les performances catalytiques, nous avons également préparé des catalyseurs à base de Ru supportés sur graphène. Ainsi, trois types de graphène ont été utilisés

dans cette étude : un graphène purifié (désigné G0, 50 m²/g de surface BET), un graphène oxydé par l'acide nitrique pendant 3h à 40°C (désigné G40) ou à 140°C (désigné G140) (voir chapitre expérimental). Tous les systèmes catalytiques Ru/G ont été préparés par la méthode d'imprégnation en voie humide en utilisant Ru(NO)(NO₃)₃ comme précurseur métallique et l'acétone comme solvant, produisant les catalyseurs désignés Ru1/G0, Ru1/G40 et Ru1/G140. Les systèmes Ru/G obtenus après réduction à 300°C dans un mélange Ar/H₂ ont été caractérisés par MET comme le montre la Figure 4.1.

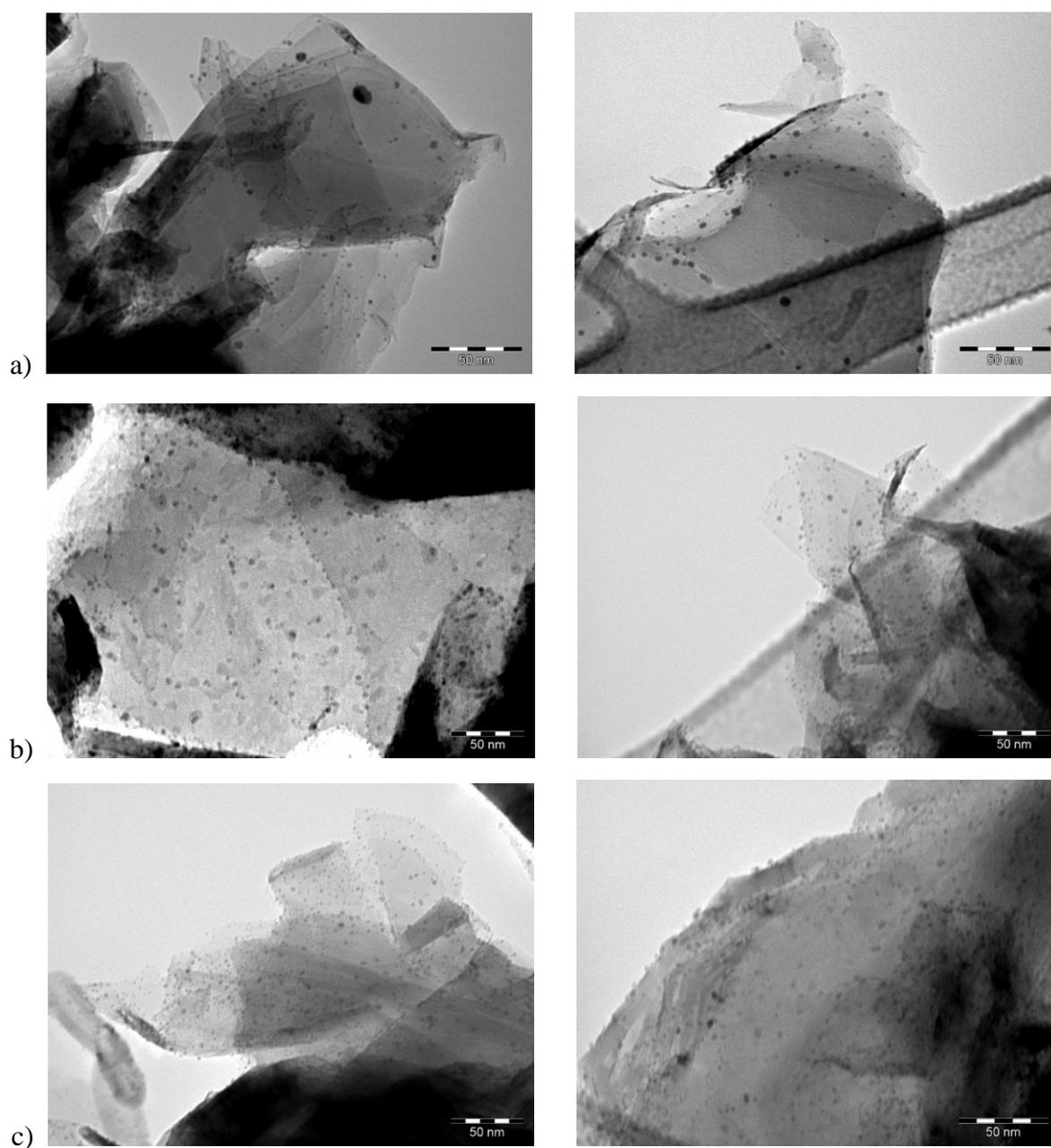


Figure 4.1 : Clichés MET de a) Ru/G0, b) Ru/G40 et c) Ru/G140.

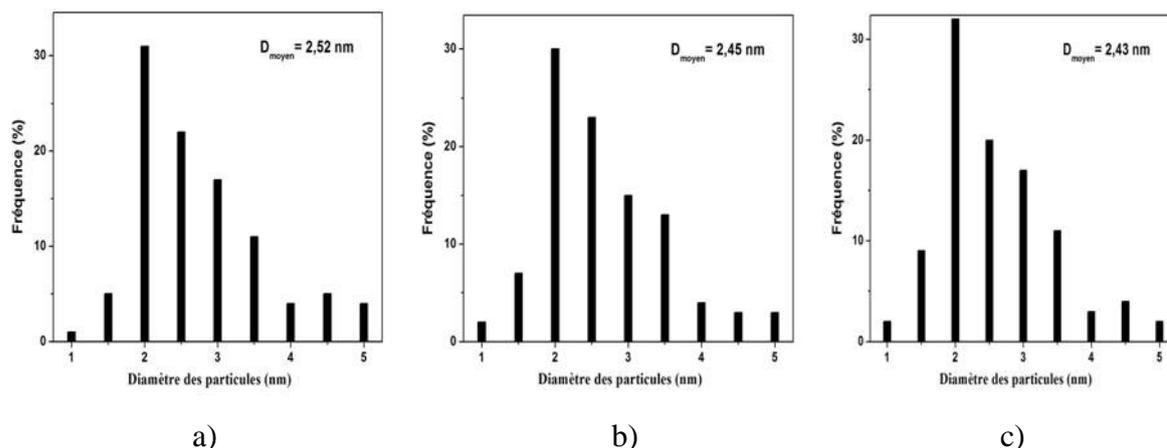


Figure 4.2 : Distribution de taille des particules de ruthénium supportées : a) Ru1/G0, b) Ru1/G40 et c) Ru1/G140.

L'observation au MET nous montre que pour le système Ru1/G0, les particules de Ru sont déposées principalement sur les bords des feuillets de graphène. Tandis que pour les systèmes Ru1/G40 et Ru1/G140, les particules sont mieux dispersées sur leur surface. La dispersion des particules est augmentée suivant l'ordre de Ru1/G0 < Ru1/G40 < Ru1/G140. De fait, les diamètres moyens des particules de Ru sont de $2,52 \pm 0,70$ nm, $2,45 \pm 0,72$ nm et $2,43 \pm 0,70$ nm pour les systèmes Ru1/G0, Ru1/G40 et Ru1/G140, respectivement (Figure 4.2). Ceci pourrait s'expliquer par la présence des groupes oxygénés (principalement des groupes acides carboxyliques) introduits sur la surface du graphène lors de l'oxydation par l'acide nitrique, ces groupes jouant le rôle de sites d'ancrage des particules métalliques.

- Tests catalytiques

Les tableaux 4.1 et 4.2 regroupent les propriétés de l'ensemble des catalyseurs à base de ruthénium et les résultats des tests catalytiques obtenus, respectivement.

Catalyseurs	Ru (%)	Taille des NPs de Ru (nm)	Taux de confinement (%)
Ru1@NTC0	2,17±0,10	2,21±0,60	19±7
Ru1@NTC0b	2,01±0,08	1,87±0,61	48±5
Ru1@NTC1	0,99±0,04	1,02±0,50	73±9
Ru1@NTC2	1,23±0,07	1,47±0,49	66±8
Ru1@NTC3	1,41±0,07	1,25±0,50	60±9
Ru2@NTC1	2,83±0,11	3,80±0,90	40±6
Ru3@NTC1	1,90±0,10	1,42±0,60	58±7
Ru2@NTS1	1,17±0,06	5-8	100
Ru2@NTS2	2,43±0,11	2-6	75±8
Ru3@NTS1	0,37±0,01	5-8	100
Ru4@NTS1	0,24±0,01	1,5-5	100
Ru1/G0	3,24±0,14	2,52±0,70	-
Ru1/G40	3,15±0,14	2,45±0,72	-
Ru1/G140	2,96±0,11	2,43±0,70	-

Tableau 4.1 : Propriétés de différents systèmes catalytiques à base de ruthénium.

Les catalyseurs à base de ruthénium (ou également de palladium et de cobalt), dont la charge théorique visée est de 5 % en poids ont été préparés à partir de différents précurseurs cités dans les chapitres précédents. L'imprégnation par voie humide ne permet pas de déposer la quantité souhaitée de Ru sur les supports (Tableau 4.1). Nous avons réussi à déposer une charge de Ru de 1 à 2 % en poids sur les NTCs, de 0,2 à 2,5 % sur les NTSs et de 3 à 3,2 % sur les graphènes. Ceci peut être expliqué par la nature du précurseur et les conditions de traitement des supports qui ne sont pas les mêmes.

Catalyseurs ^a	Conversion (%) ^b					Sélectivité (%) ^{b,c}			TOF (h ⁻¹) ^c
	0,25h	0,5h	1h	2h	3h	HCAL	COL	HCOL	
Ru1@NTC0	31,6	48,8	68,6	80,2	95,0	21,9	17,9	60,2	223,2
Ru1@NTC0b	32,5	49,1	70,1	84,1	94,7	18,0	22,5	59,5	240,2
Ru1@NTC1	30,4	47,6	67,0	78,5	85,2	13,8	30,4	55,8	438,7
Ru1@NTC2	34,0	53,3	69,7	83,0	94,0	13,9	30,1	56,0	389,6
Ru1@NTC3	33,1	51,5	70,0	83,1	94,4	14,1	28,7	57,2	341,3
Ru2@NTC1	31,2	54,4	69,7	82,9	94,5	19,3	22,3	58,4	170,2
Ru3@NTC1	32,8	51,3	70,3	83,4	94,0	15,5	28,0	56,5	252,2
Ru2@NTS1	18,5	27,4	33,2	38,4	42,2	33,7	21,4	44,9	183,8
Ru2@NTS2	36,4	46,3	70,2	77,5	83,3	40,1	17,5	42,4	174,7
Ru3@NTS1	7,1	9,2	10,0	11,4	13,5	39,3	13,4	47,3	186,0
Ru4@NTS1	4,0	6,1	6,9	8,5	9,3	44,6	9,9	45,5	197,5
Ru1/G0	9,2	15,0	19,8	25,6	30,3	62,2	5,4	32,4	47,9
Ru1/G40	10,0	15,8	21,3	27,2	30,5	59,2	5,8	35,0	50,1
Ru1/G140	9,8	16,2	21,6	27,5	31,0	58,9	6,0	35,1	52,1

^a Les catalyseurs sont réduits à 300°C ; P = 20 bar ; T = 100°C ; m_{CAL} = 2,0g ; 900 rpm ; m_{catalyseur} = 0,1g ; V_{dioxane} = 40 ml ; m_{anisole} = 0,4g. ^b Détermination par GC. ^c Sélectivité et TOF après 3h de réaction.

Tableau 4.2 : Résultats des tests catalytiques effectués sur l'ensemble des catalyseurs à base de Ru déposés sur NTCs, NTSs ou sur du graphène.

Les résultats obtenus montrent que les systèmes catalytiques Ru@NTCs sont très actifs dans la réaction étudiée avec une conversion de 85 à 95 % après 3h de réaction, et des TOF supérieur à 440 h⁻¹ pour des chargements en Ru de 1 à 2,8 %. Pour les systèmes Ru@NTSs, la conversion obtenue varie dans une large gamme de 9 à 83 % du fait que la quantité de Ru chargé sur chaque échantillon est très différente (de 0,24 à 2,43 %). Tandis que les systèmes

Ru/G montrent la conversion la plus basse (environ 30 %) bien que ces systèmes présentent le chargement en ruthénium le plus élevé (environ 3 %).

La différence la plus remarquable entre ces différents systèmes concerne l'activité catalytique (Figure 4.3). De fait, l'utilisation de NTCs comme support permet d'augmenter l'activité catalytique par rapport au support NTSs et au graphène (Tableau 4.2). En comparant les différents supports, les NTCs permettent la meilleure activité catalytique (TOF entre 170 et 440 h⁻¹), tandis que les valeurs de TOF obtenues dans le cas des NTSs et de graphène sont de 175-198 h⁻¹ et de 48-52 h⁻¹, respectivement.

