



# Synthèse de nanotubes de carbone dopés à l'azote et leur application catalytique

Anas Benyounes

## ► To cite this version:

Anas Benyounes. Synthèse de nanotubes de carbone dopés à l'azote et leur application catalytique. Chimie de coordination. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT; UNIV. MOHAMMED V, 2016. Français. NNT : 2016INPT0032 . tel-04243222

**HAL Id: tel-04243222**

**<https://theses.hal.science/tel-04243222>**

Submitted on 16 Oct 2023

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

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



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par :

*L'Institut National Polytechnique de Toulouse*

Discipline ou spécialité :

*Chimie Organométallique et de Coordination*

---

Présentée et soutenue par :

**Anas Benyounes**

**Le 24 mars 2016**

Titre :

*Synthèse des nanotubes de carbone dopés à l'azote et leur application catalytique*

---

Ecole doctorale :

*Science de la Matière (SDM)*

Unité de recherche :

*Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC)*

Directeur(s) de Thèse :

*M. Philippe Serp, Professeur, Institut National Polytechnique de Toulouse, France*

*M. Mohamed Kacimi, Professeur, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc*

Rapporteurs :

*M. Fernando Pereira, Professeur, Université de Porto, Portugal*

*M. Baalala Mohammed, Professeur, Faculté des Sciences, El Jadida, Maroc*

---

Membres du Jury :

*M. Ali Boukhari, Professeur, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc, Président*

*M. Mahfoud Ziyad, Académie Hassan II des Sciences et Techniques, Rabat, Maroc, Invité*

*M. Boujemaa JABER, Professeur, Directeur d'UATRS/CNRST, Rabat, Maroc, Invité*



# ***Remerciements***

Le présent travail a été réalisé, dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'université Mohammed V de Rabat au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement (LPCMCE), Unité Associée au CNRST (URAC26), sous la direction de Mr. Mohamed KACIMI, et l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) à l'ENSIACET (Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et technologiques) au sein de l'équipe Catalyse et Chimie Fine du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, UPR 8241 sous la direction de Mr. Philippe SERP.

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

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

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

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Ali BOUKHARI, Professeur à la Faculté de Sciences de Rabat et membre de l'académie Hassan II des sciences et techniques d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur, Mahfoud ZIYAD, Professeur à l'université Mohammed V de Rabat, pour l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à ce travail, et aussi un grand honneur qu'il me fait en acceptant de siéger dans le jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements sont adressés au Professeur Mohammed BAALALA pour avoir accepté de rapporter le présent travail.

Que Mr. Fernando PEREIRA, rapporteur de cette thèse trouve ici l'expression de ma gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur le professeur Boujemaa JABER, qui, malgré ses occupations a accepté de juger ce travail. Qu'il trouve pour le temps qu'ils ont accordé à la lecture de cette thèse et à l'élaboration de leur rapport.

Un travail ne se réalise jamais seul et je voudrais faire ici l'apologie de tous ceux qui ont pu m'aider, de près ou de loin, de manière consciente ou inconsciente, à la réalisation de cette thèse.

J'adresse mes remerciements à tous les membres de l'équipe Catalyse et Chimie Fine, Philippe K., Martine, Maryse, Odile, Rosa, Carole, Jérôme D., Jérôme V., Christelle, Lucie, Idaline, Nora, Laurent, Jasmine, Sakhayna, Jamal, Abdelouahd, Mustapha, Sylvie, Liping, Trang, Bruno, Revathi, Xiaojiang, Meltem, Delphine, Jenny, Hanh, Pierre, Florence, Kevin, Ganna, Justine, Stéphane, ainsi que tous les chercheurs, techniciens et secrétaires pour leur gentillesse et leur soutien.

Je ne saurais oublier mes camarades de l'Equipe de physico-chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement, Marouane, Farah, Fatiha, Abdellah, Asmaa, Mariam, Adnane, pour leurs amitiés et leur soutien.

Je remercie également Vincent COLLIERE pour m'avoir formé au MET (JEOL JEM 1011).

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.

Je remercie le CNRST du Maroc, l'ambassade de France et projet LIA Franco- Marocain et l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques pour le soutien financier. Je tiens à remercier plus particulièrement les responsables du LIA (Laboratoire International Associé) le Pr. J-J. BONNET et le Pr. ZIADI pour leur soutien financier pour les mois de bourse obtenus pendant cette thèse.

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

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

Très bonne lecture.

## **Résumé**

L'objectif de ce travail est la synthèse et l'étude des propriétés acido-basiques de nanotubes de carbone (CNT) dopés à l'azote pour les utiliser comme catalyseurs ou supports de catalyseurs. Pour ce faire, trois types de nanotubes de carbone dopés à l'azote ont été synthétisés, caractérisés et testés dans la conversion de l'alcool isopropylique. Les nanotubes de carbone dopés diffèrent par le taux d'azote et la présence ou non d'une section non dopée dans leur structure. Pour les matériaux à faible teneur en azote, la réaction conduit à la formation d'acétone indiquant la présence de sites basiques. À plus forte teneur en azote, les catalyseurs dopés conduisent à la formation d'acétone et de propène, mettant en évidence la présence de sites basiques et acides. La caractérisation par XPS nous a permis de proposer que les sites basiques sont constitués de groupes de surface pyridiniques et les sites acides sont des groupements sulfoniques formés au cours de la purification de ces matériaux avec de l'acide sulfurique. Des catalyseurs au ruthénium et au palladium supportés (2%) sur des nanotubes de carbone non dopés et dopés à l'azote (N-CNT), ont été préparés et évalués dans la réaction de décomposition de l'alcool isopropylique comme réaction test. La présence de fonctionnalités azotées (azote pyridinique, pyrrolique et quaternaire) sur le support dopé à l'azote induit une plus grande dispersion du métal. En ce qui concerne les catalyseurs supportés, ceux de palladium étaient plus actifs et plus sélectifs que ceux au ruthénium. De plus, les catalyseurs au Pd sont sélectifs en acétone, tandis que les catalyseurs au Ru conduisent à la déshydratation et la déshydrogénation. Le dopage des nanotubes de carbone par l'azote conduit aussi à l'apparition de propriétés d'oxydo-réduction. Enfin, nous avons montré que des nanotubes de carbone, constitués de deux sections différentes : une partie non dopée hydrophobe reliée à un segment hydrophile, sont amphiphiles. Nous les avons utilisés comme supports tensioactif de catalyseur au palladium. Ces nouveaux catalyseurs à base de Pd supporté ont été testés dans la réaction d'oxydation de plusieurs alcools en utilisant l'oxygène moléculaire en phase liquide. L'oxydation du 2- heptanol produit sélectivement la cétone correspondante, alors que l'oxydation de l'alcool benzylique est très sélective vis-à-vis de l'aldéhyde. Par ailleurs, l'oxydation de l'éthanol produit de l'acide acétique de manière sélective.

**Mots clés:** Catalyse, nanotubes de carbone dopés à l'azote, oxydation, Alcool, Palladium.

## ***Abstract***

The objective of this work is the synthesis and the investigation of the acid and basic properties of nitrogen doped carbon nanotubes (CNTs) able to be used as catalysts or catalyst supports. For this, three types of purified nitrogen doped CNTs were synthesized, characterized and tested for isopropyl alcohol conversion under nitrogen or air atmosphere, and compared to undoped CNTs. The N-doped CNTs differ from their nitrogen content and from the presence or not of undoped section in their structure. The reaction lead to the formation of acetone as the sole product on catalysts presenting no nitrogen or low nitrogen content ( $< 2.8\%$  w/w), pointing to the presence of basic sites. At higher nitrogen content, N-doped catalysts lead to the formation of acetone and propene, highlighting the presence of both basic and acids sites on such material. XPS characterization allow us to propose that the basic sites consist in pyridinic surface groups and the acidic sites in sulfonic surface groups formed during the purification of these material with sulfuric acid. Ruthenium and palladium supported catalysts ( $2\%$  w/w) were prepared on nitrogen-doped and non-doped carbon nanotubes (N-CNT), and evaluated for the reaction of decomposition of isopropyl alcohol as probe reaction. The presence of nitrogen functionalities (pyridinic, pyrrolic and quaternary nitrogen) on the nitrogen doped support induces a higher metal dispersion:  $1.8\text{ nm (Pd/N-CNT)} < 4.9\text{ nm (Pd/CNT)}$ , and  $2.4\text{ nm (Ru/N-CNT)} < 3.0\text{ nm (Ru/CNT)}$ . As far as the supported catalysts are concerned, the palladium ones were more active and more selective than the ruthenium ones. The Pd catalysts were selective towards acetone, whereas Ru catalysts lead to dehydration and dehydrogenation products. The nitrogen doping induces the appearance of redox properties, which appear when oxygen is present in the reaction mixture. Finally, we have shown that unique amphiphilic magnetic hybrid carbon nanotubes that contain on the same nanotube two different sections: a hydrophobic undoped part connected to a hydrophilic N-doped segment are synthesized and used as tensioactive supports for palladium catalysts. These new Pd-supported catalysts have been used in the alcohol oxidation reaction using molecular oxygen in the liquid phase. The oxidation of 2-heptanol produces selectively the ketone, the oxidation of benzyl alcohol is very selective towards the aldehyde, and ethanol oxidation produces selectively acetic acid.

