



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.

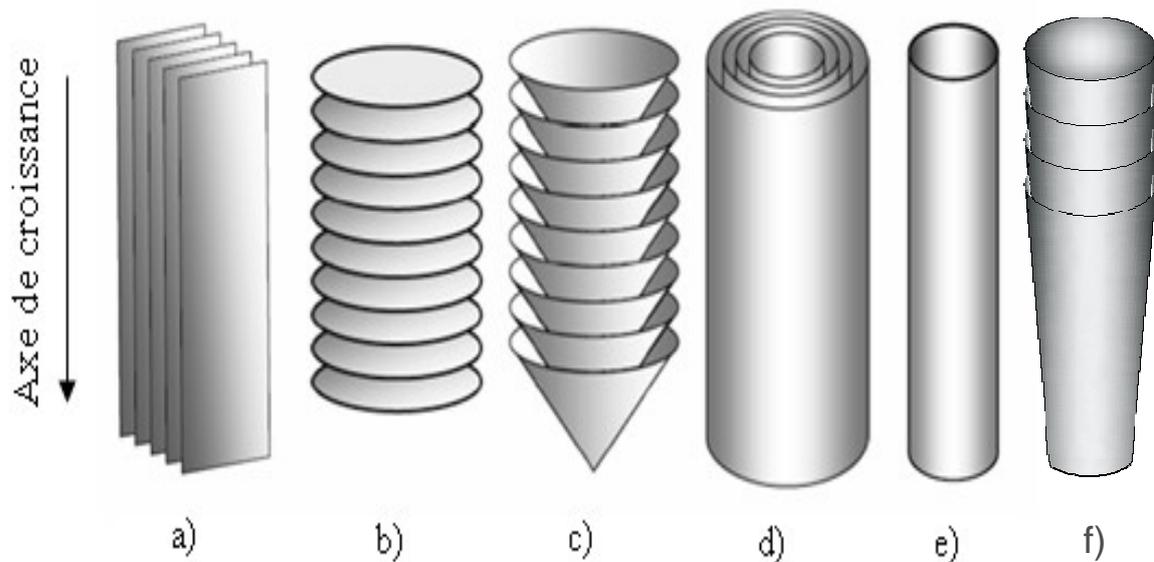


Figure 1.1 : Représentation schématique des principales formes de nanofibres et nanotubes de carbone : a) NFC-R (type "ruban"), b) NFC-P (type "plateau"), c) NFC-H (type "arêtes de poisson"), d) MWNTCs (multi-parois), e) SWNTCs (mono-paroi) et f) NTCs (type "bamboo").

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.