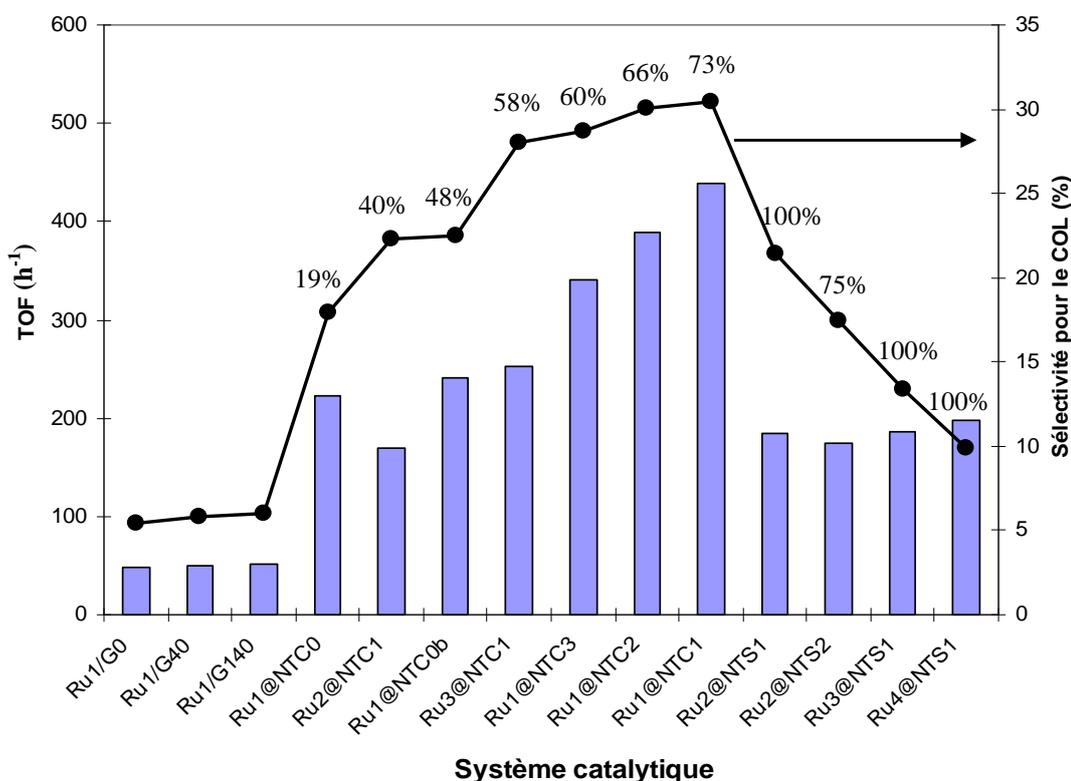


Figure 4.3 : Activité catalytique et sélectivité pour le COL des différents catalyseurs à base de Ru après 3h de réaction. Les valeurs de taux de confinement sont indiquées pour chaque système.

Une autre différence a également été observée entre tous ces systèmes catalytiques en termes de sélectivité du produit. De fait, tous les catalyseurs étudiés conduisent à la formation de trois produits le HCAL, COL et HCOL. Par contre, pour les catalyseurs Ru@NTCs, la sélectivité en COL augmente en fonction du taux de confinement (de 17,9 à 30,4 % après 3h de réaction, ce qui correspond à un taux de confinement de 19 à 73 %, respectivement, Figure

4.3). Pour les catalyseurs Ru@NTSs, ils présentent la sélectivité pour le COL la plus basse (de 10 à 21,4 %). Tandis que dans le cas du support de graphène, le produit principal obtenu est le HCAL (~ 60 %), la sélectivité en COL étant seulement ~ 6%.

Une autre comparaison de la sélectivité en produits obtenue avec les différents catalyseurs à isoconversion de 32 % est présentée sur la Figure 4.4. Les résultats obtenus montrent qu'à une conversion relative basse, une différence significative de sélectivité en COL entre les systèmes Ru@NTCs et Ru/G n'est pas observée (5-11,5 % et 5-6 %, respectivement). A l'inverse, le système Ru2@NTS1 présente une meilleure sélectivité en COL (23,5 %). De plus, la sélectivité en HCAL (38 %) est également inférieure significativement à celle obtenue pour les systèmes Ru@NTCs et Ru/G (~ 60-70 %).

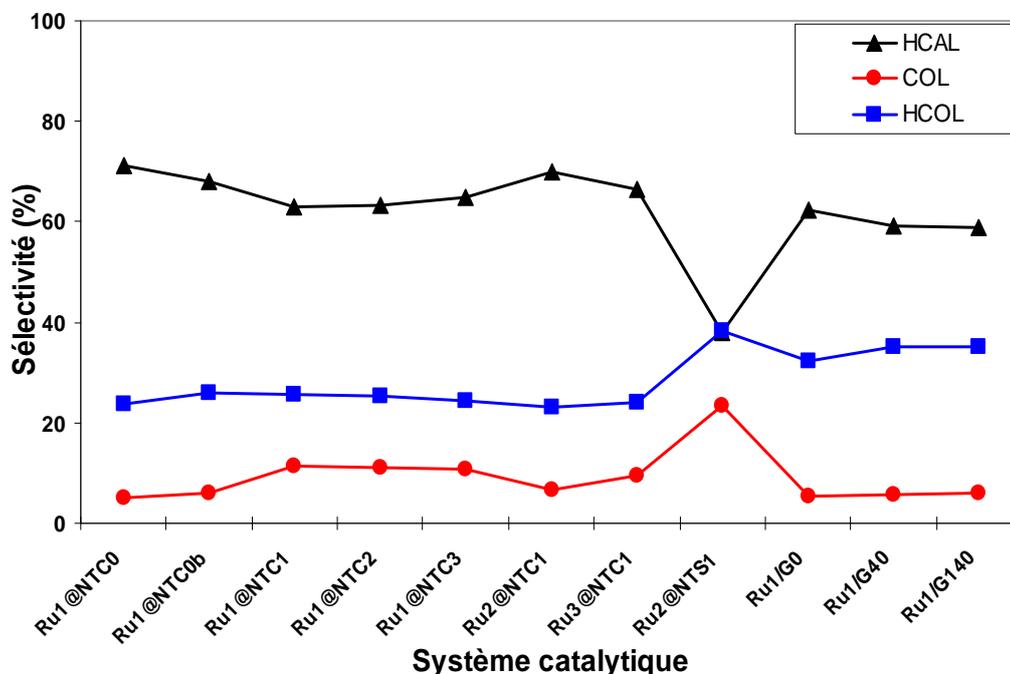


Figure 4.4 : Sélectivité des différents catalyseurs à base de ruthénium à isoconversion de 32 %.

Ces résultats confirment que la sélectivité du produit est différente en fonction de la nature du support et particulièrement, de l'activité catalytique des catalyseurs. De fait, la Figure 4.5 représente la comparaison de la sélectivité en différents produits entre trois systèmes catalytiques de Ru1@NTC1, Ru2@NTS1 et Ru1@G140. Elle montre une différence significative de sélectivité sur les différents supports en fonction du temps de la réaction. Pour tous les trois systèmes, la sélectivité en COL dépend de la durée de la réaction, elle augmente légèrement en fonction du temps de la réaction et atteint la valeur maximale après 1-2h de

réaction (7 %, 31 % et 23,5 % pour les catalyseurs Ru1/G140, Ru1@NTC1 et Ru2@NTS1, respectivement).

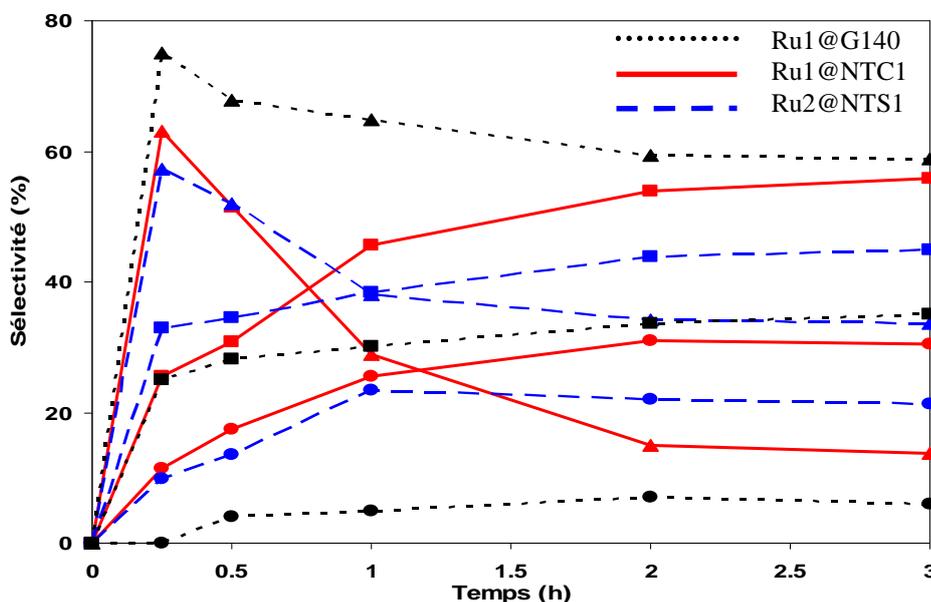


Figure 4.5 : Sélectivité des différents catalyseurs Ru1/G140, Ru1@NTC1, Ru1@NTS1 en fonction du temps : ● COL ; ■ HCOL ; ▲ HCAL.

IV.1.2.2 Catalyseurs à base de cobalt

Dans cette section, les différents systèmes catalytiques Co@NTCs présentés dans le chapitre II ont été utilisés comme catalyseurs. Les tableaux 4.3 et 4.4 regroupent les propriétés de l'ensemble des catalyseurs à base de cobalt et les résultats des tests catalytiques obtenus, respectivement :

Catalyseurs	Co (%)	Taille des NPs de Co (nm)	Taux de confinement (%)
Co@NTC0	3,17±01,8	3,48±0,90	15±8
Co@NTC0b	3,28±0,18	3,25±0,90	38±7
Co@NTC1	2,72±0,10	2,72±0,82	64±9
Co@NTC2	3,02±0,15	2,95±0,80	62±10
Co@NTC3	2,94±0,15	2,88±0,84	53±8

Tableau 4.3 : Propriétés des différents systèmes catalytiques Co@NTCs.

Catalyseurs ^a	Conversion (%) ^b					Sélectivité (%) ^{b,c}			TOF (h ⁻¹) ^c
	0,25h	0,5h	1h	2h	3h	HCAL	COL	HCOL	
Co@NTC0	6,2	9,1	25,4	30,9	36,4	64,2	9,2	26,6	34,1
Co@NTC0b	6,2	9,4	26,3	31,7	36,3	62,3	10,0	27,7	32,8
Co@NTC1	9,2	11,4	28,9	34,7	40,1	59,0	12,6	28,4	43,8
Co@NTC2	8,6	14,0	29,7	35,8	39,6	60,1	11,9	28,0	38,9
Co@NTC3	8,1	10,5	24,8	32,4	39,1	61,5	10,6	27,9	39,5

^a Les catalyseurs sont réduits à 300°C ; P = 20 bar ; T = 100°C ; m_{CAL} = 2,0g ; 900 rpm ; m_{catalyseur} = 0,1g ; V_{dioxane} = 40 ml ; m_{anisole} = 0,4g. ^b Détermination par GC. ^c Sélectivité et TOF après 3h de réaction.

Tableau 4.4 : Résultats des tests catalytiques effectués sur l'ensemble des catalyseurs Co@NTCs.

Les résultats obtenus montrent que les systèmes catalytiques de Co@NTCs sont moins actifs dans la réaction d'hydrogénation avec une conversion d'environ 35-40 % après 3h de réaction (Tableau 4.4). L'activité catalytique (TOF) de tous les systèmes Co@NTCs varie de 33 à 44 h⁻¹, elle augmente légèrement avec le taux de confinement (~ 30 % d'augmentation entre Co@NTC0 et Co@NTC1).

En fonction du taux de confinement (Co@NTC0 < Co@NTC0b < Co@NTC3 < Co@NTC2 < Co@NTC1), la sélectivité pour le COL et le HCOL est augmentée de 9,2 à 12,6 % et de 26,6 à 28,4 %, respectivement, ce qui correspond à une diminution de la sélectivité pour le HCAL (de 64,2 à 59,0 %) (Figure 4.6). Par contre, les résultats obtenus montrent également que dans le cas des catalyseurs à base de cobalt, la différence sur la performance catalytique (la conversion et la sélectivité) entre les cinq systèmes catalytiques de Co@NTCs n'est pas significative. Ceci peut être expliqué par la nature du métal, le Co étant moins actif dans la réaction d'hydrogénation [11].