**Keywords:** Catalysis, Nitrogen doped carbon nanotubes, oxidation, Alcohol, Palladium.

# ***Sommaire***

|                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| <b>Introduction générale.....</b> | <b>1</b> |
|-----------------------------------|----------|

## **Partie I**

### **Chapitre I : Rappel Bibliographique**

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Introduction .....                                                                    | 8  |
| 2. Le carbone .....                                                                      | 10 |
| 2.1 Le graphite .....                                                                    | 11 |
| 2.2 Le diamant .....                                                                     | 12 |
| 2.3 Les fullerènes.....                                                                  | 12 |
| 2.4 Le graphène .....                                                                    | 13 |
| 2.5 Nanotubes et nanofibres de carbone .....                                             | 14 |
| 3. Synthèse et méthodes de dopage des N-CNT .....                                        | 15 |
| 3.1 Dopage lors de la synthèse .....                                                     | 16 |
| 3.1.1 Procédés de synthèse à haute température .....                                     | 16 |
| 3.1.2 Procédés CVD de synthèse à moyenne et à basse température .....                    | 18 |
| 3.1.3 Procédés pyrolytiques .....                                                        | 21 |
| 3.2 Dopage par des méthodes de post-traitement .....                                     | 25 |
| 3.3 Mécanisme de croissance .....                                                        | 26 |
| 3.3.1 Paramètres régissant la croissance des nanotubes dopés .....                       | 26 |
| 4. Propriétés des nanotubes de carbone dopés à l'azote.....                              | 30 |
| 4.1 Structure et propriétés électroniques de l'azote dans les nanotubes de carbone ..... | 30 |
| 4.2 Conséquences structurales et électroniques de l'incorporation de l'azote .....       | 33 |
| 4.3 Morphologies de nanotubes de carbone dopés à l'azote .....                           | 38 |
| 4.4 Hélicité des nanotubes de carbone.....                                               | 41 |
| 4.5 Molécules d'azote dans des nanotubes.....                                            | 43 |

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.6 Forte concentration en azote et quête de $C_3N_4$ .....                               | 43 |
| 4.6.1 Phases monocouche de $CN_x$ .....                                                   | 44 |
| 4.6.2 Phases bicouche en $CN_x$ .....                                                     | 47 |
| 4.6.3 L'incorporation de l'hydrogène dans les $CN_x$ .....                                | 48 |
| 4.7 Propriétés électriques.....                                                           | 48 |
| 4.8 Propriétés mécaniques .....                                                           | 48 |
| 4.8.1 Les propriétés mécaniques des nanotubes de phase $C_xN_y$ .....                     | 48 |
| 4.9 Caractère basique des N-CNT .....                                                     | 49 |
| 4.10 Réactivité superficielle .....                                                       | 49 |
| 4.11 Courbure dans les nanotubes, hélicité, réticulation et interaction des défauts ..... | 50 |
| 4.11.1 Courbure des nanotubes.....                                                        | 50 |
| 4.11.2 Les liaisons inter-tubes et inter-feuillets .....                                  | 51 |
| 4.11.3 Défauts des interactions intra-tube.....                                           | 51 |
| 5. Les applications potentielles des N-CNT .....                                          | 52 |
| 5.1 Toxicité des N-CNT .....                                                              | 52 |
| 5.2 Dispositifs à émission de champ, Field Emission (FE) .....                            | 53 |
| 5.3 Fonctionnalisation .....                                                              | 53 |
| 5.4 Composites .....                                                                      | 54 |
| 5.5 Stockage de l'énergie, adsorption de métaux .....                                     | 54 |
| 5.6 Capteurs de gaz.....                                                                  | 55 |
| 6. Conclusion.....                                                                        | 56 |
| 7. Références .....                                                                       | 56 |

## **Chapitre II : Synthèse et caractérisation des supports et des catalyseurs**

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Introduction .....                                             | 71 |
| 1.1 Synthèse des nanotubes de carbone dopés à l'azote N-CNT ..... | 71 |
| 1.2 Les nanotubes de carbone dopés à l'azote alternés .....       | 71 |

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.3 L'azote dans la structure des N-CNT .....                                       | 72 |
| 2. Partie expérimentale .....                                                       | 73 |
| 2.1 Synthèse du catalyseur.....                                                     | 73 |
| 2.2 Synthèse des nanotubes de carbone et nanotubes de carbone dopés à l'azote ..... | 74 |
| 2.3 Purification des échantillons.....                                              | 76 |
| 2.4 Caractérisation des échantillons .....                                          | 76 |
| 3. Résultats et discussion.....                                                     | 77 |
| 3.1 Microscopie électronique à transmission MET .....                               | 77 |
| 3.2 Analyse élémentaire - CHN.....                                                  | 79 |
| 3.3 Spectroscopie des nanotubes de carbone dopés à l'azote. ....                    | 80 |
| 3.3.1 Spectroscopie de perte d'énergie des électrons EELS. ....                     | 80 |
| 3.3.2 Spectroscopie de photoélectrons X.....                                        | 81 |
| 3.4 L'analyse thermogravimétrique ATG/ATD.....                                      | 88 |
| 3.5 Diffraction des rayons X – DRX .....                                            | 90 |
| 3.6 Analyse de surface spécifique BET .....                                         | 91 |
| 4. Préparation et caractérisation des catalyseurs .....                             | 92 |
| 5. Conclusion.....                                                                  | 95 |
| 6. References .....                                                                 | 95 |

## **Partie II**

### **Chapitre III : Introduction bibliographique**

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| 1. Introduction .....                                     | 103 |
| 1.1 Propriétés d'adsorption des nanotubes de carbone..... | 103 |
| 2. Les nanotubes en catalyse .....                        | 105 |
| 3. Décomposition de l'isopropanol .....                   | 110 |
| 4. Conclusion.....                                        | 112 |
| 5. Références .....                                       | 113 |

## **Chapitre IV : Isopropanol decomposition on nitrogen doped carbon nanotubes**

|                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------|-----|
| Abstract .....                                                  | 118 |
| 1. Introduction .....                                           | 118 |
| 2. Materials and methods .....                                  | 119 |
| 2.1 Catalyst preparation .....                                  | 119 |
| 2.2 Characterization.....                                       | 119 |
| 2.3 Catalytic test .....                                        | 120 |
| 3. Results and discussion.....                                  | 120 |
| 3.1. Material characterization .....                            | 120 |
| 3.2 Decomposition of isopropyl alcohol on CNTs and N-CNTs ..... | 123 |
| 4. Conclusion.....                                              | 131 |
| 5. References .....                                             | 131 |

## **Chapitre V : Decomposition of isopropyl alcohol on Ru and Pd supported on nitrogen-doped CNTs**

|                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------|-----|
| Abstract .....                                                      | 137 |
| 1. Introduction .....                                               | 137 |
| 2. Experimental .....                                               | 138 |
| 2.1 CNT synthesis.....                                              | 138 |
| 2.2 Ru/CNT and Pd/CNT catalyst preparation .....                    | 139 |
| 2.3 Characterization.....                                           | 139 |
| 2.4 Catalytic test .....                                            | 139 |
| 3. Results and discussion.....                                      | 140 |
| 3.1 Material synthesis and characterization.....                    | 140 |
| 3.2 Decomposition of isopropyl alcohol on CNTs and N-CNTs .....     | 145 |
| 3.3 Decomposition of isopropyl alcohol on supported catalysts ..... | 150 |
| 4. Conclusion.....                                                  | 156 |

|                     |     |
|---------------------|-----|
| 5. References ..... | 156 |
|---------------------|-----|