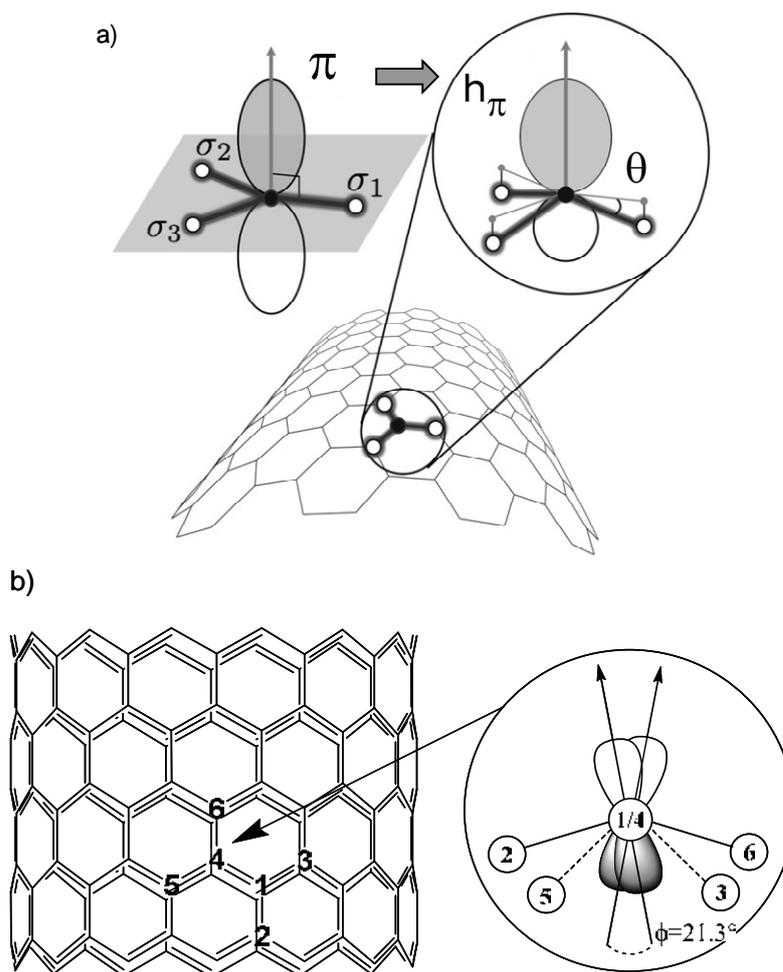


Figure 1.3 : a) Schéma de l'orbitale π dans le plan de graphène et sa transformation en h_π en flexion ainsi que l'angle de pyramidalisation θ , b) Angle de désalignement ϕ le long du C_1-C_4 .

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.

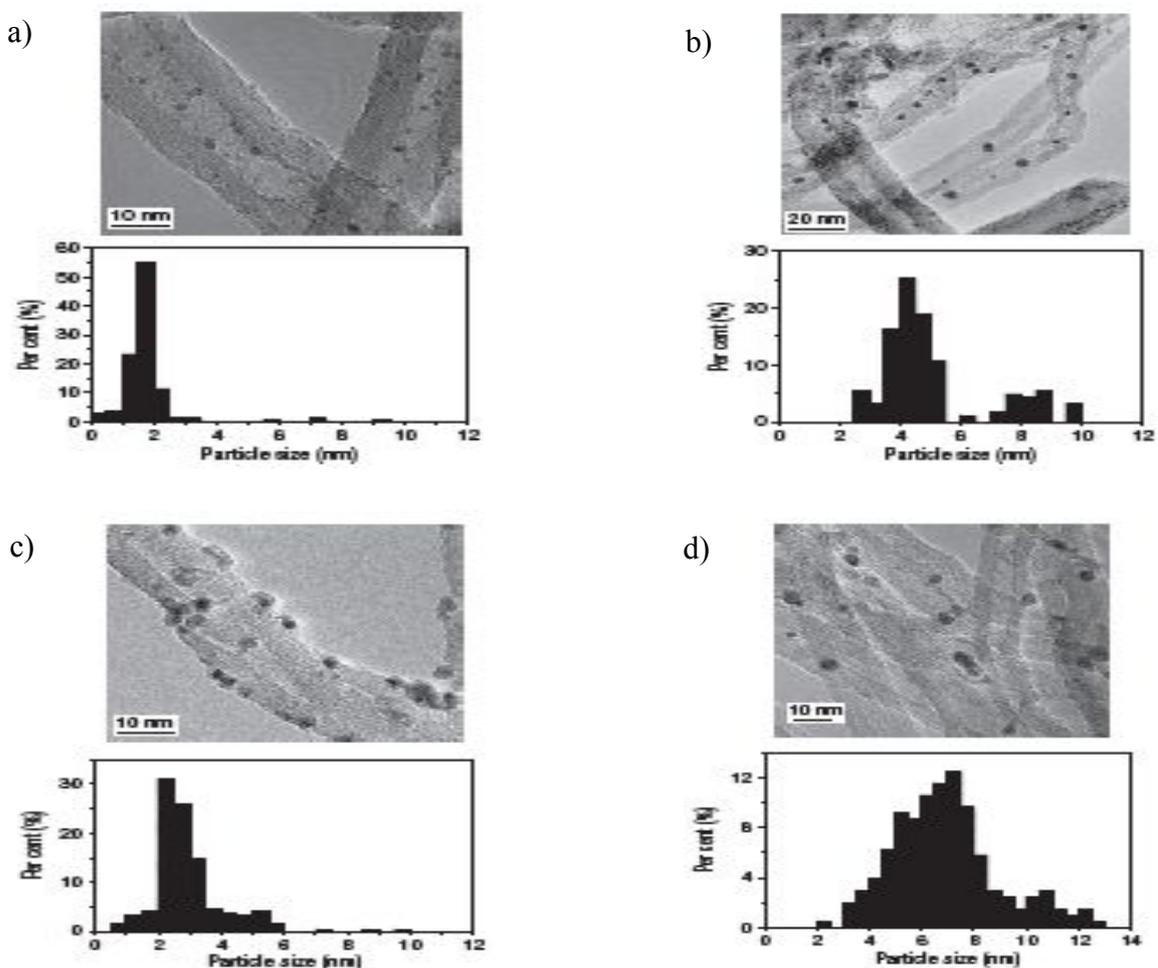


Figure 1.4 : Clichés MET et distributions de tailles de particules de RhMn déposées sur les parois internes et externes de NTCs. a,b, RhMn-in a) avant réaction et b) après 112h de réaction à 320°C et 3MPa ; c,d, RhMn-out c) avant réaction et d) après 120h de réaction à 320°C et 3MPa [46].