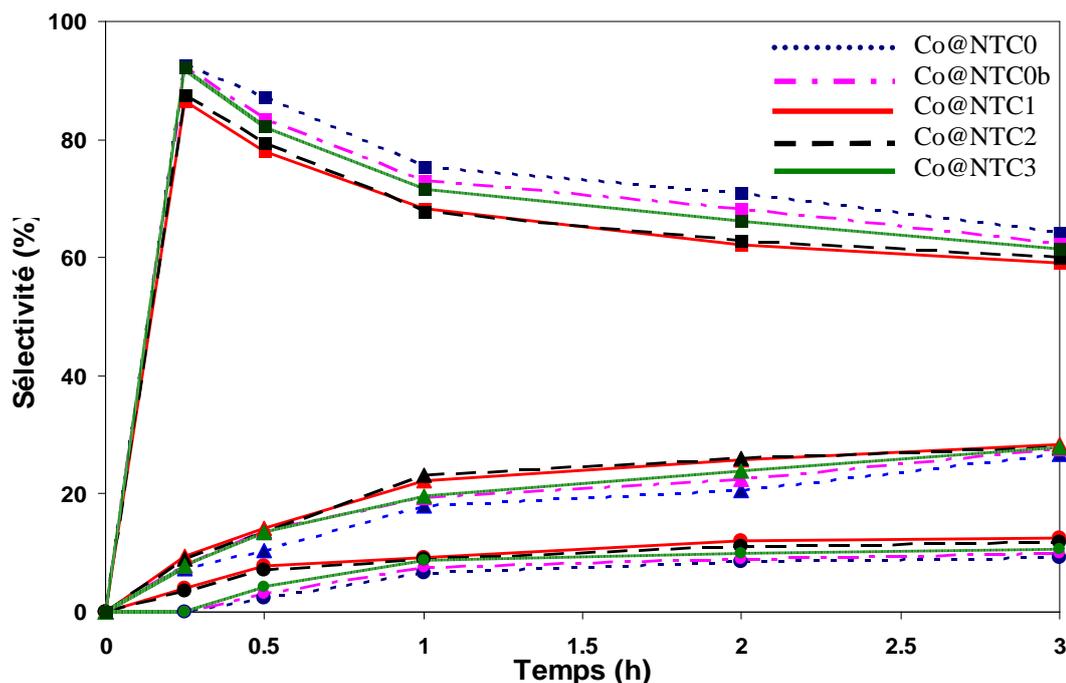


Figure 4.6 : Sélectivité des différents catalyseurs Co@NTCs
 ● COL ; ▲ HCOL ; ■ HCAL.

IV.1.2.3 Catalyseurs à base de palladium

Dans cette section, les différents systèmes catalytiques de Pd@NTCs synthétisés (voir chapitre II) ont été utilisés comme catalyseurs pour l'hydrogénation du CAL. Les tableaux 4.5 et 4.6 présentent les propriétés des différents catalyseurs à base de palladium et les résultats des tests catalytiques obtenus, respectivement :

Catalyseurs	Pd (%)	Taille des NPs de Pd (nm)	Taux de confinement (%)
Pd1@NTC0	3,25±0,17	4,15±1,12	13±8
Pd1@NTC0b	3,08±0,14	4,01±1,10	35±8
Pd1@NTC1	1,24±0,07	1,15±0,50	72±10
Pd1@NTC2	2,48±0,14	3,85±1,01	60±7
Pd1@NTC3	1,64±0,09	2,48±0,62	58±9
Pd2@NTC1	2,20±0,14	3,48±0,90	58±7

Tableau 4.5 : Propriétés des différents systèmes catalytiques Pd@NTCs.

Catalyseurs ^a	Conversion (%) ^b					Sélectivité (%) ^{b,c}			TOF (h ⁻¹) ^c
	0,25h	0,5h	1h	2h	3h	HCAL	COL	HCOL	
Pd1@NTC0	51,8	80,3	88,5	95,7	100	34,2	0	65,8	163,7
Pd1@NTC0b	54,8	84,3	89,4	95,8	100	40,9	0	59,1	172,7
Pd1@NTC1	50,5	79,4	88,1	93,4	100	60,9	0	39,1	429,1
Pd1@NTC2	52,3	83,8	90,0	95,0	100	59,8	0	40,2	214,5
Pd1@NTC3	51,0	80,1	88,2	93,8	100	58,8	0	41,2	324,4
Pd2@NTC1	52,0	84,0	88,8	95,2	100	59,0	0	41,0	241,8

^a Les catalyseurs sont réduits à 300°C ; P = 20 bar ; T = 100°C ; m_{CAL} = 2,0g ; 900 rpm ; m_{catalyseur} = 0,1g ; V_{dioxane} = 40 ml ; m_{anisole} = 0,4g. ^b Détermination par GC. ^c Sélectivité et TOF après 3h de réaction.

Tableau 4.6 : Résultats des tests catalytiques effectués sur l'ensemble des catalyseurs Pd@NTCs.

Les résultats obtenus montrent que les systèmes catalytiques Pd@NTCs sont très actifs dans cette réaction avec une conversion de 50 % et de 100 % après 15 min et 3h de réaction, respectivement (Tableau 4.6). Une bonne activité de tous les systèmes Pd@NTCs a également été obtenue (TOF entre 160 et 430 h⁻¹). De plus, l'activité catalytique de ces systèmes augmente avec l'augmentation de la dispersion du métal. De fait, le système Pd1@NTC1 dont la taille moyenne des particules de Pd est la plus petite (1,15 nm), est particulièrement actif pour la réaction étudiée et leur activité est 2,5 fois supérieure à celle des systèmes Pd1@NTC0 et Pd1@NTC0b (~ 4,0 nm de taille de particules) (Tableau 4.5).

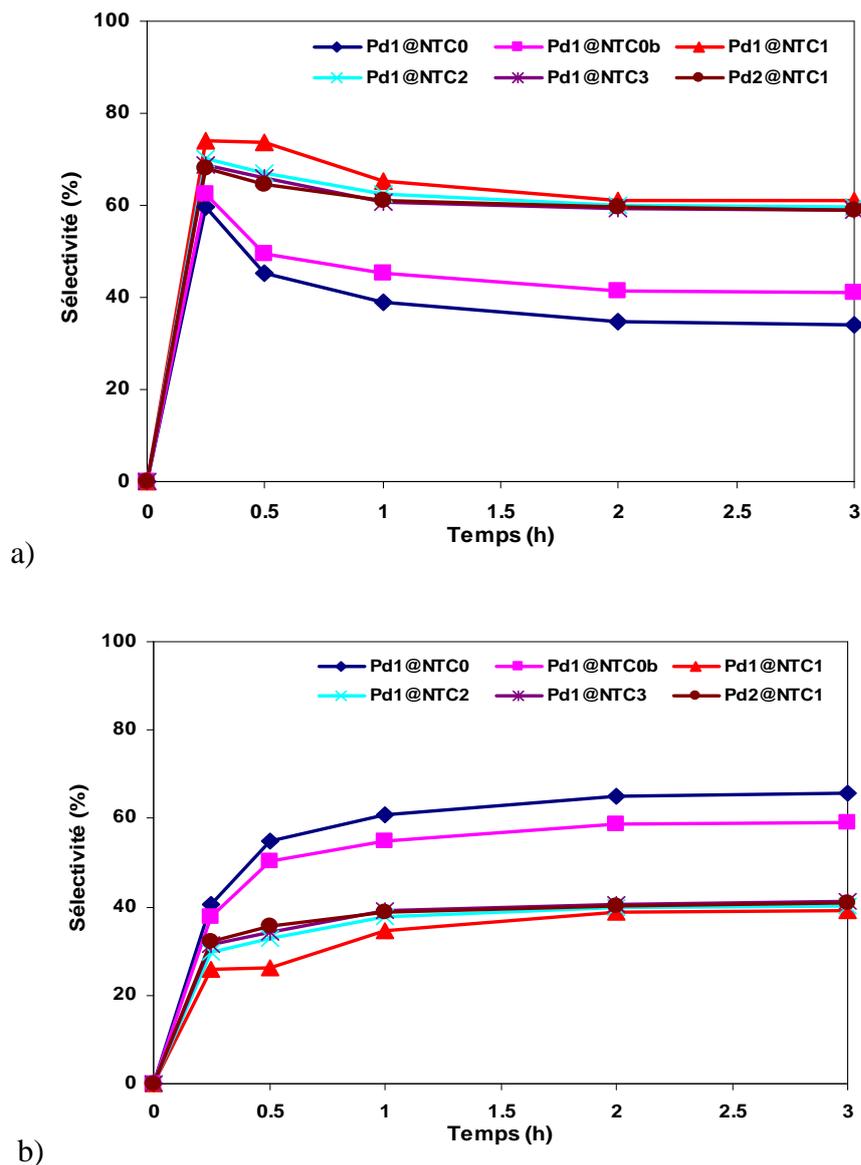


Figure 4.7 : Sélectivité pour a) HCAL et b) HCOL des différents catalyseurs Pd@NTCs.

Une différence significative sur la sélectivité du produit a été observée dans le cas des catalyseurs Pd@NTCs (Figure 4.7) par rapport aux Ru@NTCs et aux Co@NTCs. De fait, pour tous les systèmes Pd@NTCs, les produits obtenus sont uniquement HCAL et HCOL, le COL n'est pas observé. De plus, la sélectivité du produit est également changée en fonction du taux de confinement (Tableau 4.6, Figure 4.7). Pour les systèmes Pd1@NTC0 et Pd1@NTC0b, le produit principal est HCOL, indiquant une hydrogénation totale des liaisons C=C et C=O. La sélectivité en HCOL augmente en fonction de la durée de la réaction et atteint de 59-65 % après 3h de réaction (Figure 4.7 b). Par contre, pour les systèmes Pd1@NTC1, Pd1@NTC2 et Pd1@NTC3, le produit principal est HCAL (environ 60 % de sélectivité à 100 % de conversion), ce qui indique une hydrogénation sélective de la liaison

C=C. La sélectivité pour le HCAL dépend de la durée de la réaction, le maximum a été obtenu après 15 min de réaction (environ 68-74 %, Figure 4.7 a).

IV.1.2.4 Catalyseurs bimétalliques à base de palladium et de ruthénium

Dans cette section, les différents systèmes catalytiques à base de RuPd confinés à l'intérieur de NTCs de grand diamètre interne (~ 40 nm) préparés précédemment (Ru@NTC4-6, voir la section III.3.2.2.3) ont été utilisés comme catalyseurs de la réaction d'hydrogénation du CAL. Dans le but de comparer l'influence du diamètre interne du support NTCs sur les performances catalytiques, nous avons préparé également un autre catalyseur à base de RuPd confinés à l'intérieur de NTC1 (RuPd@NTC1) à partir des précurseurs [Ru(NO)(NO₃)₃] et [Pd(NO₃)₂]. La Figure 4.8 représente les clichés de MET des différents systèmes RuPd@NTCs. Tandis que le taux de confinement et la taille moyenne des particules de RuPd obtenus pour tous ces systèmes sont présentés sur le Tableau 4.7.

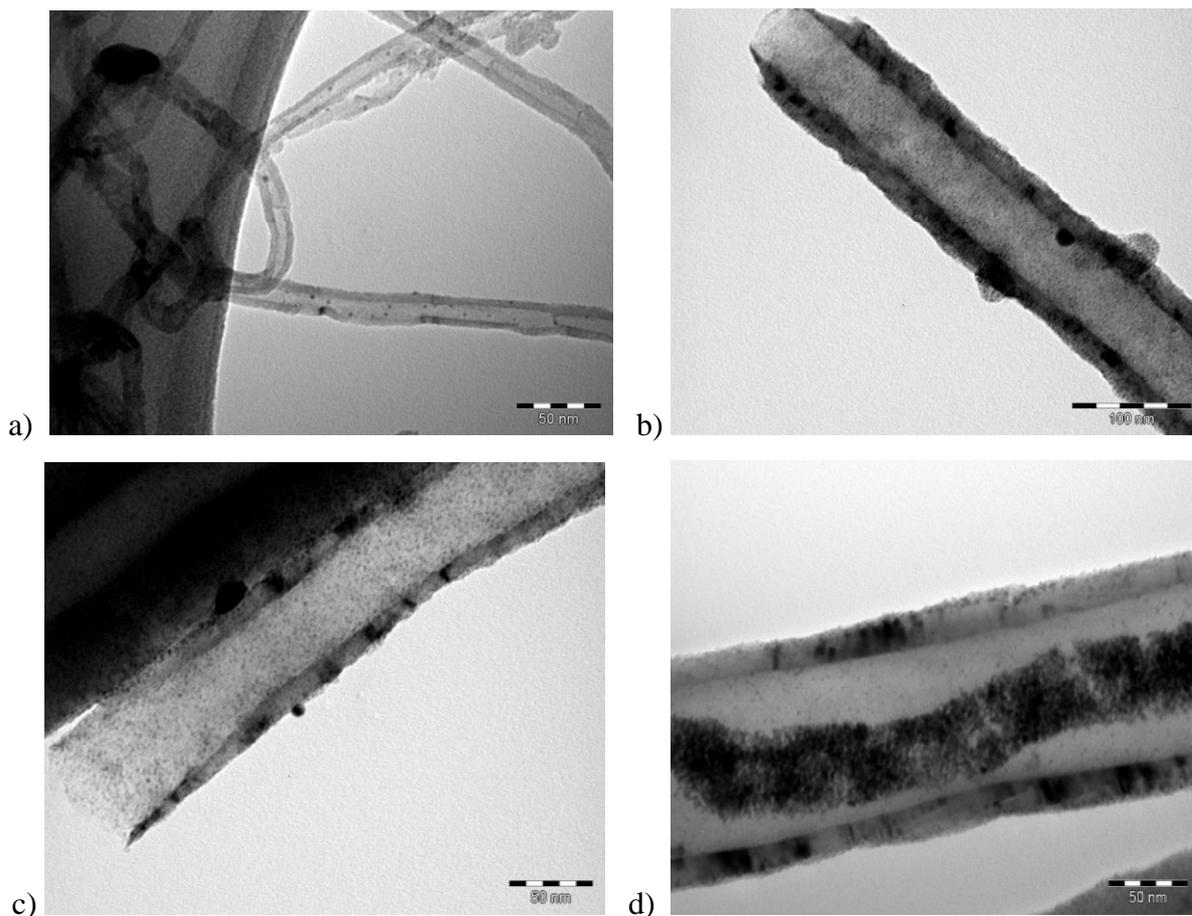


Figure 4.8 : Clichés MET de systèmes RuPd@NTCs :

a) NTC1, b) NTC4, c) NTC5 et d) NTC6.