## **Chapitre VI : Green alcohol oxidation on palladium catalysts supported on amphiphilic hybrid carbon nanotubes**

|                                                                                                           |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Abstract .....                                                                                            | 165        |
| 1. Introduction .....                                                                                     | 165        |
| 2. Material and methods .....                                                                             | 166        |
| 2.1 CNT synthesis.....                                                                                    | 166        |
| 2.2 Pd/CNT catalyst preparation .....                                                                     | 166        |
| 2.3 Characterization.....                                                                                 | 167        |
| 2.4 Catalytic test .....                                                                                  | 167        |
| 3. Results and discussion.....                                                                            | 167        |
| 3.1 Magnetic amphiphilic hybrid carbon nanotube synthesis, functionalization and<br>characterization..... | 167        |
| 3.2 Alcohol oxidation .....                                                                               | 175        |
| 4. Conclusion.....                                                                                        | 181        |
| 5. References .....                                                                                       | 181        |
| <b>Conclusion générale.....</b>                                                                           | <b>184</b> |
| <b>Annexe.....</b>                                                                                        | <b>187</b> |

## *Introduction générale*

Depuis leur observation par Iijima en 1991 [1], les nanotubes de carbone (CNTs) attirent de plus en plus l'attention des chercheurs en raison de leur utilisation potentielle dans un certain nombre d'applications. Il convient de préciser que les CNTs possèdent effectivement des propriétés physiques remarquables avec une réactivité chimique qui semble amoindrie par une certaine inertie chimique. Cet aspect a été attractif pour la synthèse de nouveaux matériaux pour la catalyse. Le cumul des données a augmenté d'une manière spectaculaire leur intérêt dans le domaine de la catalyse. En effet, leur capacité à être fonctionnalisés a ouvert un vaste champ d'investigation dans ce domaine. Ainsi, une fonctionnalisation chimique des CNTs bien ciblée, associée à des surfaces spécifiques relativement importantes, va induire des sites actifs qui font de ces nano-objets des matériaux catalytiques originaux. L'approche générale consiste à modifier les nanotubes de carbone par des fonctions appropriées pour leur inculquer de nouvelles propriétés. Les nanotubes ainsi modifiés peuvent être employés comme catalyseurs ou supports de particules métalliques mais également de complexes métalliques.

Le travail présenté comporte deux parties. La première partie est formée de deux chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à un rappel bibliographique qui donne un aperçu sur les CNTs et leurs multiples usages.
- Le deuxième chapitre comporte les résultats concernant la préparation et la caractérisation de CNTs dopés ou non à l'azote, ainsi que CNTs partiellement dopés. Elle comporte aussi la synthèse et la caractérisation des catalyseurs à base de Pd et Ru supportés sur les mêmes matériaux.

La deuxième partie présente le comportement des catalyseurs dans la décomposition de l'isopropanol et l'oxydation des alcools en phase liquide. Elle est constituée de quatre chapitres. Le premier rappelle l'intérêt des CNTs en catalyse d'une part et l'importance d'une réaction comme la décomposition de l'isopropanol comme test de caractérisation des propriétés acido-basiques et rédox des catalyseurs. Ce choix est justifié par le fait que le dopage des CNTs par l'azote peut conduire à la formation de plusieurs espèces azotées qui sont susceptibles de modifier les propriétés texturales des nanotubes de carbone. Le deuxième chapitre relate les résultats obtenus en étudiant la décomposition de l'isopropanol sur les différents supports carbonés étudiés. Le but est d'essayer de déterminer l'apport de chacune des espèces azotées aux caractères acido-basique et/ou rédox du support préparé. Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la décomposition de l'isopropanol sur les catalyseurs Pd et Ru/CNT dopés à l'azote.

## ***Introduction***

---

Dans le quatrième chapitre de cette deuxième partie, l'étude de la réaction d'oxydation des alcools par l'oxygène en utilisant les catalyseurs au Pd sur des nanotubes dopés et alternés en azote permettra une comparaison de ces catalyseurs.

Nous complétons ce travail par des annexes où nous décrirons les techniques expérimentales utilisées et des informations supplémentaires.

## ***Référence***

1. S. Iijima, *Nature*, 56,354(1991).

*Partie I*

***Chapitre I:***  
***Rappel Bibliographique***

### Sommaire

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Introduction .....                                                                     | 8  |
| 2. Le carbone .....                                                                       | 10 |
| 2.1 Le graphite .....                                                                     | 11 |
| 2.2 Le diamant .....                                                                      | 12 |
| 2.3 Les fullerènes.....                                                                   | 12 |
| 2.4 Le graphène .....                                                                     | 13 |
| 2.5 Nanotubes et nanofibres de carbone .....                                              | 14 |
| 3. Synthèse et méthodes de dopage des N-CNT .....                                         | 15 |
| 3.1 Dopage lors de la synthèse .....                                                      | 16 |
| 3.1.1 Procédés de synthèse à haute température .....                                      | 16 |
| 3.1.2 Procédés CVD de synthèse à moyenne et à basse température .....                     | 18 |
| 3.1.3 Procédés pyrolytiques .....                                                         | 21 |
| 3.2 Dopage par des méthodes de post-traitement .....                                      | 25 |
| 3.3 Mécanisme de croissance .....                                                         | 26 |
| 3.3.1 Paramètres régissant la croissance des nanotubes dopés .....                        | 26 |
| 4. Propriétés des nanotubes de carbone dopés à l'azote.....                               | 30 |
| 4.1 Structure et propriétés électroniques de l'azote dans les nanotubes de carbone.....   | 30 |
| 4.2 Conséquences structurales et électroniques de l'incorporation de l'azote .....        | 33 |
| 4.3 Morphologies de nanotubes de carbone dopés à l'azote .....                            | 37 |
| 4.4 Hélicité des nanotubes de carbone.....                                                | 41 |
| 4.5 Molécules d'azote dans des nanotubes.....                                             | 43 |
| 4.6 Forte concentration en azote et quête de $C_3N_4$ .....                               | 43 |
| 4.6.1 Phases monocouche de $CN_x$ .....                                                   | 44 |
| 4.6.2 Phases bicouche en $CN_x$ .....                                                     | 46 |
| 4.6.3 L'incorporation de l'hydrogène dans les $CN_x$ .....                                | 47 |
| 4.7 Propriétés électriques.....                                                           | 47 |
| 4.8 Propriétés mécaniques .....                                                           | 47 |
| 4.8.1 Les propriétés mécaniques des nanotubes de phase $C_xN_y$ .....                     | 47 |
| 4.9 Caractère basique des N-CNT .....                                                     | 48 |
| 4.10 Réactivité superficielle .....                                                       | 48 |
| 4.11 Courbure dans les nanotubes, hélicité, réticulation et interaction des défauts ..... | 49 |
| 4.11.1 Courbure des nanotubes .....                                                       | 49 |
| 4.11.2 Les liaisons inter-tubes et inter-feuillets .....                                  | 50 |
| 4.11.3 Défauts des interactions intra-tube.....                                           | 50 |

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| 5. Les applications potentielles des N-CNT .....               | 51 |
| 5.1 Toxicité des N-CNT .....                                   | 51 |
| 5.2 Dispositifs à émission de champ, Field Emission (FE) ..... | 52 |
| 5.3 Fonctionnalisation .....                                   | 52 |
| 5.4 Composites .....                                           | 52 |
| 5.5 Stockage de l'énergie, adsorption de métaux .....          | 53 |
| 5.6 Capteurs de gaz.....                                       | 54 |
| 6. Conclusion.....                                             | 55 |
| 7. Références .....                                            | 55 |

### 1. Introduction

Bien que les propriétés des nanotubes de carbone soient intéressantes à plusieurs égards, il existe néanmoins de nombreux domaines comme en nanoélectronique, optique, électromécanique ou même dans la chimie où les nanotubes de carbone simples ne sont pas les plus appropriés. C'est en raison de leurs propriétés physiques et chimiques et de leurs caractéristiques de surface qui résultent du diamètre et des variations de l'hélicité des nanotubes. Le dopage par substitution du carbone dans les nanotubes est censé fournir des solutions à ces limitations. En effet, l'incorporation du bore et de l'azote dans les nid d'abeilles en treillis caractéristiques des feuillets de graphène et des nanotubes de carbone conduit à une activation chimique de la surface plutôt passive d'un nanotube de carbone et ajoute des états électroniques supplémentaires autour du niveau de Fermi. Il doit être souligné que la caractérisation de l'effet du dopage sur les nanotubes est difficile à déterminer tant qualitativement que quantitativement. Des problèmes surviennent principalement en raison des impuretés dans les échantillons et des concentrations en dopant.