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'euprium 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.

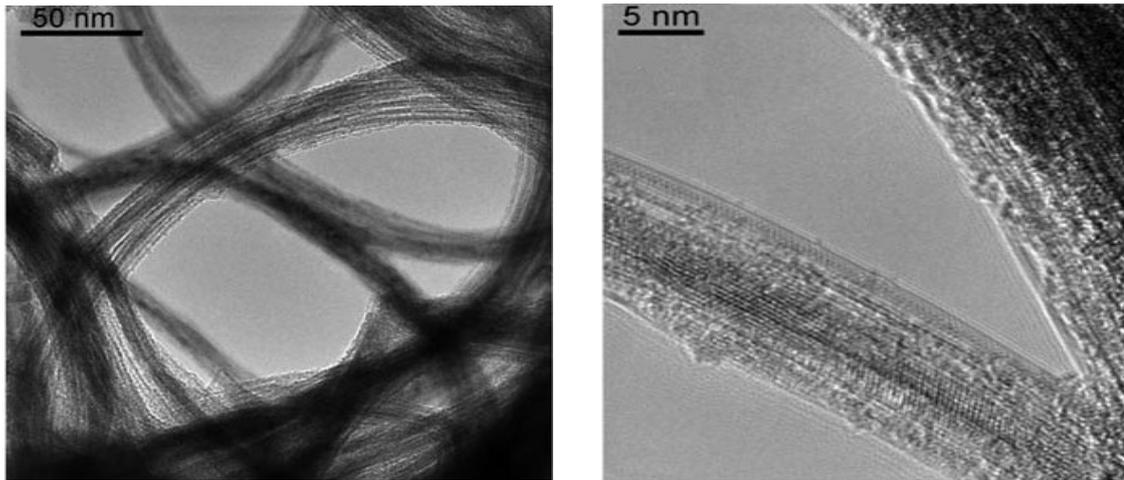


Figure 1.5 : Clichés MET de nanofils d'Eu confinés à l'intérieur de SWNTCs [49].

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.

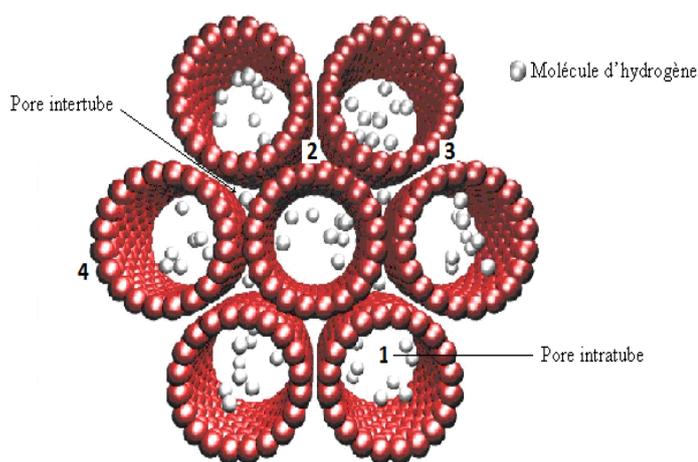


Figure 1.6 : Sites d'adsorption dans un faisceau de nanotubes mono-paroi : 1) intérieur des tubes, 2) interstice entre trois tubes, 3) rainure entre deux tubes et 4) surface des tubes.

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).