Catalyseurs	RuPd (%)	Taille des NPs de RuPd (nm)	Taux de confinement (%)
RuPd@NTC1	2,17±0,10 (1,33±0,07) ¹	1,12±0,60	73±9
RuPd@NTC4	3,23±0,18 (1,93±0,08) ¹	2,75±0,80	68±9
RuPd@NTC5	3,18±0,18 (2,10±0,10) ¹	2,35±0,64	84±9
RuPd@NTC6	3,09±0,18 (1,81±0,08) ¹	2,27±0,60	92±9

¹ % Pd

Tableau 4.7 : Propriétés des différents systèmes catalytiques à base de RuPd.

Le Tableau 4.8 regroupe les résultats des tests catalytiques de l'ensemble des catalyseurs à base de RuPd.

Catalyseurs ^a	Conversion (%) ^b					Sélectivité (%) ^{b,c}			TOF (h ⁻¹) ^c
	0,25h	0,5h	1h	2h	3h	HCAL	COL	HCOL	
RuPd@NTC1	62,6	81,8	88,6	98,7	100	22,4	37,9	39,7	242,4
RuPd@NTC4	32,5	56,1	75,5	87,2	97,1	42,2	38,5	19,3	159,5
RuPd@NTC5	34,2	57,6	76,0	87,3	97,8	45,2	42,0	12,8	161,0
RuPd@NTC6	39,7	59,3	75,7	88,2	98,0	38,9	50,1	11,0	166,3

^a Les catalyseurs sont réduits à 300°C ; P = 20 bar ; T = 100°C ; m_{CAL} = 2,0g ; 900 rpm ; m_{catalyseur} = 0,1g ; V_{dioxane} = 40 ml ; m_{anisole} = 0,4g. ^b Détermination par GC. ^c Sélectivité et TOF après 3h de réaction.

Tableau 4.8 : Résultats des tests catalytiques effectués sur l'ensemble des catalyseurs RuPd@NTCs.

Les résultats obtenus montrent que les systèmes catalytiques RuPd@NTCs sont très actifs dans cette réaction avec une conversion complète après 3h de réaction. En particulier, dans le cas de RuPd@NTC1, une conversion très élevée de 62,6 % obtenue après seulement 15 min de réaction par rapport de celle obtenue dans le cas de Ru@NTC4-6 (40-50 %). La

meilleure activité est également observée dans le cas de RuPd@NTC1 (TOF de 242,2 h⁻¹). Pour les autres catalyseurs, la valeur du TOF est d'environ 160-166 h⁻¹. Les résultats obtenus indiquent que l'utilisation de NTCs de petit diamètre interne permet d'augmenter la performance catalytique par rapport au support de NTCs de grand diamètre [11]. Ceci peut s'expliquer par la différence de dispersion du métal. De fait, le RuPd@NTC1 présente les particules les plus petites (1,12±0,50 nm de taille moyenne, Tableau 4.7).

En plus, une différence significative au niveau de la selectivité a également été observée entre ces quatre catalyseurs (Figure 4.9).

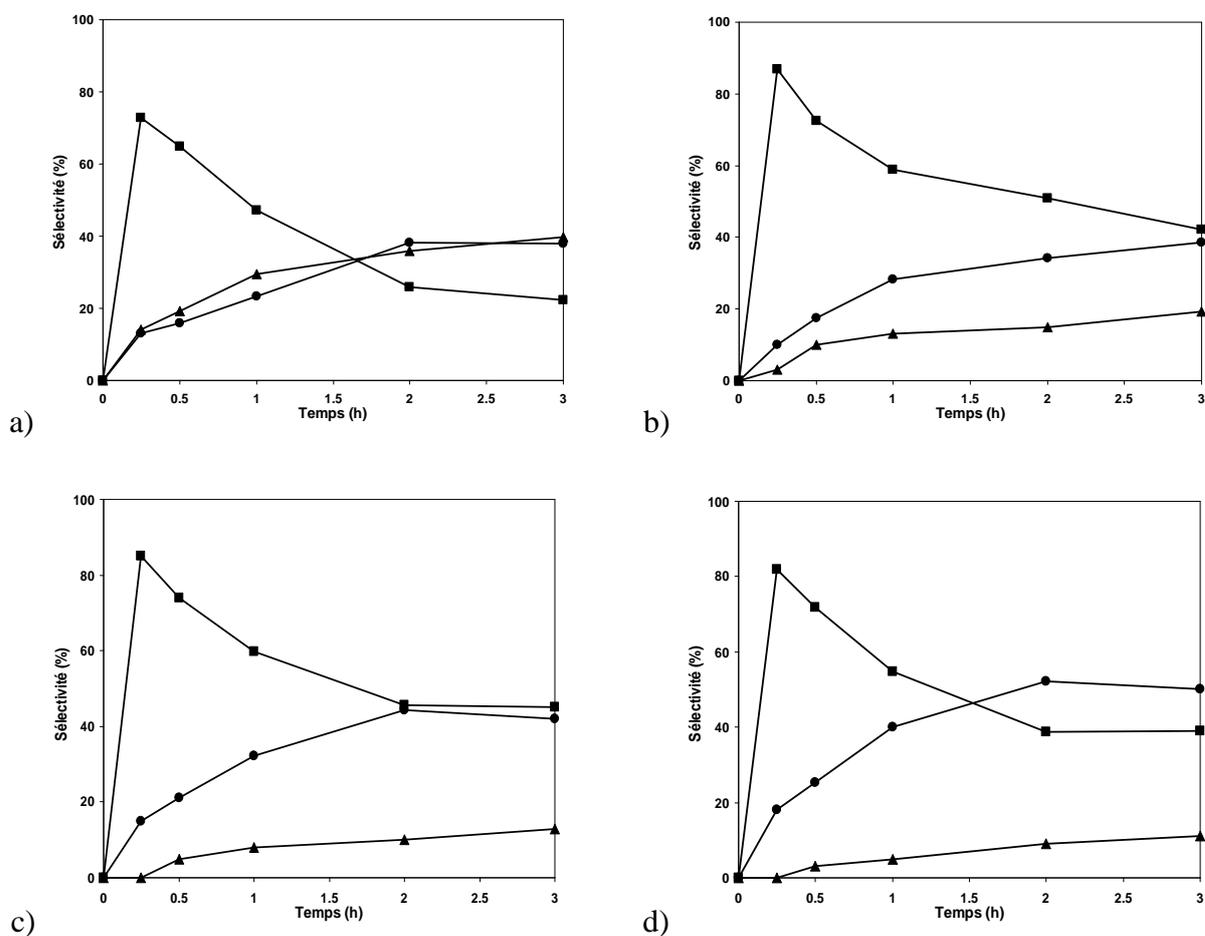


Figure 4.9 : Sélectivité des différents catalyseurs RuPd@NTCs
a) RuPd@NTC1, b) RuPd@NTC4, c) RuPd@NTC5, d) RuPd@NTC6,
● COL ; ▲ HCOL ; ■ HCAL.

Les résultats obtenus dans la Figure 4.9 montrent que pour les trois catalyseurs RuPd@NTC4-6, la sélectivité en COL est améliorée par rapport à celle obtenue dans le cas de RuPd@NTC1. De fait, après 3h de réaction, ces trois catalyseurs présentent une selectivité en

COL (~ 40-50 %) significativement supérieure à celle du HCOL (~ 11-19 %). De plus, la sélectivité augmente en fonction du taux de confinement ($\text{RuPd@NTC4} < \text{RuPd@NTC5} < \text{RuPd@NTC6}$). Par contre, dans le cas de RuPd@NTC1 , les proportions de COL et HCOL sont identiques (~ 38 %, Figure 4.9 a). De plus, la différence de sélectivité en COL de ces quatre catalyseurs peut être observée clairement en comparant la sélectivité des trois produits à isoconversion de 88 % (Figure 4.10). Les résultats obtenus confirment que le système RuPd@NTC6 donne une meilleure sélectivité en COL (52,4 %), tandis que celle en HCOL est seulement de 9,1 %. A l'inverse, le système RuPd@NTC1 présente toujours une sélectivité similaire pour le COL et le HCOL (23,3 et 29,4 %, respectivement).

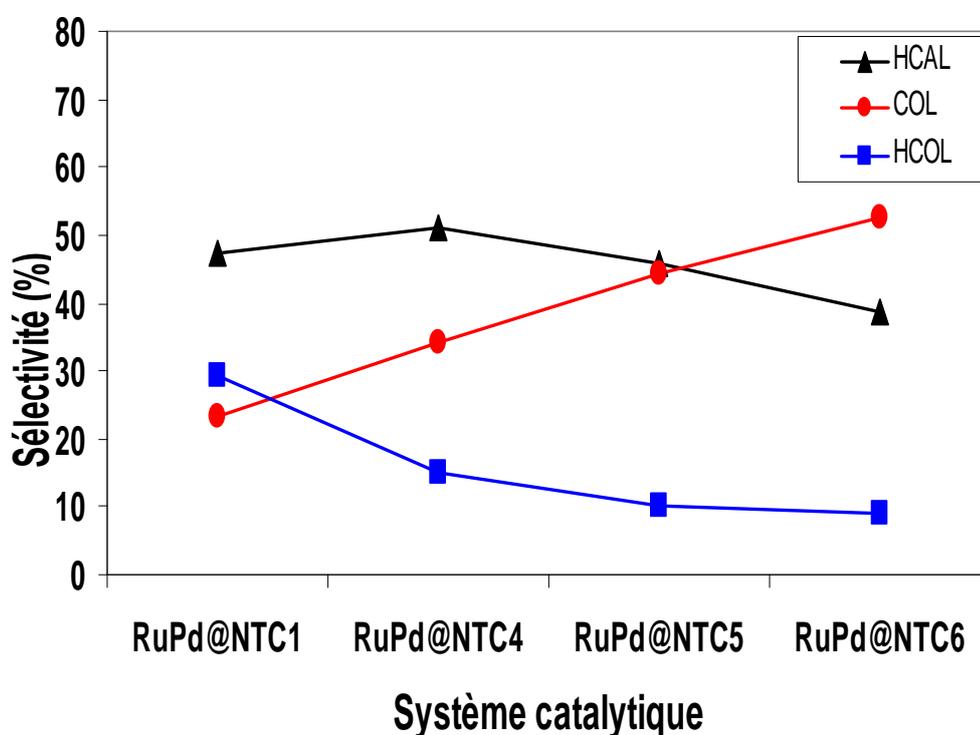


Figure 4.10 : Sélectivité des différents catalyseurs RuPd@NTCs à isoconversion de 88 %.

IV.1.2.5 Discussion

De nombreuses explications à la sélectivité en différents produits (HCAL, COL ou HCOL) ont été rapportées pour des catalyseurs supportés sur les parois internes et externes de NTCs tels que : (i) l'interaction métal-support (la modification électronique par le transfert d'électrons entre le métal et le support entraînant une modification de l'adsorption et de la sélectivité des produits [17,18] ; (ii) l'absence totale de microporosité, comme trouvé sur

d'autres supports carbonés comme le charbon actif, qui peut modifier le temps de séjour des réactifs et des produits et également leurs propriétés d'adsorption ; (iii) la taille des particules métalliques, il est bien montré que la sélectivité en COL augmente avec l'augmentation de la taille des particules et que cet effet est particulièrement marqué avec des particules > 3 nm [19] et (iv) la présence de groupes oxygénés sur la surface des NTCs qui pourrait influencer de manière significative la sélectivité catalytique en modifiant le mode d'adsorption du réactif ou le désorption des produits [20]. Cependant, dans notre cas, les particules métalliques sont situées principalement dans le canal des NTCs, qui peuvent être moins affectées par la présence de groupes oxygénés comme observé dans le cas de catalyseur à base de métal supporté sur la surface des NTCs [7].

De fait, les résultats des tests catalytiques obtenus montrent que les catalyseurs à base de Ru favorise l'hydrogénation de la liaison C=O du CAL, tandis que l'hydrogénation sélective de la liaison C=C est bien observée dans le cas des catalyseurs à base de Pd [7,12]. Les catalyseurs à base de Co ne présentent pas une bonne activité catalytique pour la réaction d'hydrogénation, avec des conversions (~ 40 %) nettement plus basses que celles obtenues dans le cas du Ru et du Pd (90-100 %). Nos résultats ont également montré que les catalyseurs bimétalliques RuPd@NTCs présentent une sélectivité plus élevée en COL en comparaison avec les catalyseurs mono-métalliques Ru@NTCs et Pd@NTCs [12].