À ce jour, les concentrations en azote dans les nanotubes mono-parois (SWCNT, pour Single-Walled Carbon Nanotubes) sont limitées à environ 1% [1], alors que les concentrations dans les nanotubes multi-parois (MWCNT pour Multi-Walled Carbon Nanotubes) peuvent atteindre environ 15-20% [2] avec des concentrations locales jusqu'à 25-30% [3]. Une image en champ sombre de nanotubes dopés à l'azote est donnée sur la Figure 1.1.



**Figure 1.1 :** Image de microscopie en champ sombre de nanotubes à parois multiples dopés à l'azote. [Droit d'auteur : Université Paris-Sud, Groupe STEM].

Le dopage des nanotubes à l'azote a reçu aussi une attention considérable dans le domaine de la nanoélectronique, comme analogue direct du dopage classique par des hétéroatomes dans les semi-conducteurs. En effet, le dopage extrinsèque en surface des nanotubes peut conduire à des états électroniques localisés, ce qui provoque une perturbation du nuage électronique  $\pi$  des nanotubes chimiquement inertes, les rendant chimiquement actifs. Pour cette raison les tubes dopés devraient constituer d'excellents candidats de départ pour une nouvelle génération de matériaux fonctionnalisés chimiquement contrôlés. Dans le cas où le dopant est réparti de façon homogène au sein des parois du tube, le dopage est un moyen d'activer des régions le long de la paroi du tube. Pour les nanotubes mono-parois, et pour la couche externe des nanotubes multi-parois, ceci conduira donc à une augmentation de la réactivité de surface. Ces régions peuvent être utilisées pour la fonctionnalisation chimique. Notamment, de nombreuses applications nécessitent une fonctionnalisation chimique de surface des nanotubes, surtout les réactions nécessitant une solubilisation des nanotubes, et celles qui ont besoin d'une haute densité d'électrons près du niveau de Fermi. Les nanotubes dopés à l'azote constituent également un sujet d'études pour des utilisations dans l'émission de champ, le stockage Li-ion, les capteurs de gaz, les composites polymère-CNT, et bien d'autres domaines [4-5]. Une propriété qui peut encore s'avérer très importante pour les nanotubes azotés est leur biocompatibilité. Les études toxicologiques des nanotubes dopés à l'azote chez le rat ont montré une réponse toxicologique significativement plus faible par rapport à leurs homologues MWCNT simples [6]. Il apparaît ainsi que l'activation chimique de la surface des nanotubes causée par le dopage en azote, et la présence de groupe amide de surface les rendent plus biocompatibles que leurs homologues non dopés. Il existe un grand intérêt pour l'utilisation des nanotubes de carbone en biologie, et les tubes dopés par substitution peuvent s'avérer être le matériau de choix pour ces applications.

Une des propriétés intéressantes des CNT est que ce matériau possède une grande surface spécifique. Cela ouvre la possibilité de techniques de dopage non disponibles dans les matériaux 3D classiques, notamment la fonctionnalisation chimique de la surface du tube, l'empilage  $\pi$  avec des molécules aromatiques, la couverture des tubes avec des polymères électropositifs ou électronégatifs, le revêtement des tubes avec des ions métalliques [7,8], ou même le revêtement de la surface avec des couches de matériaux inorganiques nanoscopiques [9,10]. Un examen complet de toutes ces techniques est au-delà de la portée des travaux en cours, et nous nous consacreront uniquement à l'insertion de l'azote par dopage des CNT. Il y a eu également beaucoup de travaux sur la physisorption de  $N_2$  dans les CNT [11], mais

puisque ceci n'implique pas l'insertion d'azote dans le réseau de nanotubes ce sujet ne sera pas couvert ici.

Ce chapitre bibliographique est structuré comme suit. Nous donnons d'abord une brève introduction sur le carbone et ces formes allotropiques, ensuite un bref aperçu des techniques de synthèse des N-CNT, et présentons la résultante morphologique des nanotubes dopés et les mécanismes de croissance possibles suivie de leurs propriétés et de leurs applications potentielles. Il est aussi intéressant d'examiner brièvement d'autres matériaux carbonés azotés. Nous examinerons également les phases  $CN_x$  possibles qui peuvent mener à des structures à forte concentration en azote. Nous examinerons ensuite les configurations atomiques possibles pour l'azote dans le réseau des nanotubes et discuterons leurs propriétés électroniques. Cette discussion sera suivie par les diverses études spectroscopiques sur les N-CNT et les tentatives théoriques pour attribuer ces pics aux configurations de l'azote. Nous discuterons également le rôle de la courbure et de la chiralité dans les nanotubes, ainsi que les possibilités pour la réticulation et l'interaction des défauts, puis ferons un bref examen des nouvelles études sur la chimie de surface des N-CNT. Enfin, nous discuterons des propriétés électroniques de transport des N-CNT, et les applications possibles, avant de tirer des conclusions générales en offrant des perspectives d'avenir pour ces nouveaux matériaux.

À ce jour, la majorité des études expérimentales ont mis l'accent sur les MWCNT dopés, alors que la théorie s'est concentrée sur le comportement des SWCNT dopés. Il y a clairement beaucoup de différences fondamentales entre ces deux systèmes, et il y a donc beaucoup de possibilités dans les deux sections de la communauté pour plus de chevauchement dans ce domaine.

### **2. Le carbone**

Elément chimique non métallique, le carbone est l'un des éléments les plus abondants dans la nature. On le retrouve à l'état naturel dans de nombreux composés chimiques (hydrocarbures, carbonates, molécules organiques...) ainsi que sous deux formes allotropiques cristallines : le graphite et le diamant. Ces deux allotropes du carbone ont été intensivement étudiés tout au long du XXème siècle. En 1924, John Desmond Bernal identifia avec succès la structure cristalline du graphite. Au début des années 1950, Rosalind Franklin affina l'étude en distinguant le carbone graphitisé (plans de graphite parfaitement ordonnés) du carbone non graphitisé (plans de graphite désordonnés) [12] tandis que la synthèse du diamant devint possible dès 1955 [13]. Mais c'est en 1985, avec la découverte d'une troisième forme

allotropique, les fullerènes [14], que le carbone a connu un regain d'intérêt. Depuis de nombreuses autres formes de structure du carbone ont été observées telles que les nanotubes ou les feuillets de graphène (Figure 1.2).

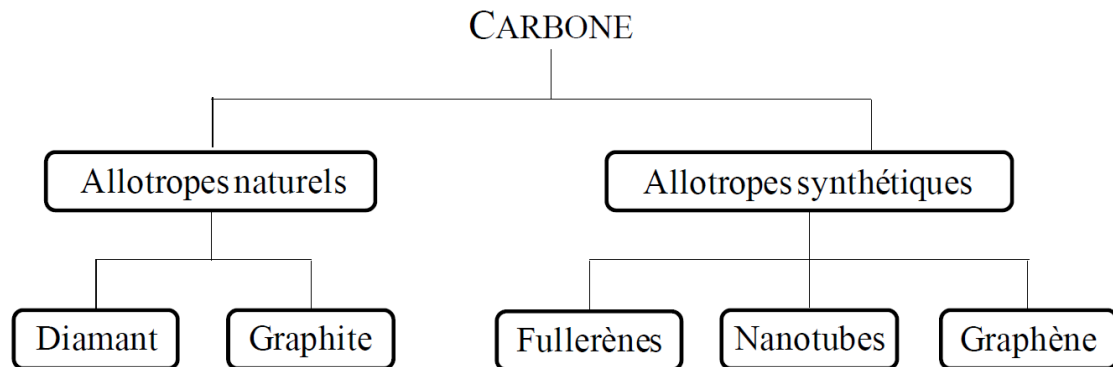


Figure 1.2 : Allotropes du carbone.