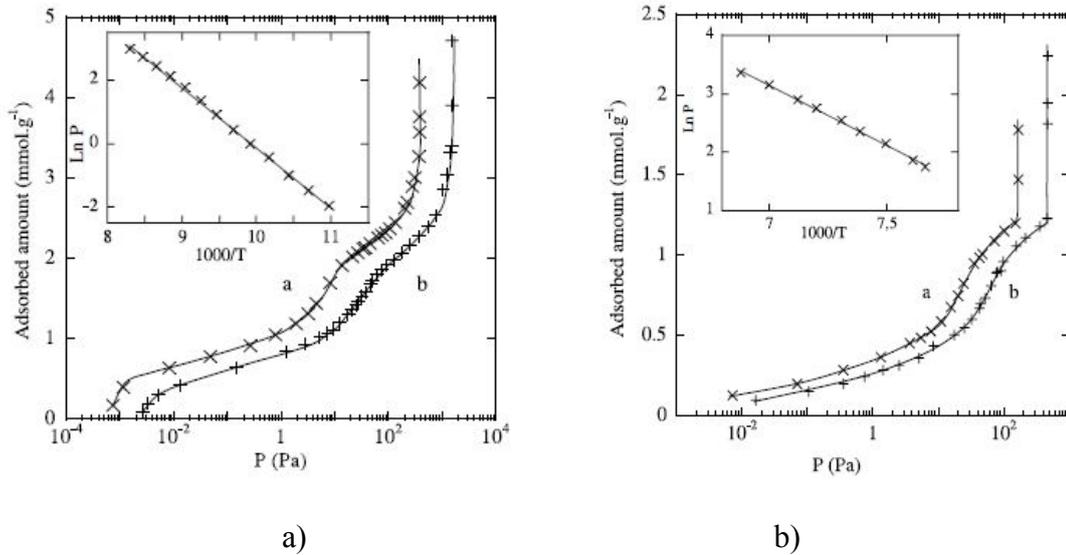


Figure 1.7 : a) Isothermes d'adsorption du Xe sur des SWNTs à (a) 110,6K et (b) 120,3K. Insert : Dépendance de $\ln P$ en fonction de l'inverse de la température entre 90K et 130K ; b) Isothermes d'adsorption de SF_6 sur des SWNTs à (a) 142,6K et (b) 150,1K. Insert : Dépendance de $\ln P$ en fonction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

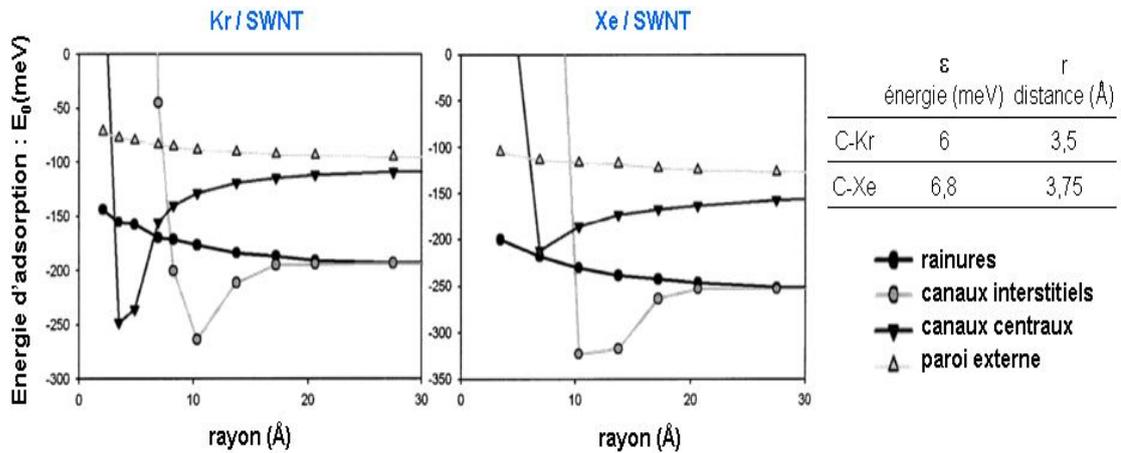


Figure 1.8 : Énergie d'adsorption de Kr/SWNTC et Xe/SWNTC [60].

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'H₂, les alcanes, les alcènes et le CCl₄ 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 H₂ sont plus élevées à l'intérieur des canaux des SWNTCs dans la gamme de pression 1-9 MPa (Figure 1.9).

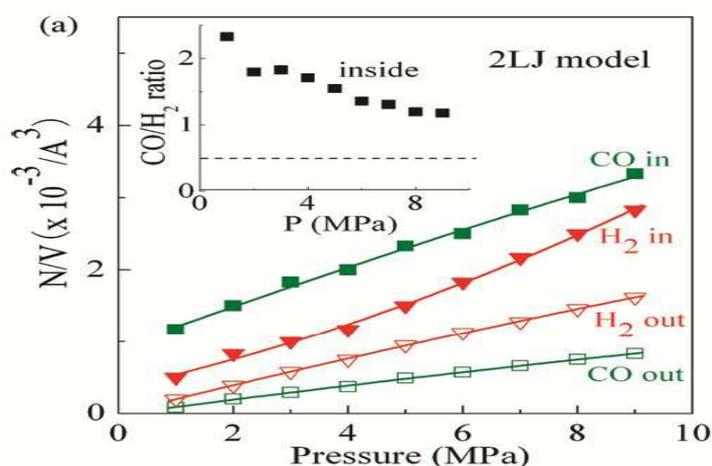


Figure 1.9 : Prédiction théorique de la densité moléculaire de CO et d'H₂ à l'intérieur ou à l'extérieur de SWNTCs (10,10) [63].