Plusieurs études de la littérature montrent que la taille des particules métalliques est un des facteurs les plus importants pour la sélectivité en COL. Une plus grande sélectivité avec l'augmentation de la taille des particules métalliques, attribué à la faible probabilité d'activation de la liaison C=C par rapport à la liaison C=O sur les particules plus grosses, a également été rapportée [21]. Il est également proposé que la sélectivité observée en COL dépend de la présence de sites sur la surface du catalyseur qui peuvent activer le groupe carbonyle et fournir facilement de l'hydrogène. Le CAL peut se lier à la surface des particules métalliques via le groupe C=O et/ou le groupe C=C [22,23]. Selon le mode d'adsorption, la formation de COL ou HCAL peut être préférée. La proportion des différents modes d'adsorption sur les différents plans de la phase métallique dépend de la taille des particules et des contraintes stériques entre le groupe phényle et la surface plane d'une grande particule métallique. Dans notre étude, dans le cas du support NTCs de petit diamètre (NTC0-3), la plupart des particules de Ru ou de RuPd présentent une taille moyenne < 3 nm, l'influence de la taille des particules sur la sélectivité en COL n'est pas ainsi exprimé clairement. Par contre, dans le cas de support de NTCs de grand diamètre (NTC4-6) où la concentration de

nanoparticules à l'intérieur de NTCs est plus élevée, la différence sur la sélectivité en COL est plus marquée. De fait, en comparant les trois catalyseurs bimétalliques RuPd@NTC1 et RuPd@NTC5-6, on peut trouver que la taille des particules de RuPd obtenue dans le cas de RuPd@NTC5-6 ($2,2\pm 0,6$ - $2,3\pm 0,6$ nm) est plus grande que celle obtenue dans le cas de RuPd@NTC1 ($1,1\pm 0,6$ nm), l'adsorption du CAL sur les catalyseurs RuPd@NTC5-6 peut ainsi être différente par rapport à celle sur le RuPd@NTC1. Pour les RuPd@NTC5-6, le CAL peut être adsorbé préférentiellement sur la surface de particules de RuPd par le groupe C=O, via le don d'une paire d'électrons de l'atome d'oxygène. En même temps, l'hydrogène chimisorbée sur RuPd peut attaquer l'atome de carbone du groupe carbonyle.

De plus, la sélectivité accrue en COL dans le cas de catalyseurs à base de Ru ou de RuPd dont le taux de confinement est élevé (par exemple, RuPd@NTC6) peut être expliqué en termes de transfert d'électrons π à partir des plans graphitiques vers les particules métalliques. De cette manière, la densité de charge sur les métaux augmente, ce qui entraîne une diminution de la probabilité d'activation de liaison C=C [24]. On s'attendait à ce que la surface concave à l'intérieur des NTCs puisse induire un effet électronique particulier. La courbure du canal des NTCs peut également induire une modification de l'adsorption moléculaire sur la phase métallique, qui à son tour, modifie l'activité catalytique et/ou la sélectivité des produits de réaction. Dans cette étude, la sélectivité en COL peut être linéairement corrélée au pourcentage de nanoparticules situées à l'intérieur de NTCs, ce qui est exprimée plus significativement dans le cas de support NTCs de grand diamètre (Figure 4.11). Ces résultats peuvent être attribués au confinement à la fois de la phase active et des réactifs dans la cavité interne des NTCs. En particulier, outre la forte concentration de nanoparticules de RuPd à l'intérieur de NTC6, une explication raisonnable de la performance remarquable de ce système pourrait être les propriétés d'adsorption des NTC6, où la surface externe est passivée par des groupes amides à longue chaîne alkyle. Ceci devrait permettre une augmentation de la concentration en CAL autour des nanoparticules actives présentes dans la cavité interne [10].

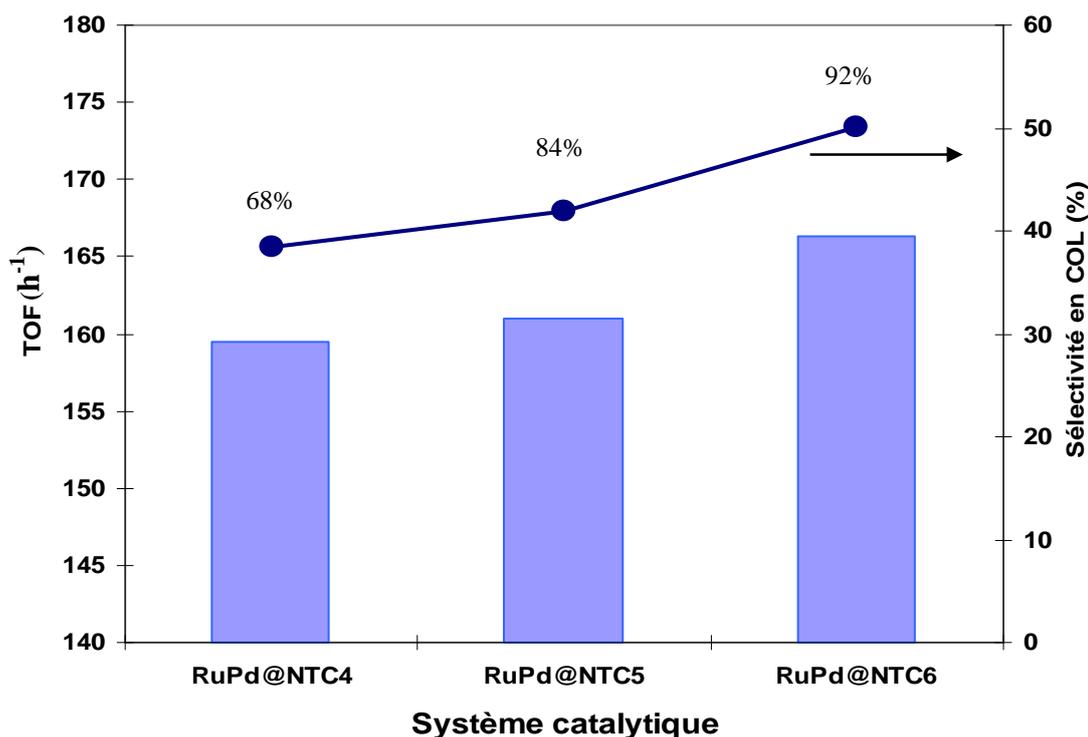


Figure 4.11 : Activité catalytique et sélectivité pour le COL des différents catalyseurs PdRu@NTC4-6. Valeurs de taux de confinement sont indiquées pour chaque système.

De façon similaire pour les systèmes Ru@NTSs, trois systèmes Ru₂@NTS1, Ru₃@NTS1 et Ru₄@NTS1 dont les taux de confinement sont de 100 % présentent une relation linéaire entre la sélectivité en COL et la taille des particules de Ru. De fait, le Ru₂@NTS1 dont la taille des particules est la plus grande (5-8 nm) présente une meilleure sélectivité en COL (21,4 %), tandis que celle obtenue pour le Ru₄@NTS1 est seulement de 9,9 % (taille des particules de Ru : 1,5-5 nm). Par contre, en comparant deux systèmes Ru₂@NTS1 et Ru₂@NTS2 (75 % de taux de confinement), on trouve que bien que le Ru₂@NTS2 présente des particules de Ru plus petites (2-6 nm), la sélectivité en COL est seulement de 17,5 %. Ce résultat confirme que la sélectivité en COL est améliorée sur des particules de Ru situant à l'intérieur de tubes, ce qui est en accord avec le cas du support NTC.

De plus, le support NTC semble présenter une meilleure sélectivité en COL (20-30 %) par rapport à 10-20 % obtenue dans le cas du support NTS. Ceci peut être expliqué par l'interaction métal-support qui influence l'adsorption du réactif de CAL, et également, la sélectivité en produits (les particules de Ru sont mieux dispersées sur les supports NTCs par rapport à NTSs).

IV.2 CATALYSEURS A BASE DE COMPLEXES METALLIQUES

IV.2.1 Hydrogénation du 1-hexène

Les systèmes catalytiques à base de phase LIs contenant les complexes métalliques (Ru et Rh) immobilisés sur les supports classiques (SiO_2 , Al_2O_3 , AC,...) ont été largement étudiés dans la réaction d'hydrogénation des oléfines [25,26]. Généralement, ces systèmes présentent deux avantages principaux par rapport aux systèmes homogènes et biphasiques : une bonne activité catalytique et un meilleur recyclage.

Les nanotubes de carbone peuvent offrir des avantages significatifs par rapport aux autres supports classiques en raison de leur nature mésoporeuse [15], qui évite les limitations par transfert de masse et qui permet d'opérer dans la cavité interne, entraînant des activités et/ou sélectivité souvent élevées [27].

Dans cette section, l'activité catalytique des systèmes catalytiques [Rh]/LIs@NTCs décrits dans la section III.3.2.2.2 a été étudiée pour la réaction d'hydrogénation du 1-hexène. La réaction a été effectuée dans un autoclave à 40°C sous 25 bar de dihydrogène en utilisant l'heptane comme solvant et l'anisole comme standard interne. L'hydrogénation catalytique du 1-hexène est présentée dans le schéma 4.2.

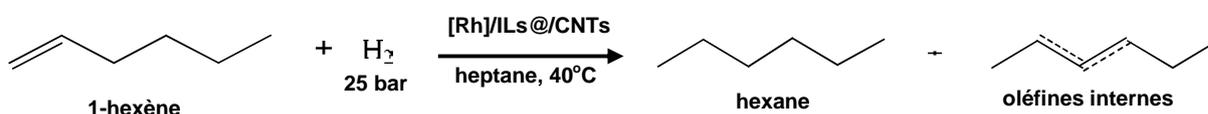


Schéma 4.2 : Hydrogénation du 1-hexène en utilisant le catalyseur [Rh]/LIs@NTCs.

Dans ces tests, 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 la valeur de TOF en h^{-1} .

Pour la conversion (%) = (mol 1-hexène converti / mol 1-hexène initial) * 100

pour la sélectivité (%) = (mol hexane / mol 1-hexène converti) * 100

et pour le TOF (h^{-1}) = mol 1-hexène converti / (mol catalyseur * temps)

IV.2.2 Résultats et discussion

Dans cette étude, dans le but d'évaluer l'influence de la nature du support NTCs sur la stabilité et la capacité de recyclage de catalyseur, tous les systèmes catalytiques après le premier test sont récupérés, lavés, filtrés, séchés modérément sous vide et enfin, réutilisés par un deuxième test. Le tableau 4.9 reporte les résultats des tests catalytiques obtenus pour le premier test :

Catalyseurs	Conversion (%) ^a				Sélectivité (%) ^{a,b}	TOF (h ⁻¹) ^b
	0,25h	0,5h	1h	2h		
[Rh]/LIs@NTC4-37	70,8	87,1	93,2	98,1	85,0	1410,0
[Rh]/LIs@NTC4-55	70,2	84,6	90,1	92,0	79,1	1323,7
[Rh]/LIs@NTC5-37	72,1	87,4	94,6	98,3	87,3	1410,0
[Rh]/LIs@NTC5-55	69,4	87,1	93,8	96,1	83,0	1381,2
[Rh]/LIs@NTC6-37	74,5	87,0	92,4	97,2	84,1	1395,6
[Rh]/LIs@NTC6-55	71,3	85,0	91,3	96,4	82,2	1381,2
[Rh]/LIs ^d	92,5	96,1	99,0	100	100	3597,0

Conditions de réaction : P = 25 bar ; T = 40°C ; n_{1-hexène} = 0,04 mol ; 900 rpm ; n_{catalyseur [Rh]} = 1,39.10⁻⁵ mol ; V_{heptane} = 55 ml. ^a Détermination par GC. ^b sélectivité et TOF après 2h de réaction. ^d V_{LIs} = 1ml, n_{1-hexène} = 0,1 mol.

Tableau 4.9 : Résultats du premier test catalytique effectué sur l'ensemble des catalyseurs [Rh]/LIs@NTCs.

Les résultats du Tableau 4.9 montrent que dans le premier test catalytique, aucune différence significative sur la performance catalytique entre les différents systèmes [Rh]/LIs@NTCs n'est observée. De fait, tous les systèmes catalytiques utilisés conduisent à une conversion > 90 % et une sélectivité en hexane de 79-85 % après 2h de réaction. Ils sont également très réactifs dans la réaction étudiée avec une activité catalytique élevée (TOF entre 1300-1400 h⁻¹). De plus, les catalyseurs contenant une grande quantité de LIs ([Rh]/LIs@NTCs-55) présentent une activité catalytique légèrement inférieure par rapport à celle observée pour les systèmes [Rh]/LIs@NTCs-37 contenant moins de LIs. Ceci peut être expliqué par le fait que la présence d'une grande quantité de LIs conduit à une diminution de

la surface de contact entre le catalyseur et le réactif du fait de la formation partielle d'un gel. Le catalyseur homogène à base de complexe de Rh immobilisé dans la phase de LIs ([Rh]/LIs) présente l'activité catalytique la plus élevée avec une conversion complète et une sélectivité de 100 % en hexane.

Après le deuxième test, un changement significatif des performances catalytiques a été observé pour les différents systèmes [Rh]/LIs@NTCs (Tableau 4.10).

Catalyseurs	Conversion (%) ^a				Sélectivité (%) ^{a,b}
	0,25h	0,5h	1h	2h	
[Rh]/LIs@NTC4-37	30,5	37,1	52,5	59,3	85,5
[Rh]/LIs@NTC4-55	30,9	38,6	51,7	59,4	83,1
[Rh]/LIs@NTC5-37	35,1	42,3	58,9	67,2	88,3
[Rh]/LIs@NTC5-55	37,4	47,1	59,4	66,7	83,5
[Rh]/LIs@NTC6-37	74,5	87,0	92,4	95,1	94,1
[Rh]/LIs@NTC6-55	75,3	88,0	93,3	95,8	93,4

Conditions de réaction : P = 25 bar ; T = 40°C ; n_{1-hexène} = 0,04 mol ; 900 rpm ; V_{heptane} = 55 ml .

^a Détermination par GC. ^b sélectivité après 2h de réaction.