## 2.1 Le graphite

A pression et température ambiante, le graphite est la forme la plus stable du carbone pur. Le graphite possède une structure lamellaire dont les plans (appelés graphène) sont espacés de 3,35 Å et constitués d'un réseau hexagonal (en nid d'abeille) d'atomes de carbone (Figure 1.3). Les liaisons au sein des plans sont covalentes tandis que les liaisons interplanaires sont de type Van der Waals donc faibles. C'est pourquoi le graphite est facile à effeuiller.

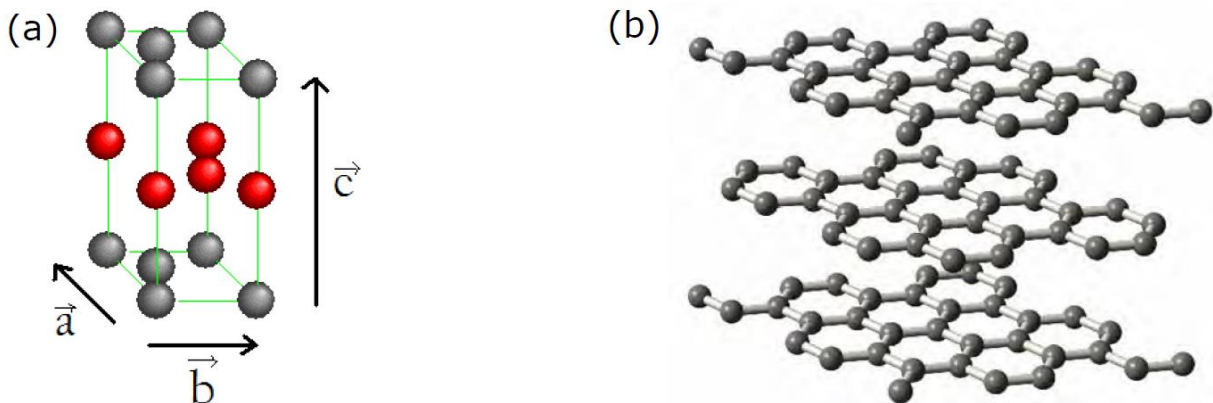
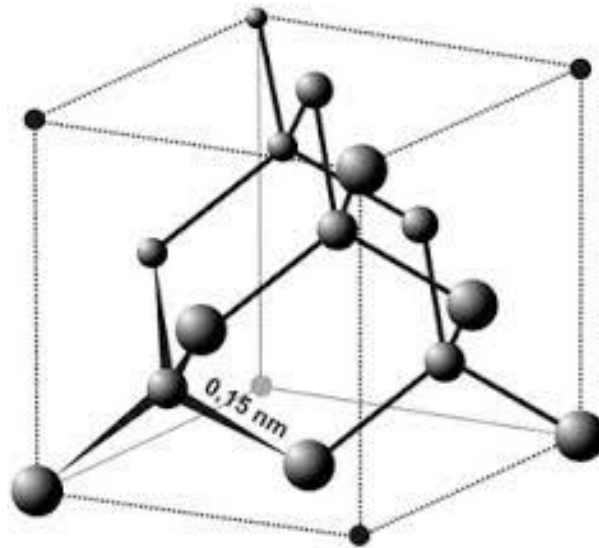


Figure 1.3 : (a) Maille hexagonale et (b) structure lamellaire du graphite.

Le carbone est tétravalent. Or dans sa structure hexagonale, il n'est lié de manière covalente qu'à trois voisins. Le quatrième électron de valence forme des liaisons  $\pi$  faiblement localisées avec ses voisins du même plan. Ce dernier électron peut donc participer à la conduction électrique du graphite mais essentiellement à l'intérieur d'un plan.

### 2.2 Le diamant

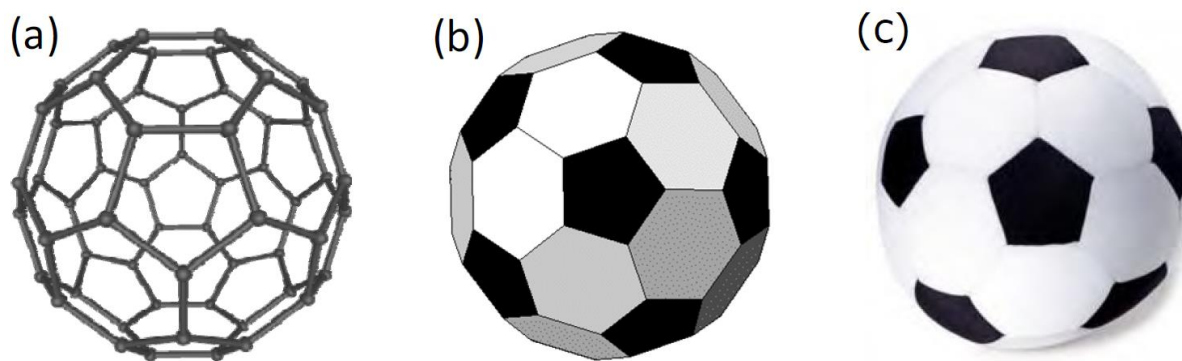
Le diamant est la forme la plus compacte du carbone. De manière naturelle, il ne se forme qu'à haute température et haute pression ( $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  et plusieurs GPa) et n'est, en théorie, stable qu'à haute pression. Cependant, c'est une forme métastable du carbone, ce qui lui permet donc d'exister aux conditions ambiantes. Le diamant possède une structure cubique à faces centrées avec la moitié des sites tétraédriques occupés (Figure 1.4). Chaque atome est lié à quatre autres atomes de carbone par des liaisons hybridées  $sp^3$  formant ainsi des tétraèdres réguliers. Ainsi, contrairement au cas du graphite, tous les électrons de valence sont impliqués dans les liaisons covalentes. C'est cette structure rigide qui fait du diamant le minéral naturel le plus dur qui soit.



**Figure 1.4 :** Maille cubique faces centrées du diamant

### 2.3 Les fullerènes

En 1985, H. Kroto *et al.*, découvrent une structure stable de 60 atomes de carbone. Pour expliquer cette stabilité tout en respectant la valence du carbone, ils proposent un modèle de structure comparable à celle d'un ballon de football où les sommets sont remplacés par des atomes de carbone, soit un polygone composé de 32 faces : 12 pentagones et 20 hexagones [14] (Figure 1.5). De cette structure, similaire à celle du dôme géodésique de l'architecte Buckminster Fuller, ils baptisèrent ce nouvel allotrope du carbone Buckminster-fullerene ou plus simplement fullerènes. Cette découverte leur valut le prix Nobel de chimie en 1996.

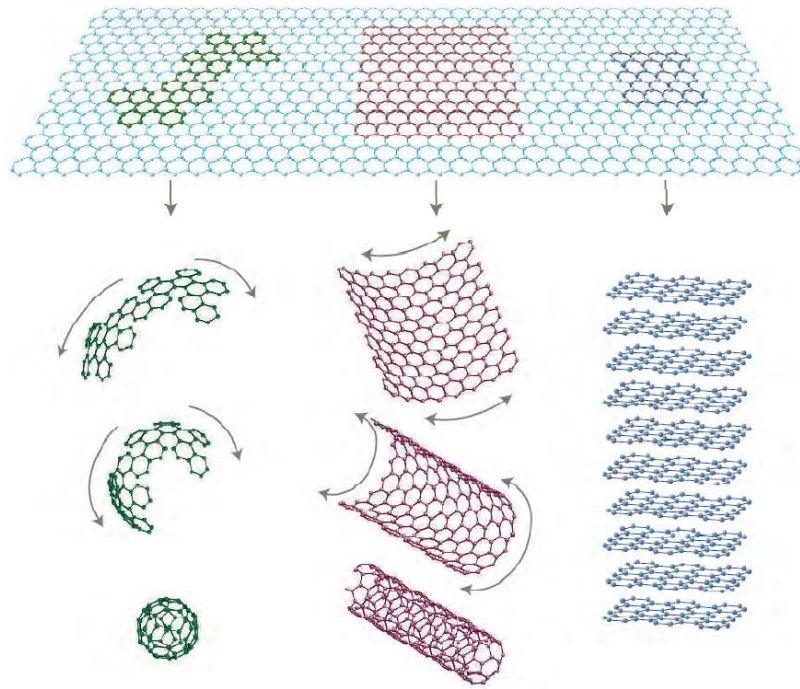


**Figure 1.5 :** (a) Structure du Buckminster fullerene  $C_{60}$  similaire à (b) un icosaèdre tronqué ou c) un ballon de football [14].