En outre, la concentration en CO est plus élevée que pour H₂ due à une plus forte interaction du CO avec la surface intérieure des NTCs entraînant un rapport de CO/H₂ 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 H₂ peut contribuer à accélérer la vitesse de réaction et le changement du rapport de CO/H₂ 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 pharmaceutique 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.

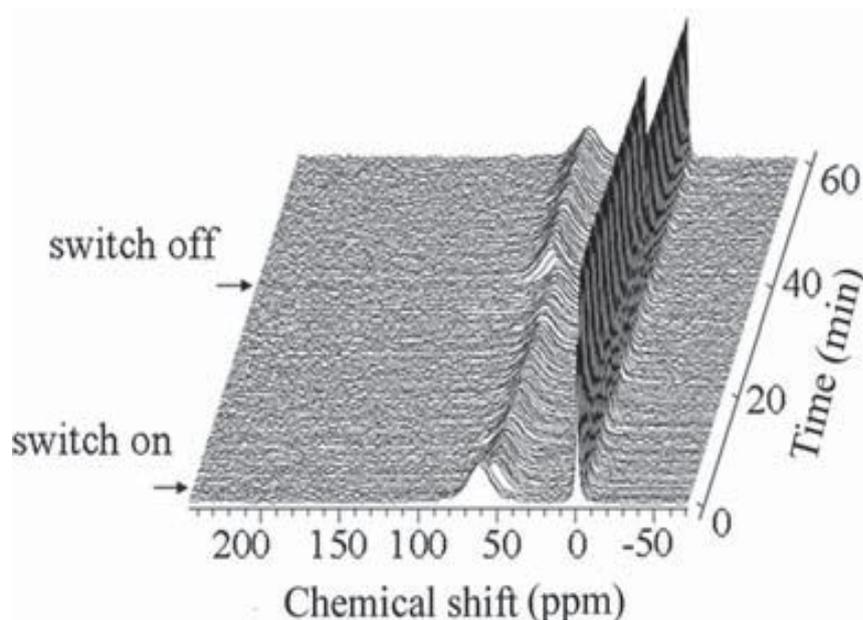


Figure 1.10 : Spectres RMN-MAS du HP ^{129}Xe enregistrés en fonction du temps pendant l'adsorption et la désorption de méthanol dans des SWNTCs à 253K [65].

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.

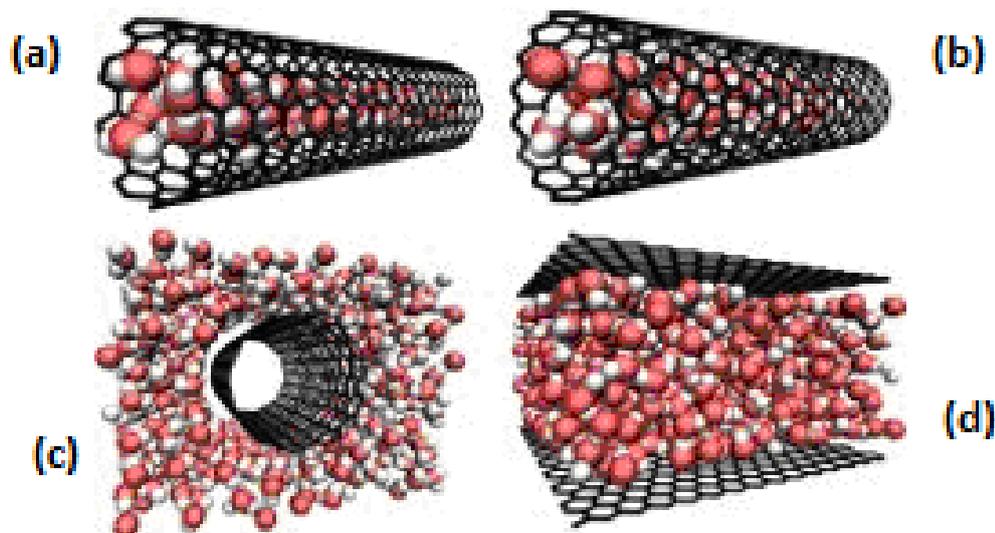


Figure 1.11 : Simulation numérique de l'écoulement de molécules d'eau dans des nanotubes de carbone en configuration armchair (a) ou zigzag (b), à l'extérieur de nanotubes zigzag (c) et entre deux plans de graphène (d) [69].