Tableau 4.10 : Résultats du deuxième test catalytique effectué sur l'ensemble des catalyseurs [Rh]/LIs@NTCs.

De fait, tandis que les performances du système [Rh]/LIs@NTC6 sont maintenues, le reste des catalyseurs [Rh]/LIs@NTC4 et [Rh]/LIs@NTC5 présente une diminution nette de la conversion (59 et 67 %, respectivement). Cela pourrait s'expliquer par un lessivage du [Rh]/LIs présent sur la surface de NTC4 et NTC5 au cours de la réaction d'hydrogénation, tandis que dans le cas de NTC6, la plupart de la phase active [Rh]/LIs est présente dans la cavité interne, ce qui permet d'éviter le lessivage de la phase catalytique de liquide ionique lors de la réaction et ainsi, la phase de [Rh]/LIs est bien conservée. Ces résultats montrent que le confinement de la phase active à l'intérieur des NTCs joue un rôle décisif sur la stabilité et également, la capacité de recyclage du catalyseur. La Figure 4.12 représente la comparaison de la conversion de tous les systèmes de [Rh]/LIs@NTCs après 2h de réaction dans les deux tests.

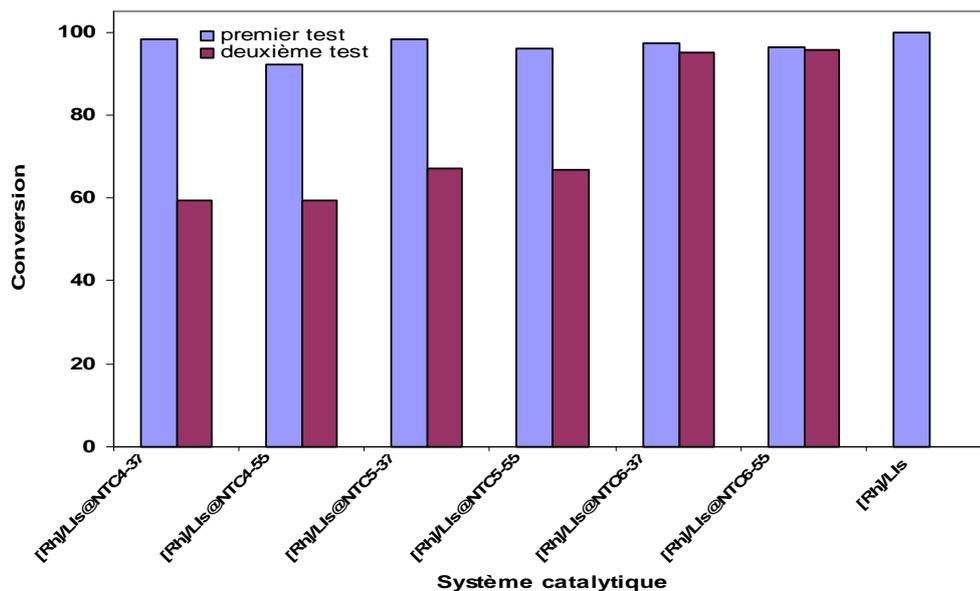


Figure 4.12 : Conversion des différents catalyseurs $[Rh]/LIs@NTCs$ après 2h de réaction
a) premier test, b) deuxième test.

De plus, la sélectivité pour l'hexane obtenue après le second cycle est supérieure à celle obtenue dans le premier test pour tous les systèmes catalytiques utilisés (Figure 4.13). Cette augmentation de la sélectivité pourrait être liée à la formation après le premier test d'une espèce catalytique qui favorise la sélectivité en hexane.

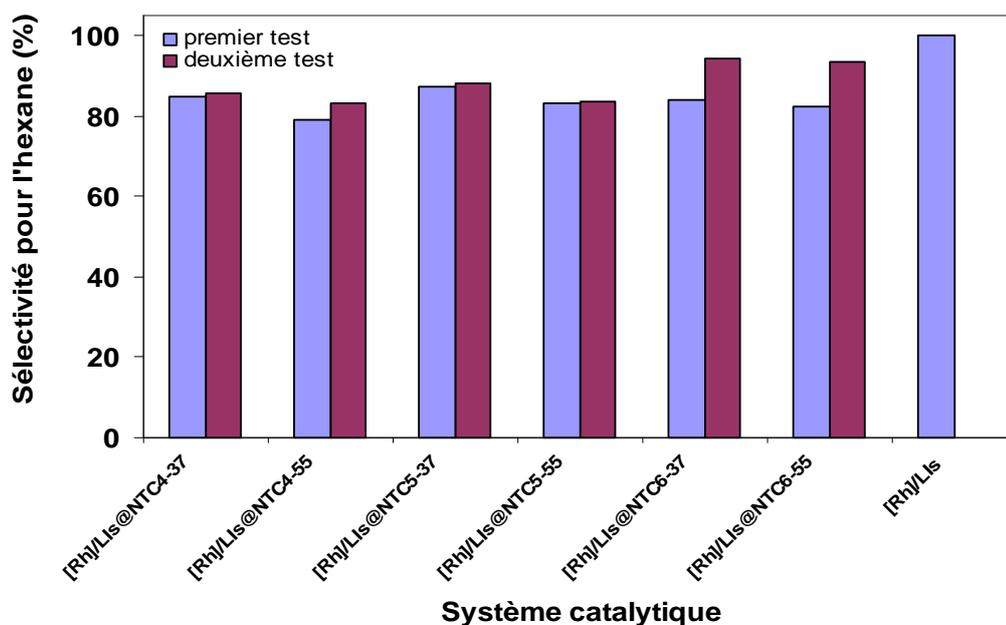


Figure 4.13 : Sélectivité des différents catalyseurs $[Rh]/LIs@NTCs$
a) premier test et b) deuxième test.

IV.3 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié l'hydrogénation du cinnamaldéhyde et du 1-hexène. Les catalyseurs utilisés pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde sont à base de nanoparticules mono- et bimétalliques de Ru, Co et Pd déposées à l'intérieur de NTCs, NTSS et sur du graphène. Tandis que les catalyseurs à base de complexe de Rh immobilisé dans un LI et confiné à l'intérieur de NTCs sont utilisés dans la réaction d'hydrogénation du 1-hexène. Cette étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

- Pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde :

- L'utilisation de catalyseur à base de Ru a donné une sélectivité pour l'hydrogénation de la liaison C=O, le catalyseur à base de Pd est préféré pour une hydrogénation sélective de la liaison C=C. Les catalyseurs à base de Co ne sont pas actifs pour la réaction d'hydrogénation.
- L'utilisation de catalyseurs bimétalliques RuPd donnent une sélectivité en COL très élevée en comparaison avec des catalyseurs mono-métalliques.
- L'utilisation des supports à base de NTCs donnent de meilleures performances catalytiques en comparant avec les NTSS et le graphène.
- L'activité catalytique et la sélectivité pour le COL ou pour le HCAL est systématiquement augmentée en fonction du taux du confinement dans le cas de catalyseur à base de Ru (en particulier, de RuPd) ou de Pd, respectivement.

- Pour l'hydrogénation du 1-hexène :

- L'utilisation de catalyseurs de [Rh]/LIs@NTCs permet d'obtenir des performances catalytiques élevées (> 90 % de conversion et > 80 % de sélectivité pour l'hexane) dans la réaction d'hydrogénation du 1-hexène.
- La stabilité et la capacité de recyclage du catalyseur sont augmentées significativement dans le cas des systèmes [Rh]/LIs@NTC6 où la phase active [Rh]/LIs est confinée à l'intérieur des NTCs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature*. 362 (1993) 522-525.
- [2] D. Ugarte, A. Chatelain, W.A. de Heer, *Science*. 274 (1996) 1897-1899.
- [3] P. Gallezot, A.G. Fendler, D. Richard, in: W. Pascoe (Ed.), *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, New York, (1991) 1-17.
- [4] P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 40 (1998) 81-126.
- [5] B. Coq, F. Figueras, *Coord. Chem. Rev.* 1753 (1998) 178-180.
- [6] G.V. Smith, F. Notheisz, *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*, Academic Press, London, (1999) 58-64.
- [7] J-P. Tessonnier, L. Pesant, G. Ehret, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A*. 288 (2005) 203-210.
- [8] M.A. Vannice, B. Sen, *J. Catal.* 115 (1989) 65-78.
- [9] H. Ma, L. Wang, L. Chen, C. Dong, W. Yu, T. Huang, Y. Qian, *Catal. Commun.* 8 (2007) 452-456.
- [10] P. Serp, E. Castillejos, *ChemCatChem*. 2 (2010) 41-47.
- [11] Y. Li, Z.G. Li, R.X Zhou, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 279 (2008) 140-146.
- [12] J. Qiu, H. Zhang, X. Wang, H. Han, C. Liang, C. Li, *React. Kinet. Catal. Lett.* 88 (2006) 269-275.
- [13] 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) 215-225.
- [14] X. Ni, B. Zhang, C. Li, M. Pang, D. Su, C.T. Williams, C. Liang, *Catal. Commun.* 24 (2012) 65-69.
- [15] H. Vu, F. Gonçalves, R. Philippe, E. Lamouroux, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, P. Kalck, P. Serp, *J. Catal.* 240 (2006) 18-22.
- [16] E. Castillejos, P-J. Debouttière, L. Roiban, A. Solhy, V. Martinez, Y. Kihn, O. Ersen, K. Philippot, B. Chaudret, P. Serp, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 2529-2533.
- [17] R. Schlogl, Surface composition and structure of active carbon, in: F.Schüth, K.S.W. Sing, J.Weitkamp (Eds.), *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, (2002) 1863-1900.

- [18] C. Pham-Huu, N. Keller, G. Ehret, M.J. Ledoux, *J. Catal.* 200 (2001) 400-410.
- [19] B. Coq, F. Figueras, *Coord. Chem. Rev.* 1753 (1998) 178-180.
- [20] M.L. Toebes, Y. Zhang, J. Hajek, T.A. Nilhuis, J.H. Bitter, A.J. van Dillen, D.Y. Murzin, D.C. Koningsberger, K.P. de Jong, *J. Catal.* 226 (2004) 215-225.
- [21] P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 40 (1998) 81-126.
- [22] R. Hirschl, F. Delbecq, P. Sautet, J. Hafner, *J. Catal.* 217 (2003) 354-366.
- [23] T.B.L.W. Marinelli, V. Ponec, *J. Catal.* 156 (1995) 51-59.
- [24] M.L. Toebes, F.F. Prinsloo, J.H. Bitter, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *J. Catal.* 214 (2003) 78-87.
- [25] C.P. Mehnert, E.J. Mozeleski, R.A. Cook, *Chem. Commun.* (2002) 3010-3011.
- [26] L. Lou, X. Peng, K. Yu, S. Liu, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1891-1893.
- [27] X. Pan, Z. Fan, W. Chen, Y. Ding, H. Luo, X. Bao, *Nature Mater.* 6 (2007) 507-511.

Conclusion générale
et
perspectives

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a porté sur l'utilisation de nanotubes de carbone pour la préparation de catalyseurs confinés. Une étude bibliographique préliminaire nous a montré que l'effet de confinement dans les NTCs entraîne un certain nombre de modifications dont l'adsorption, la diffusion et les propriétés structurales d'une grande variété de molécules et nanomatériaux insérés dans les canaux des NTCs, par rapport à leurs homologues déposés sur les parois externes. De plus, le confinement à l'intérieur de NTCs peut affecter des réactions chimiques à l'égard de celles qui se produisent sur la surface externe. Un tel comportement provient à la fois de raisons physiques (restriction spatiale dans les canaux sans bloquer la diffusion des molécules) et chimiques (interaction des espèces confinées avec les parois). Les travaux de cette thèse ont été organisés autour de trois objectifs :

- confiner de nanoparticules métalliques à l'intérieur de NTCs,
- utiliser les NTCs comme gabarit pour le confinement de phases catalytiques actives,
- utiliser des systèmes catalytiques confinés dans des réactions d'hydrogénation.

Dans le domaine de la catalyse, les NTCs sont souvent utilisés comme support de catalyseurs. Nous avons démontré qu'il est possible de préparer par une méthode simple d'imprégnation en voie humide des catalyseurs confinés métalliques à base de Ru, de Pd et de Co. Une étude a été réalisée afin d'évaluer l'influence de différents facteurs, tels que le prétraitement du support, la nature des métaux de départ, des précurseurs métalliques et des solvants sur l'efficacité du confinement dans les NTCs. L'utilisation de supports NTCs purifiés de faible diamètre non traités n'a pas permis de confiner efficacement les nanoparticules métalliques à l'intérieur des NTCs (13 ± 8 - 19 ± 7 % de taux de confinement). Nous avons étudié différents procédés de prétraitement du support NTCs comme le broyage, l'oxydation par l'acide nitrique ou des traitements thermiques secondaires dans le but d'améliorer l'efficacité du confinement. Celui-ci dépend fortement de l'ouverture, de la longueur et de la chimie de surface des NTCs. De fait, l'utilisation de NTCs broyés ou de NTCs broyés et traités thermiquement permet une augmentation du taux de confinement (35 ± 8 - 48 ± 5 % et 60 ± 9 - 66 ± 8 % de taux de confinement, respectivement). En particulier, les supports NTCs oxydés à l'acide nitrique nous ont permis d'atteindre les taux de confinement les plus élevés (64 ± 9 - 72 ± 10 %). Par contre, les NTCs oxydés et traités thermiquement sous

argon à 900°C montrent une diminution de l'efficacité du confinement (53 ± 8 - 60 ± 9 %). Nous avons également démontré que la taille des particules métalliques synthétisées est linéairement corrélée au pourcentage de nanoparticules situées à l'intérieur des NTCs. Plus les particules sont confinées à l'intérieur des NTCs, plus leur taille est petite. Ainsi, la plupart des particules confinées à l'intérieur de NTCs ont un diamètre de 1-3 nm alors que les particules déposées sur les parois extérieures présentent un diamètre de 2-5 nm.