Avec les fullerènes et leur diamètre estimé à  $7\text{\AA}$ , on entre dans le domaine des nanomatériaux. Immédiatement Kroto *et al.* imaginent des dérivés du  $C_{60}$  combinés avec d'autres éléments ( $C_{60}\text{Fe}$ ,  $C_{60}\text{F}$ ) ou la possibilité de mettre un atome à l'intérieur donnant ainsi naissance à de nouvelles molécules pouvant avoir des propriétés inhabituelles [14]. Le fullerène  $C_{60}$  est la forme la plus étudiée de cette famille mais il en existe une grande variété ( $C_{70}$ ,  $C_{72}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}\dots$ ) offrant ainsi de nouvelles bases pour développer de nouvelles branches de la chimie organique ou inorganique.

## 2.4 Le graphène

Le graphène est le nom que l'on donne à un plan d'atomes de carbone assemblés en 2 dimensions (2D) selon une structure en nid d'abeille. Il peut être considéré comme un matériau 2D parfait puisqu'il n'est constitué que d'une seule couche d'atomes. Le graphène sert de matériau de base pour des matériaux graphitiques de toutes dimensionnalités : fullerènes (0D), nanotubes (1D) [15] ou graphite (3D) comme le montre la Figure 1.6 [16]. En effet, la taille nanométrique des fullerènes les rend assimilables à un point sans dimension et du fait de leur longueur largement supérieure à leur diamètre, les NTC sont assimilables à une ligne et donc à un objet unidimensionnel.



**Figure 1.6 :** Le graphène, modèle de base des autres matériaux du carbone : mis en boule en fullerènes, enroulé en nanotubes ou empilé en graphite [17].

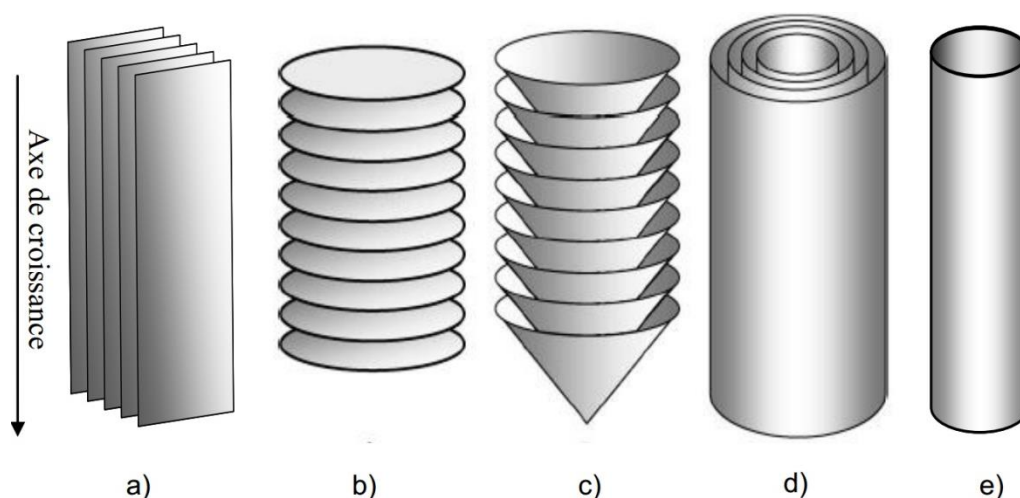
Bien que connu comme faisant partie intégrante de ces allotropes, on a longtemps pensé que le graphène ne pouvait exister. Jusqu'à récemment, il était utilisé comme objet théorique permettant de modéliser les propriétés des autres matériaux carbonés. En 2004, le modèle devint réalité lorsque les premiers plans de graphène furent isolés [18,19]. Il fait ainsi depuis quelques années l'objet d'un intérêt croissant [20].

En somme, il existe donc plusieurs formes allotropiques du carbone. Parmi celles-ci, deux sont naturelles : le diamant et le graphite. Les fullerènes, les NTC et le graphène sont trois nouveaux allotropes du carbone, découverts coup sur coup lors des trois dernières décennies. Les travaux de cette thèse portant sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone, nous allons maintenant nous focaliser essentiellement sur cet allotrope en abordant les voies de synthèse et de purification des CNT, leurs propriétés et applications potentielles.

## 2.5 Nanotubes et nanofibres de carbone

Les nanotubes de carbone sont des structures cylindriques constituées d'un ou plusieurs plans de graphène où les atomes de carbone présentent une hybridation de type  $sp^2$ . Il existe plusieurs types de nanotubes que l'on différencie par leurs dimensions et l'arrangement des plans de graphène qui les constituent. Habituellement, on les divise en trois catégories : les SWCNT, les MWCNT et les nanofibres (carbon nanofibers ou CNF). On notera que les CNF

ne sont pas intrinsèquement des nanotubes car elles ne possèdent pas de cavité centrale mais leurs méthodes de synthèse similaires à celles des nanotubes font qu'elles ont souvent été étudiées en parallèle. On distingue trois types de CNF selon la disposition du plan de graphène par rapport à l'axe de croissance : le type «ruban» («ribbon like» ou CNF-R) pour lequel les plans de graphène sont parallèles à l'axe de croissance, le type «plateau» («platelet like» ou CNF-P) où les plans de graphène sont perpendiculaires à l'axe de croissance et enfin le type «arrêtes de poisson» («herring bones» ou CNF-H) parfois appelé aussi «chapeau chinois» («chinese hat») dans lequel les plans de graphène forment un angle compris entre 0 et 90° avec l'axe de croissance (Figure 1.7).



**Figure 1.7 :** Représentation schématique des principales formes de nanofibres et nanotubes de carbone: a) CNF-R, b) CNF-P, c) CNF-H, d) MWCNT et e) SWCNT [21].

### 3. Synthèse et méthodes de dopage des N-CNT

Le dopage des nanotubes de carbone peut être réalisé de deux manières différentes: directement lors de la synthèse des nanotubes de carbone par addition d'une source d'azote dans le mélange réactionnel, et ou par un post-traitement des nanotubes de carbone pré-synthétisés avec des molécules contenant de l'azote. Pour les deux méthodes, des approches différentes ont été utilisées avec succès pour la synthèse des nanotubes de carbone dopés à l'azote. Le champ expérimental des MWCNT dopés est plus avancé que celui des SWCNT dopés.

Le dopage des nanotubes de carbone fait appel à diverses méthodes allant des méthodes physiques telles que la pulvérisation magnétron ou la méthode par arc électrique, utilisée pour la production de fullerènes et des nanotubes de carbone mono-parois. Cette dernière méthode

permet également la production de nanotubes dopés à l'azote en utilisant un gaz azoté dans l'enceinte du réacteur. Par cette technique, on a obtenu sous une atmosphère de  $N_2/He$  un taux de dopage en azote des nanotubes équivalent à 14%. Il a été aussi rapporté qu'une synthèse des nanotubes  $CN_x$  a été effectuée en utilisant un équipement à haute pression isostatique (HIP) à différentes températures et pressions d'azote. Dans les conditions choisies, on a mis en évidence la présence de nanostructures, dont des nanotubes de carbones ondulés, dopés à l'azote avec une teneur variant de 3 à 13% [22]. Des méthodes dites chimiques existent aussi. Elles correspondent à des croissances en phase vapeur à moyenne température. Ces techniques sont basées sur des techniques de dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (chemical vapor deposition), ou utilisant la technique de pyrolyse des précurseurs organiques. Nous expliciterons ces méthodes dans la suite de ce travail où ces méthodes sont étudiées plus en détail dans les paragraphes suivants.