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.

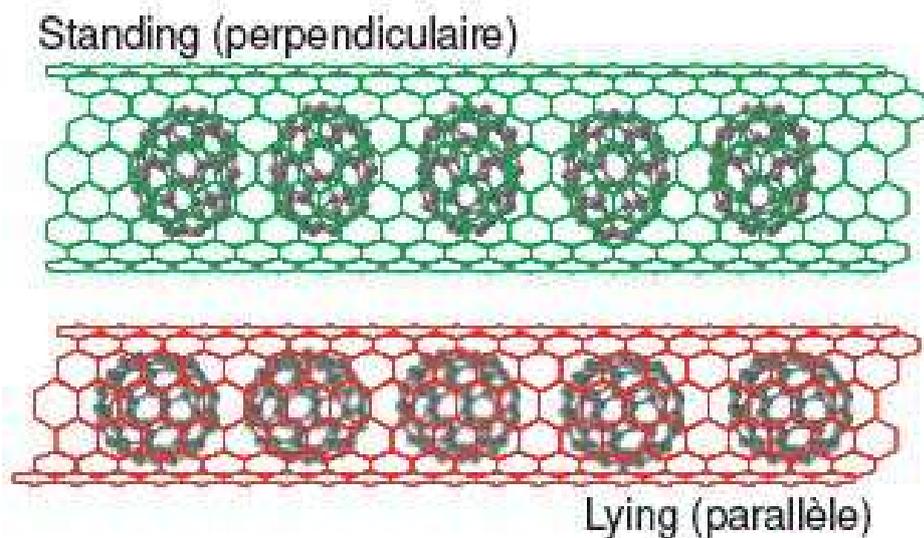


Figure 1.12 : Représentation schématique des peapods de C_{70} lying et standing [81].

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].

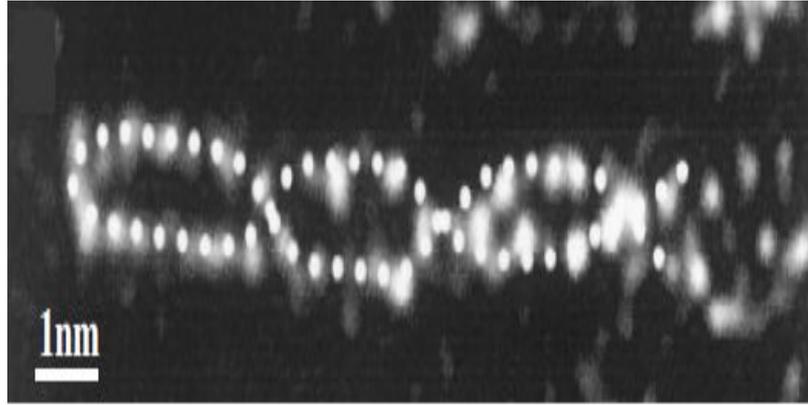


Figure 1.13 : Cliché MET en fond noir d'un SWNTC rempli avec I_2 [91].

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).