La localisation des nanoparticules métalliques à l'intérieur ou à l'extérieur des NTCs est corrélée aux interactions métal-métal et métal-support. L'utilisation de Ru comme source de métal a permis d'obtenir un meilleur confinement par rapport au Pd et au Co, quel que soit le support utilisé. Pour les trois métaux, les meilleurs précurseurs métalliques sont des sels de nitrates. De fait, pour les catalyseurs Ru@NTCs oxydés, l'utilisation de $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3]$ nous a permis d'obtenir un taux de confinement de 73 ± 9 % et une taille moyenne de particules de Ru de $1,02\pm 0,50$ nm. Des catalyseurs Pd@NTCs et Co@NTCs présentant des tailles de particules de l'ordre de $1,15\pm 0,50$ nm (72 ± 10 % de taux de confinement) et $2,72\pm 0,82$ nm (64 ± 9 % de taux de confinement) ont pu être préparés à partir des précurseurs $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$ et $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$, respectivement. Dans notre étude, l'acétone et l'isopropanol sont les meilleurs solvants pour préparer les catalyseurs métal@NTCs du fait de leurs capacités de mouillage des supports et de la dissolution des précurseurs métalliques.

L'utilisation de NTCs comme gabarit pour confiner la phase catalytique active constitue également une application possible des NTCs dans le domaine de la catalyse. Les NTCs ont été utilisés comme gabarit pour d'une part synthétiser des nanotubes de silice, et d'autre part pour préparer des nanotubes hybrides à base de liquides ioniques. Pour préparer des composites silice/NTCs, une oxydation nitrique de la surface des NTCs de façon à créer des sites d'ancrage pour la phase silice (principalement des groupes acide carboxylique) est nécessaire. Les NTSs synthétisés ont un diamètre interne de 10-15 nm, ce qui correspond au diamètre extérieur des gabarits NTCs, et un diamètre externe de 30-42 nm. De plus, nous avons utilisé deux approches préparatoires (*in-situ* et *ex-situ*) et trois précurseurs de ruthénium pour préparer des catalyseurs Ru@NTSs. Cette étude a été réalisée afin d'évaluer l'influence de différents facteurs sur la synthèse de NTSs, et également l'efficacité du confinement de nanoparticules de Ru à l'intérieur des NTSs. Notre étude nous a permis de confirmer que l'approche *in-situ* est plus efficace avec un taux de confinement de 95-100 %. De plus, l'efficacité de la synthèse (l'épaisseur des parois des NTSs formés, la taille des particules obtenue, la dispersion des particules...) est liée à la nature du précurseur de Ru utilisé. Des

catalyseurs Ru@NTSs présentant une épaisseur des couches de silice de 10-12 nm et de 6-9 nm ont été obtenus en utilisant les précurseurs $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ et RuCl_3 , respectivement. Les deux catalyseurs présentent également des tailles de particules de l'ordre de 5-8 nm. L'utilisation de $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]$ n'a pas permis d'obtenir une couverture uniforme des couches de silice (6-9 nm). Dans ce cas, la taille des particules de Ru est de 1,5-2,5 nm.

Nous avons également utilisé des NTCs de grand diamètre interne (40 nm) pour préparer des nanotubes hybrides à base de liquides ioniques ou des nanoparticules bimétalliques de RuPd confinées à l'intérieur des NTCs. L'utilisation de support NTCs présentant en surface de longues chaînes alkyles nous permis d'améliorer de façon significative l'efficacité du confinement de la phase active de LI seule ou de $[\text{Rh}]/\text{LIs}$ dans la cavité interne des NTCs. La présence de différents groupes fonctionnels possédant une longue chaîne alkyle sur la surface des NTCs joue un rôle décisif sur l'efficacité du confinement. De façon similaire, les supports NTCs oxydés ou présentant en surface de longues chaînes alkyles permettent un taux de confinement de nanoparticules bimétalliques de RuPd très élevé (84 ± 9 % et 92 ± 9 %, respectivement).

Tous les catalyseurs à base de nanoparticules mono- ou bi-métalliques préparés ont été utilisés pour la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde. L'utilisation des supports à base de NTCs montrent de meilleures performances catalytiques en comparaison avec les NTSs ou le graphène. Les catalyseurs à base de Ru ou de RuPd se sont montrés actifs et sélectifs pour l'hydrogénation sélective du cinnamaldéhyde en cinnamyl alcool. L'utilisation de catalyseurs bimétalliques donnent une sélectivité en COL plus élevée en comparaison avec des catalyseurs mono-métalliques. Les catalyseurs à base de Pd montrent une sélectivité pour l'hydrogénation de la liaison C=C. Les catalyseurs à base de Co n'ont pas permis d'obtenir de bonnes performances catalytiques, que ce soit en terme d'activité ou de sélectivité.

Les catalyseurs $[\text{Rh}]/\text{LIs}@NTCs$ ont été utilisés pour la réaction d'hydrogénation du 1-hexène. Ils ont permis d'atteindre des performances catalytiques élevées (> 90 % de conversion et > 80 % de sélectivité pour l'hexane). De plus, la stabilité et la capacité de recyclage du catalyseur sont augmentées significativement avec l'augmentation de la phase active $[\text{Rh}]/\text{LIs}$ confinée à l'intérieur des NTCs.

L'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce travail fait apparaître de nouvelles perspectives pour l'utilisation des NTCs pour la préparation de catalyseurs confinés. Ils peuvent non seulement servir comme support de catalyseurs, mais également comme gabarit

pour le confinement de phases actives, ce qui ouvre des nombreuses applications dans le domaine de la catalyse hétérogène. Enfin, nos travaux ont montré que lors de la préparation de catalyseurs métalliques supportés sur NTCs, il est important de quantifier la quantité de nanoparticules confinées. En effet, ceci est rarement fait dans la littérature et nous avons montré que cela pourrait fortement influencer sur les performances du catalyseur.

Chapitre V

Partie expérimentale

V PARTIE EXPERIMENTALE

V.1 MATERIAUX

V.1.1 Nanotubes de carbone

Tous les types de nanotubes de carbone utilisés dans les études de cette thèse sont des nanotubes de carbone multi-parois (MWNTCs), synthétisés par le processus de dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD).

Les MWNTCs utilisés dans le chapitre II ont été fournis par Nanocyl (Belgique): 1,5 μm de longueur, 4-8 nm de diamètre intérieur, 8-15 nm de diamètre extérieur et > 95% de pureté.

Les MWNTCs utilisés dans la section III.2 sont des Graphistrength[®] (Arkéma, France), 0,1-10 μm de longueur, 5-10 nm de diamètre externe et > 90% de pureté.

Les MWNTCs utilisés dans la section III.3 sont des Pyrograph III (Applied Science, US), 10-100 μm de longueur, 40 nm de diamètre interne moyen, 80 nm de diamètre externe moyen et > 98% de pureté.

V.1.2 Sels et précurseurs

Nitrate de cobalt hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) fourni par Acros Organics.

Nitrate de palladium hydrate ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) fourni par Acros Organics.

Tris-(dibenzylidèneacétone) de dipalladium(0) [$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$] fourni par NanoMEPS.

Nitrate de nitrosyle de ruthénium(III) [$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$] fourni par Sigma-Aldrich.

Chlorure de ruthénium(III) (RuCl_3) fourni par Acros Organics.

Dodécarbonyle de triruthénium [$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$] fourni par Acros Organics.

(1,5-cyclooctadiène)(1,3,5-cyclooctatène) de ruthénium [$\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$] fourni par NanoMEPS.

[$\text{Rh}(\text{nbd})(\text{PPh}_3)_2$][PF_6] (nbd : 2,5-norbornadiène) fourni par l'équipe SYMAC, Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.

1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate [bmim][PF₆] pur à 98% fourni par Solvionic.

Tétraéthyle orthosilicate (TEOS, Si(OC₂H₅)₄, 98%) fourni par Acros Organics.

Hexadecylamine (HDA, 98%) fourni par Sigma-Aldrich.

V.1.3 Réactifs utilisés dans la réaction d'hydrogénation

1-hexène (C₆H₁₂, 99,9%) fourni par Panreac.

trans-cinnamaldéhyde (C₆H₅CH=CHCHO, 99%) fourni par Acros Organics.

V.1.4 Divers

Anisole (C₆H₅OCH₃) pure à 99% fourni par Acros Organics.

Tous les solvants utilisés (éthanol absolu, acétone, isopropanol, heptane, tétrahydrofurane, dioxane) ont été fourni par Acros Organics ou Sigma-Aldrich.

Hydroxyde d'ammonium ou solution aqueuse d'ammoniaque (NH₃, H₂O à 25% massique) fourni par Acros Organics.

Acide sulfurique (95%) fourni par Acros Organics.

Acide nitrique (65%) fourni par Acros Organics.

V.2 PROCEDURES EXPERIMENTALES DE SYNTHÈSE

V.2.1 Purification des NTCs

Les NTCs (2 g) ont été mis en suspension dans 80 mL d'une solution d'acide sulfurique concentré et d'eau (1:1) et chauffés sous reflux à 140°C pendant 3h avec un agitateur magnétique. Ensuite, le mélange réactionnel a été filtré à chaud et les NTCs ont été lavés avec de l'eau distillée jusqu'à neutralité du filtrat (pH = 6) et séchés dans une étuve à 110°C pendant 48h.

V.2.2 Fonctionnalisation des NTCs

- *Oxydation des NTCs*

L'oxydation nitrique a été réalisée en utilisant un ballon en Pyrex à fond rond contenant 2 g de NTCs et 80 mL d'une solution d'acide nitrique en solution aqueuse à 65%, relié à un réfrigérant à reflux à 140°C pendant 3h. Après refroidissement, les NTCs sont lavés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH voisin de 6, puis séchés dans une étuve à 110°C pendant 48h.

- *Amination des NTCs*

Les NTCs oxydés (1 g) ont été chauffés sous reflux dans une solution de chlorure de thionyle (30 mL) pendant 24h à 70°C sous argon. Ensuite, le solvant a été évaporé sous vide et les NTCs obtenus ont été séchés sous vide pendant 24h. Les NTCs chlorés (1 g) ont réagi sous argon avec l'HDA (1 g) dans le THF (40 mL) à 65°C pendant 24 h. Enfin, le THF a été évaporé et les NTCs ont été lavés avec de l'éthanol (100 mL) pour éliminer l'excès d'amine, et séchés à 110°C pendant 24h sous vide.

V.2.3 Titration acido-basique des NTCs

200 mg de NTCs "bruts" et oxydés ont été agités dans des flacons en polyéthylène avec 25 mL d'une solution contenant du NaCl (0,1 M) et de l'acide oxalique (0,1 mM) dans de l'eau déminéralisée, acidifiée à pH = 3 avec l'acide HCl. Ces flacons ont été bien fermés. La concentration en fonctions acides de surface a été déterminée par neutralisation avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH, 0,08 N). Le nombre de μ moles de NaOH a été calculé à base de la variation de la valeur du pH et du volume de l'échantillon et de la concentration de NaOH originale.

V.2.4 Synthèse des NTSs

Les NTCs oxydés (50 mg) et un mélange d'éthanol (250 mL) et d'hydroxyde d'ammonium (8 mL) ont été chargés dans un flacon de 500 mL et mélangés par ultrasons pendant 30 min puis, sous agitation pendant 15 min. Après dispersion, le TEOS (6 mL) a été injecté rapidement dans le flacon et le réacteur a été agité vigoureusement à température ambiante pendant 24h. Après synthèse, les composites obtenus ont été lavés avec de l'éthanol pour éliminer les particules de silice secondaires et séchés à 110°C pendant 12h. Enfin, les

NTSs ont été préparés par calcination des composites silice/NTCs à 650°C pendant 2h sous air.

V.2.5 Imprégnation par voie humide

V.2.5.1 Préparation des systèmes catalytiques métal@NTCs

- Systèmes monométalliques (métal : Ru, Co, Pd)

Une masse appropriée de sel de la phase active est mise à dissoudre dans un solvant adapté (20 mL, acétone ou isopropanol selon les cas, la charge théorique du métal visée est de 5% en poids). Après obtention d'une solution (dissolution complète), le support NTCs (200 mg) est ajouté. La mise en contact, durant laquelle la solution pénètre et imprègne le support, est assurée par ultrasons pendant 60 min et ensuite, par agitation pendant 12h à température ambiante. Après filtration, la poudre résultante est mise à l'étuve à 110°C pendant 24h. Le catalyseur final est obtenu par réduction sous un flux d'argon et d'hydrogène (80/20) à 300°C pendant 2h.

- Systèmes bimétalliques (RuPd@NTCs)

Une masse appropriée des sels $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3]$ et $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$ est dissoute dans l'acétone (20mL, la charge théorique de chaque métal visée est de 2,5% en poids). Après obtention d'une solution homogène (dissolution complète), le support NTCs (200 mg) est ajouté. La mise en contact, durant laquelle la solution pénètre et imprègne le support, est assurée par ultrasons pendant 60 min et ensuite, par agitation pendant 12h à température ambiante. Après filtration, la poudre résultante est mise à l'étuve à 110°C pendant 24h. Le catalyseur final est obtenu par réduction sous un flux d'argon et d'hydrogène (80/20) à 300°C pendant 2h.