### **3.1 Dopage lors de la synthèse**

#### **3.1.1 Procédés de synthèse à haute température**

##### **a. Arc électrique et ablation laser.**

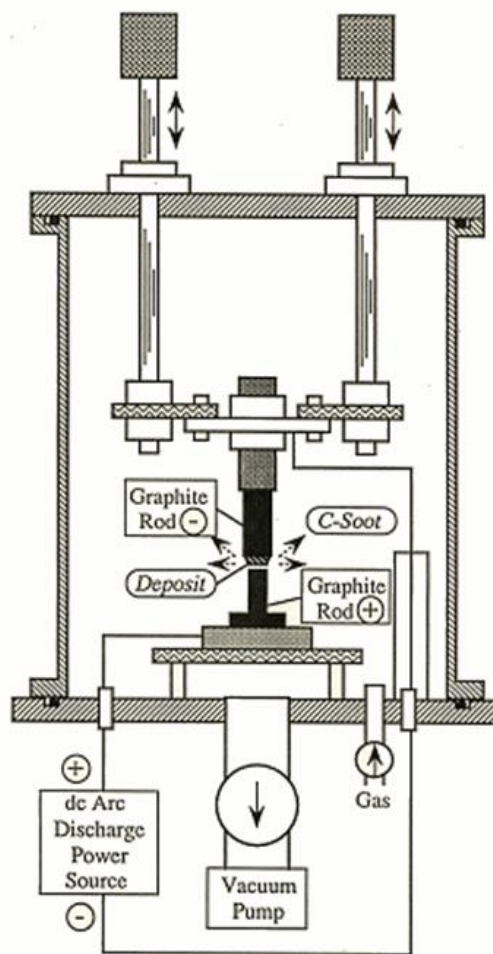
Les techniques de décharge sous arc électrique et d'ablation laser sont généralement appelées procédés physiques de synthèse à hautes températures. Dans ces procédés, la température élevée est utilisée pour faire évaporer la source de carbone, qui est généralement en graphite [23,24]. Le procédé de décharge sous arc électrique a été le premier à être appliqué sur les MWCNT dopés [25,26]. Les tubes sont synthétisés par évaporation d'une tige de graphite par l'intermédiaire d'un arc électrique, sous une atmosphère d'hélium.

Le procédé de décharge sous arc est un procédé relativement simple qui a été initialement utilisé pour produire des fullerènes. Cependant, c'est une technique qui produit un mélange complexe de matériaux, et nécessite donc une purification supplémentaire pour séparer les nanotubes de carbone de la suie, des nanoparticules de carbone et des métaux catalytiques résiduels présents dans le produit brut.

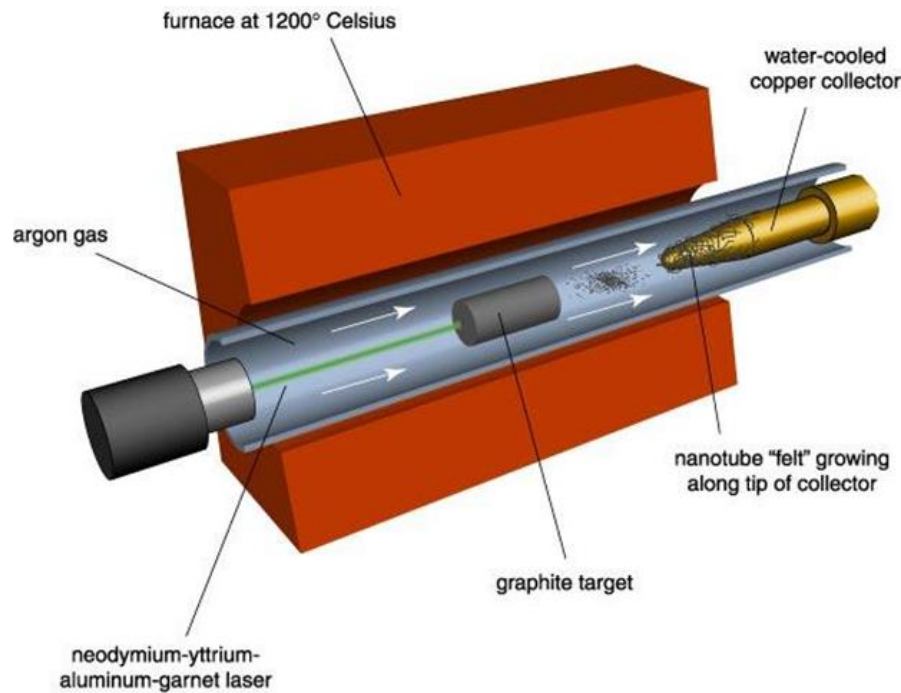
L'autre technique de croissance des nanotubes à haute température est l'ablation laser, par laquelle un catalyseur contenant une cible de graphite subit une ablation en utilisant un laser pulsé. Les produits de vaporisation sont enlevés rapidement sous flux d'un gaz vecteur tel que  $N_2$ . L'ablation laser est également utilisée pour produire des fullerènes dopés à l'azote (N-fullerènes) [27,28].

Le procédé d'ablation laser a été initialement développé pour la désintégration des métaux avec un laser afin de produire diverses espèces métalliques. Après la découverte des nanotubes de carbone, il a été utilisé pour créer des nanotubes de carbone multi-parois en remplaçant les métaux par du graphite [29]. Le procédé d'ablation laser donne environ 70% de rendement et produit principalement des nanotubes de carbone mono-paroi ayant un diamètre contrôlable par ajustement de la température de réaction. Cependant, cette méthode s'est avérée trop coûteuse par rapport aux autres techniques [30, 31].

Les représentations schématiques des configurations de décharge sous arc et ablation laser sont présentées sur les Figures 1.9 et 1.10, respectivement.



**Figure 1.9 :** Schéma de la configuration de décharge en arc électrique utilisée pour la synthèse des nanotubes de carbone [32].



**Figure 1.10 :** Schéma de l'installation du procédé par ablation laser utilisé pour la synthèse des nanotubes de carbone [33].

Les méthodes de décharge sous arc et d'ablation laser développées pour la synthèse de nanotubes de carbone ont également été utilisées pour la synthèse de nanotubes de carbone dopés à l'azote. En 1996, Redlich *et al.* ont synthétisé des nanotubes dopés au bore et d'autres dopés à l'azote en utilisant une décharge sous arc électrique entre une anode en  $BC_4N$  homogène et une cathode en graphite [34]. A noter aussi que des nanotubes multi-paroi dopés ont été synthétisés à partir d'un catalyseur métallique par ablation laser d'une cible de BN et de composite en carbone dans un four tubulaire chauffé entre 1000°C et 1200°C sous azote [26].

Par ailleurs, d'autres auteurs ont également utilisé une approche de décharge sous arc pour créer des hétéro-nanotubes à paroi unique. On a utilisé des anodes composites contenant des précurseurs azotés sous atmosphère inerte non azotée. Il en résulte l'incorporation avec succès de 1% d'azote dans les SWCNT. Il a été possible de sonder directement l'atome d'azote dans les nanotubes en utilisant la spectrométrie de perte d'énergie EELS pour analyser les échantillons [35].