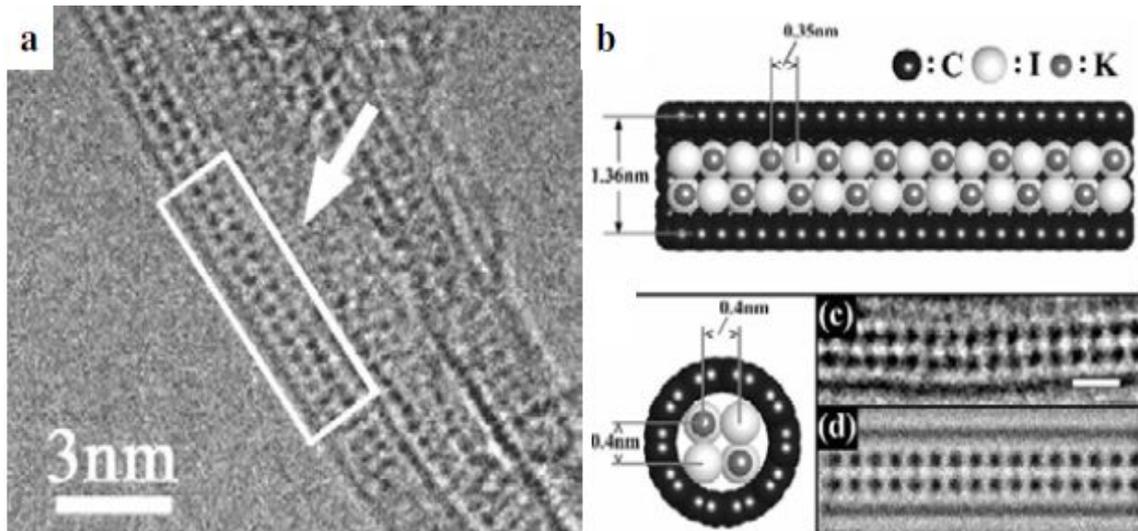


Figure 1.14 : (a) Cliché MET haute résolution de SWNTCs remplis de KI. Chaque point noir correspond à la surperposition d'un atome de K et d'un atome de I. (b) Modélisation de l'empilement des atomes de K et de I dans un nanotube (10,10) de 1,4 nm de diamètre. (c) Agrandissement de la région indiquée 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.

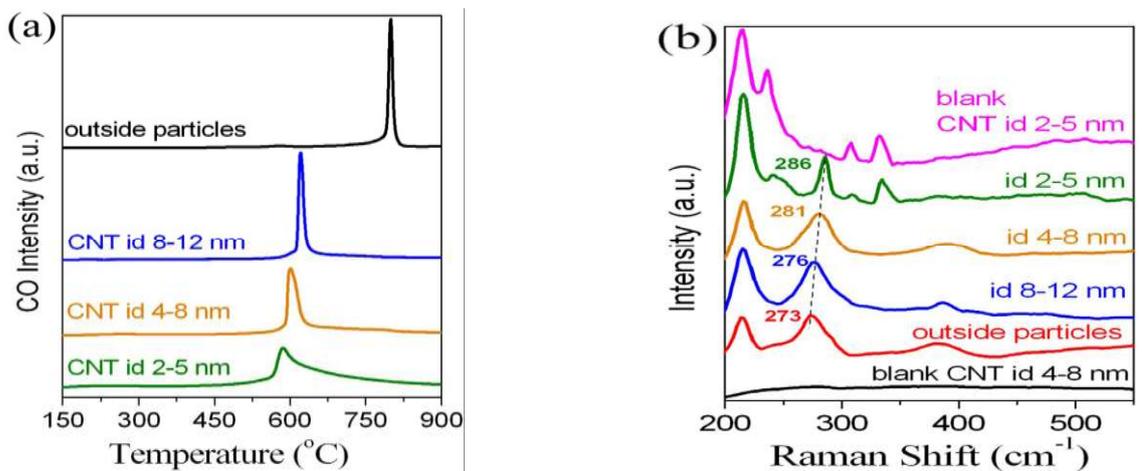


Figure 1.15 : (a) Profils de désorption à température programmée sous He de NTCs de différents diamètres intérieurs remplis avec des particules de Fe_2O_3 et (b) leur spectres Raman [104].

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 multi-parois 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 dus 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.

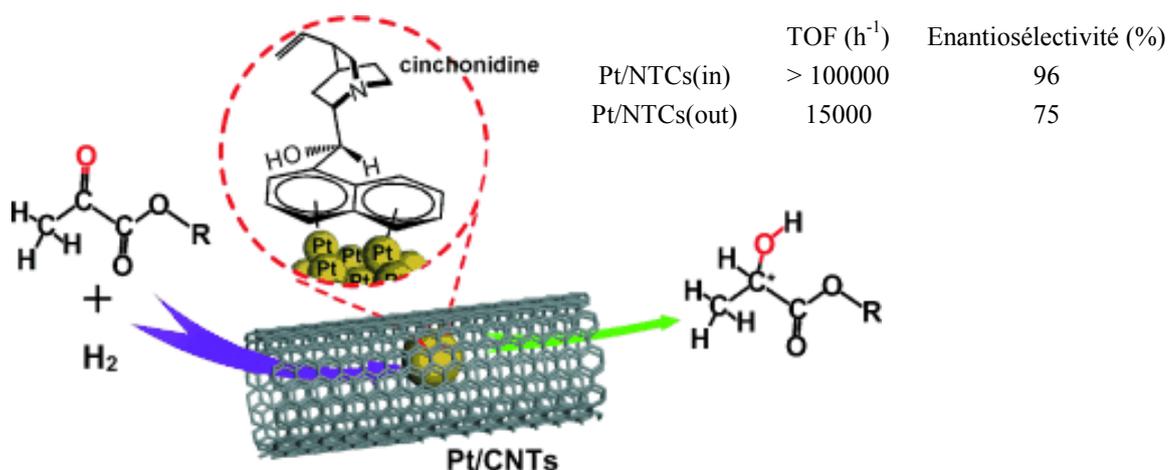


Figure 1.16 : Hydrogénation asymétrique d' α -cétoesters sur des nanoparticules de Pt encapsulées dans des NTCs, avec la cinchonidine comme inducteur de chiralité [127].