V.2.5.2 Préparation des systèmes catalytiques Ru@NTSs

V.2.5.2.1 Méthode *in situ*

V.2.5.2.1.1 Préparation des systèmes Ru/NTCs

- Précurseurs $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ et RuCl_3

Une masse appropriée de sel de la phase active est dissoute dans un solvant adapté (20 mL, acétone ou isopropanol selon les cas, la charge théorique du métal visée est de 5% en

poids). Après dissolution complète, le support NTCs (200 mg) est ajouté. La mise en contact, durant laquelle la solution pénètre et imprègne le support, est assurée par ultrasonication de l'ensemble pendant 20 min. Après traitement aux ultrasons, le mélange est agité à température ambiante jusqu'à l'évaporation complète du solvant. La poudre obtenue est ensuite séchée à 110°C pendant 12h. Les systèmes Ru/NTCs sont obtenus par réduction sous un flux d'argon et d'hydrogène (80/20) à 300°C pendant 2h.

- Précurseurs de [Ru(cod)(cot)]

Le catalyseur a été préparé dans une boîte à gants. 100 mg de NTCs sont mis en suspension dans 50 mL d'une solution de précurseur de Ru dans l'heptane (dissolution complète) et chauffés à reflux pendant 24h à 70°C sous argon. Après refroidissement et filtration, la poudre résultante a été séchée pendant 12h à 110°C. Le système Ru/NTCs est obtenu par réduction sous un flux d'argon et d'hydrogène (80/20) à 300°C pendant 2h.

V.2.5.2.1.2 Préparation des systèmes Ru@NTSs

Les Ru/NTCs (50 mg) et un mélange d'éthanol (250 mL) et d'hydroxyde d'ammonium (8 mL) ont été chargés dans un flacon de 500 mL et mélangés sous ultrasons pendant 30 min puis, par agitation pendant 15 min. Après dispersion, le TEOS (6 mL) a été injecté rapidement dans le flacon et le réacteur a été agité vigoureusement à température ambiante pendant 24h. Après synthèse, les composites obtenus ont été lavés avec de l'éthanol pour éliminer les particules de silice secondaires, puis, séchés à 110°C pendant 12h et calcinés à 650°C pendant 2h sous air. Enfin, les Ru@NTSs sont obtenus par réduction sous un flux d'argon et d'hydrogène (80/20) à 300°C pendant 2h.

V.2.5.2.2 Méthode *ex situ*

50 mg de NTSs ont été immergés dans 5 mL d'une solution de précurseur [Ru₃(CO)₁₂] dans l'acétone (dissolution complète). La dispersion est assistée par ultrasons pendant 30 min. Après traitement ultrasonique, le mélange a été agité à température ambiante jusqu'à l'évaporation complète du solvant. La poudre obtenue est séchée à 110°C pendant 12h et ensuite réduite sous un flux d'argon et d'hydrogène (80/20) à 300°C pendant 2h.

V.2.5.3 Préparation des systèmes LIs@NTCs

Avant utilisation, le [bmim][PF₆] a été traité par agitation à 70°C sous argon pendant 12h pour diminuer sa viscosité. 200 mg de NTCs ont été immergés dans 5 mL d'une solution de [bmim][PF₆] (150 ou 250 mg, correspondant à 37% ou 55% en poids) dans le THF (dissolution complète). La procédure de remplissage est assistée par ultrasons pendant 10 min et par agitation pendant 10 min à température ambiante sous argon (répétée 2 fois). Ensuite, le THF est évaporé sous vide et les systèmes LIs@NTCs finals sont obtenus.

V.2.5.4 Préparation des systèmes [Rh]/LIs@NTCs

200 mg de NTCs ont été immergés dans une solution contenant le [Rh(nbd)(PPh₃)₂][PF₆] (10 mg, 1,39.10⁻⁵ mol) et le [bmim][PF₆] (150 ou 250 mg, correspondant à 37% ou 55% en poids) dans 5mL de THF. La procédure de remplissage est assistée par ultrasons pendant 10 min et par agitation pendant 10 min à température ambiante sous argon (répétée 2 fois). Ensuite, le THF est évaporé sous vide et les systèmes [Rh]/LIs@NTCs sont obtenus.

V.2.5.5 Préparation des systèmes Ru/G

Une masse appropriée de [Ru(NO)(NO₃)₃] est mise à dissoudre dans l'acétone (20mL, la charge théorique de Ru visée est de 5% en poids). Après dissolution complète, le support graphène (200 mg) est ajouté. Le mélange a été traité par ultrasons pendant 20 min et agité à température ambiante jusqu'à l'évaporation complète du solvant. La poudre obtenue est ensuite séchée à 110°C pendant 12h. Les systèmes Ru/G sont obtenus par réduction sous un flux d'argon et d'hydrogène (80/20) à 300°C pendant 2h.

V.3 PROCEDURES CATALYTIQUES

V.3.1 Hydrogénation du cinnamaldéhyde

La réaction a été effectuée dans une autoclave-TOP industrie (référence 6180100B, Figure 5.1). Le cinnamaldéhyde (2 g, 0,015 mol) est ajouté au solvant, le dioxane (40 mL). Puis, le catalyseur (0,1 g, M@NTCs ou Ru@NTSs ou Ru/G) est ajouté. Le mélange réactionnel a été purgé avec l'hydrogène (cinq fois). A 100°C, le système est pressurisé sous

20 bars d'hydrogène et la pression est maintenue constante durant la réaction. Après un temps raisonnable, le catalyseur a été récupéré par filtration et le produit a été analysé par GC avec une colonne Stabilwax^R et le programme A (voir ci-dessous).

GC: $t_{\text{retention}}$ (temps de rétention) (min) = 16,3 (HCAL), 19,3 (HCOL), 19,5 (CAL) et 22,6 (COL).

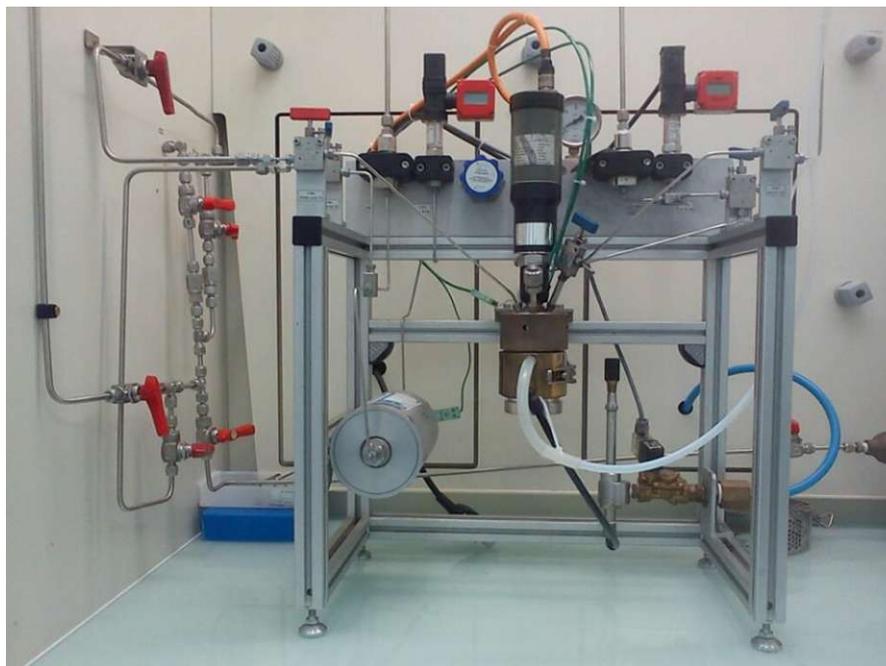


Figure 5.1 : Photo de l'autoclave-TOP industrie (référence 6180100B).

V.3.2 Hydrogénation du 1-hexène

La réaction a été effectuée dans un autoclave-TOP industrie (référence 6180100B, Figure 5.1). Le 1-hexène (0,04 mol) est ajouté à l'heptane (55 mL) et le catalyseur [Rh]/LIs@NTCs (350 ou 450 mg, dépendant de la charge de 37 ou 55% de liquide ionique, respectivement) est ensuite ajouté. Le mélange réactionnel a été purgé cinq fois avec l'hydrogène. A 40°C, le système est pressurisé sous 25 bars d'hydrogène et la pression est maintenue constante durant la réaction. Après un temps raisonnable, le catalyseur a été récupéré par filtration et le produit a été analysé par GC avec une colonne Stabilwax^R et le programme B (voir ci-dessous).

GC: $t_{\text{retention}}$ (temps de rétention) (min) = 2,97 (1-hexène), 3,06 (hexane), 3,15 et 3,27 (oléfines internes).

V.4 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

V.4.1 Chromatographie en phase gazeuse

Les produits obtenus après réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde et du 1-hexène ont été analysés sur un chromatographe en phase gazeuse GC Clarus 500 Perkin Elmer muni d'un détecteur à ionisation de flamme. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- *Programme A :*

Température du détecteur : 260°C ; Injection "on column" : 0,2 µL ; Colonne : Stabilwax^R-0,25 mm-0,25 mm ; Gaz vecteur : Helium ; Pression du gaz vecteur : 6 psi ; Programme de temperature: 60°C pendant 3 min, augmente 10°C par min jusqu'à 220°C et plateau de 15 min.

- *Programme B :*

Température du détecteur : 250°C ; Injection "on column" : 0,2 µL ; Colonne : Stabilwax^R-0,25 mm-0,25 mm ; Gaz vecteur : Helium ; Pression du gaz vecteur : 6 psi ; Programme de temperature: 35°C pendant 6 min, augmente 15°C par min jusqu'à 75°C et plateau de 5 min, augmentation à 30°C par min jusqu'à 200°C et plateau de 1 min.

V.4.2 Microscopie électronique à transmission

Les clichés de microscopie électronique à transmission (MET) ont été obtenus sur des microscopes JEOL JEM 1011 à 100 kV, JEOL JEM 1400 à 120 kV ou JEOL JEM 2100F à 200 kV. Les échantillons à observer ont été préparés en trempant une grille de MET en cuivre recouverte par un film de carbone amorphe dans de l'éthanol absolu contenant les NTCs ou dans de l'isopropanol contenant les NTSs. Ces solutions ont préalablement été soniquées afin d'obtenir une bonne dispersion des nanotubes.

V.4.3 Analyses thermo-gravimétriques

Les analyses ATG sous air ont été réalisées sur un thermogravimètre SETARAM 92-16.18 en utilisant des rampes thermiques de 10°C/minute allant de 25 à 1000°C. 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 thermorégulée et étanche permettant un balayage gazeux.

V.4.4 Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été obtenus sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 1710 à transformée de Fourier en utilisant des pastilles d'échantillons dispersés dans KBr séché pour les produits solides. La gamme spectrale est 4000-400 cm^{-1} .

V.4.5 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. Quelques milligrammes de produit ont été posés directement sur le porte-échantillon.

V.4.6 Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Panalytical MPD Pro équipé d'une anticathode au cuivre avec une radiation $K\alpha$ ayant une longueur d'onde de 0,15418 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 JCPDS. 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.

V.4.7 Mesures de surfaces spécifiques

La caractérisation des matériaux est basée sur les isothermes d'adsorption de N_2 , obtenues sur un appareil Belsorp-mini (BEL Japon Appareil Inc.) à la température de -196°C . La surface spécifique a été calculée selon la modèle BET (Brunauer-Emmet-Teller), tandis que la taille de pores et le volume poreux ont été calculées par la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda) basé sur la branche de désorption de l'isotherme.

V.4.8 Désorption thermo-programmée

La chimie de surface des matériaux carbonés est étudiée par désorption programmée en température (TPD) pour évaluer la quantité des groupes oxygénés de surface. Les profils TPD sont obtenus sur un appareil AMI-200 (Altamira). Les mesures ont été effectués à la faculté

d'ingénierie de Porto (Portugal). Le débit de gaz vecteur (He) est de 25 cm³/min, et la température varie de l'ambiante à 1100°C avec une montée de 5°C/min. Les quantités de CO (m/z = 28) et de CO₂ (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 de gaz ainsi que de soustraire la contribution du signal de CO₂ dans le signal m/z = 28.

V.4.9 Analyse XPS

Les analyses XPS ont été effectuées sur un spectrophotomètre VG Escalab model MK2 avec une énergie de passage de 20 eV et avec des photons Al K α (1486.6 eV, 300 W) en tant que source d'excitation.

V.4.10 Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires pour C, H, O et N ont été effectuées sur un microanalyseur Perkin Elmer 2400 série II.

V.4.11 Calorimétrie différentielle à balayage

Les thermogrammes DSC ont été effectuées sous argon sur un DSC 204 NETZSCH à flux de chaleur entre -120 à 600°C avec une rampe de 10 K/min. Les échantillons ont été introduits à l'intérieur d'un creuset en aluminium.

V.4.12 Dosage de métaux

La dosage de métaux a été réalisée par l'équipe d'Antellis, Toulouse, France. Les échantillons ont été digérés par un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique, puis les métaux à doser ont été analysés par la technique d'ICP-MS basé sur ISO 17294.