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.

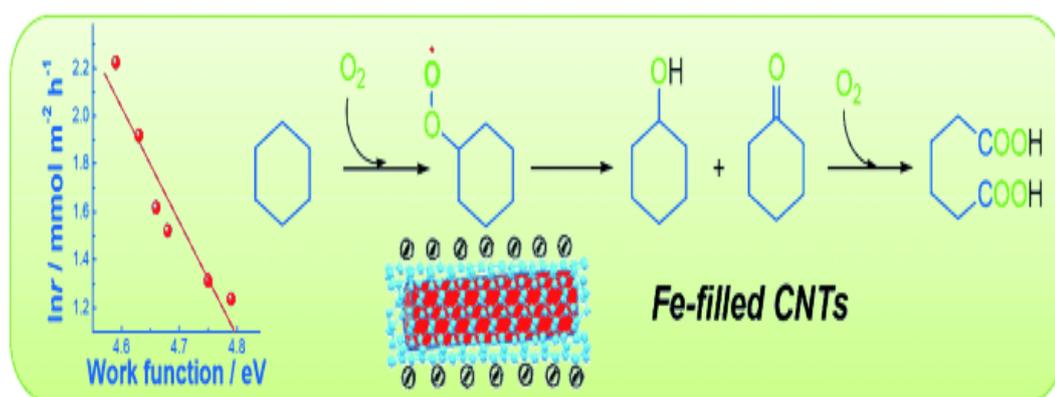


Figure 1.17 : Oxydation du cyclohexane par des NTCs contenant du Fe confiné [133].

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.

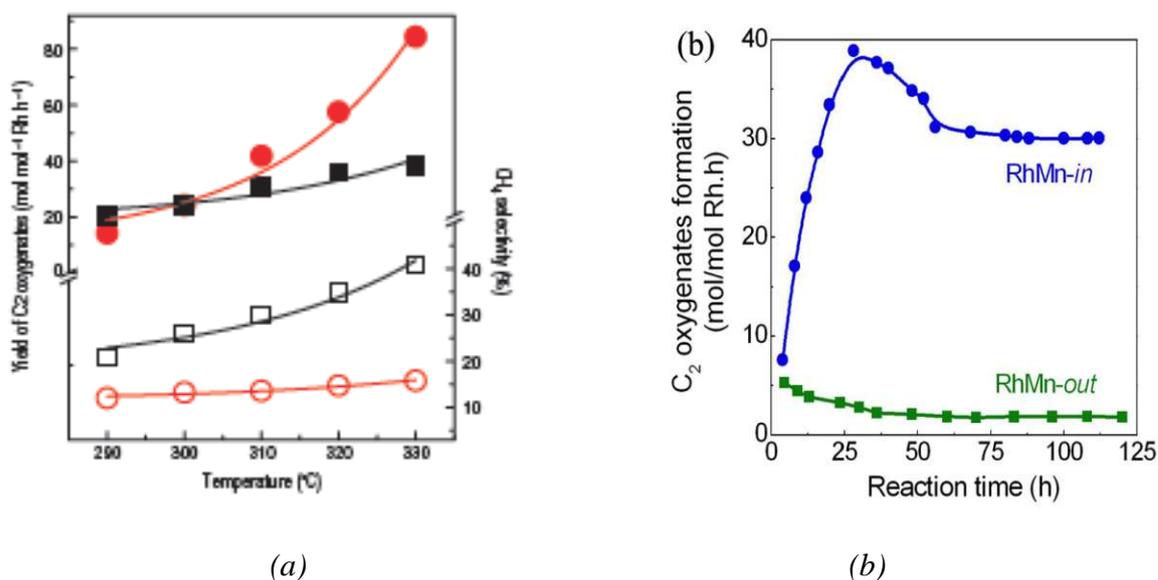


Figure 1.18 : (a) Rendement en C₂ oxygénés et sélectivité en CH₄ en fonction de la température. Cercles: RMLF-in-NTCs; Carrés: RMLF-on-SiO₂. Les symboles remplis indiquent le rendement en C₂ oxygénés et les symboles ouverts indiquent la sélectivité en CH₄. (b) Rendement en C₂ oxygénés sur RhMn-in et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

Lire la deuxième partie de la thèse