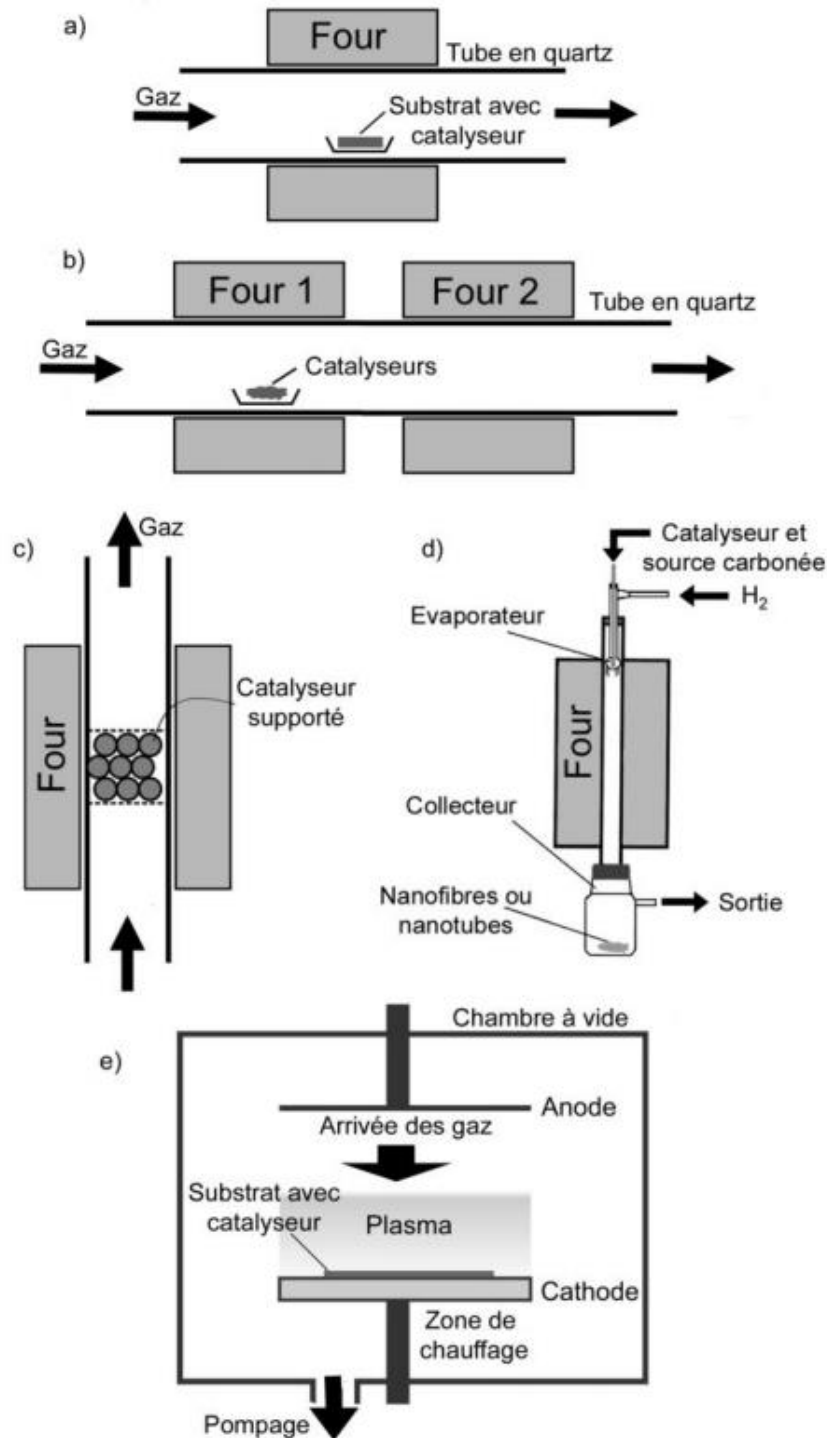
### 3.1.2 Procédés CVD de synthèse à moyenne et à basse température

Le dépôt chimique en phase vapeur catalytique ou C-CVD est la méthode la plus utilisée pour la synthèse des CNT. Elle est connue pour être prometteuse à cause surtout de la simplicité de

sa mise en œuvre. Elle présente plusieurs avantages tels que (i) températures de synthèse faibles par rapport aux méthodes de décharge sous arc et d'ablation laser, (ii) une sélectivité élevée en CNT qui permet ainsi d'éviter un post-traitement (étape de purification par oxydation), et (iii) une mise à l'échelle industrielle de la méthode pour une production en masse des CNT plus aisée. On peut ajouter un large choix de précurseurs carbonés et azotés disponibles [36].

La CVD consiste donc à décomposer un hydrocarbure principalement de type CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (source de carbone) et un gaz azoté N<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub> (source d'azote) en présence d'un gaz vecteur tels que l'Ar, He ou N<sub>2</sub>. Les précurseurs sont sous forme gazeuses et se décomposent au contact d'un catalyseur [37]. Le catalyseur est un métal de transition, principalement du fer, du cobalt ou du nickel déposé sous forme de films, ou de particules nanométriques de 1 à 5 nm de diamètre sur un support solide [38]. Le domaine de température employé est compris entre 600 et 1100°C suivant la nature du précurseur.

Un schéma de l'installation de synthèse CVD utilisé pour la synthèse des nanotubes de carbone est donné sur la Figure 1.11. La synthèse de nanotubes de carbone par la méthode CVD a été vulgarisée dès 1993 par Jose-Yacaman *et al.* [39]. Depuis lors, cette méthode a rapidement progressé pour la synthèse des CNT de plusieurs manières à savoir la CVD en lit fixe, la CVD en lit fluidisé et la CVD à précurseur liquide ou solide.



**Figure 1.11** : Schéma de différents montages CVD pour la croissance de nanotubes : a) Montage à un four, b) Montage à deux fours, c) Lit fluidisé, d) Montage utilisant un spray dans un four vertical, e) Montage typique de CVD par plasma.

Il était depuis longtemps supposé être une tâche difficile de synthétiser des MWCNT dopés à l'azote, et les premiers articles reportaient des concentrations relativement faibles en azote [40]. Par la suite, en utilisant des procédés CVD aérosol assistés, il a été possible d'incorporer

des concentrations d'azote d'environ 20% dans les MWCNT. Plus récemment, le dopage à l'azote de nanotubes à double parois a été aussi réalisé [41].

Par ailleurs, il a été montré que les propriétés de nanotubes de carbone dopés dépendent bien des conditions de conduite de la méthode CVD utilisée. Citons à ce propos, la source d'azote et de carbone, la température de synthèse et le type de procédé utilisé. Ainsi, différents types de source d'azote ont été utilisés. A titre d'exemple :  $N_2$  [42],  $NH_3$  [43], la pyridine [44], l'acétonitrile [45], la mélamine [46,47,48], le diméthylformamide [49],  $C_3N_3Cl_2NH_2$  [50],  $NiC_{32}N_8H_{16}$  [51, 52],  $FeC_{32}N_8H_{16}$  [53] et la benzylamine [54].

### 3.1.3 Procédés pyrolytiques

#### a. Pyrolyse sous atmosphère inerte

La pyrolyse est une des techniques les plus employées pour la production des nanotubes de carbone dopés à l'azote. Des précurseurs à base de pyridine ou composés apparentés sont utilisés en présence ou non d'autres précurseurs. Ainsi, on a synthétisé des nanotubes de carbone dopés par pyrolyse de la pyridine en présence de poudre de cobalt comme catalyseur et sous atmosphère inerte à 1000°C. Les nanotubes obtenus sont tous des nanotubes multi-feuillets de type bambou. L'examen microscopique (MET) montre que les nanotubes possèdent une morphologie conique irrégulière de même qu'une encapsulation inhomogène des particules catalytiques le long des tubes. Des stœchiométries  $C_{11}N$  et  $C_{38}N$  ont été observée à l'aide des analyses spectroscopiques.

Il convient de préciser que la température est un facteur déterminant dans la préparation des CNT. En effet, la pyrolyse du même précurseur que précédemment (pyridine) à 900°C en présence de cobalt, a conduit à des fagots de nanotubes multi-feuillets alignés. On a constaté que le changement de température influe sur les diamètres des tubes (compris entre 15 et 150 nm) ainsi que sur la stœchiométrie qui est équivalente à  $C_{33}N$  pour le cobalt. Curieusement, la stœchiométrie devient  $C_{10}N$  si le catalyseur est le fer [52]. Par ailleurs, les nanotubes présentent une structure compartimentée de type conique avec parfois la présence de particules de catalyseurs encapsulées. L'analyse XPS montre un pic à 399 eV caractéristique d'un azote de type pyridinique (hybridation  $sp^2$  de l'atome d'azote) et un autre à 401 eV qui constitue une signature caractéristique de l'atome d'azote présent dans une feuille graphitique [53].

L'influence des sources pour la production des nanotubes dopés semble aussi jouer un rôle important. La pyrolyse de la mélamine effectuée par Trasobares *et al.* [55] sous un flux

d'argon à une température de 950°C et en présence du fer comme catalyseur. Un taux de dopage en variant de 4 à 5% pour des nanotubes dont le diamètre est compris entre 20 et 60 nm. Il a été remarqué que l'azote est seulement présent dans les feuillets externes des nanotubes. Il faudrait noter que cette particularité peut être d'un bon apport à la modélisation de catalyseurs basiques.

### **b. Pyrolyse sous atmosphère azotée**

La pyrolyse sous atmosphère azotée a été étudiée par Han *et al.* [53]. En utilisant l'ammoniac, ils ont mis en évidence une augmentation de la teneur en azote dans les nanotubes CNx. En revanche, l'emploi d'azote gazeux N<sub>2</sub> ne provoque pas l'augmentation de la teneur en azote. Par ailleurs, la pyrolyse d'un mélange de ferrocène et de C<sub>60</sub> (comme source de carbone) à 1050°C en présence d'ammoniac a conduit à l'obtention de tubes compartimentés, de forme irrégulière et à large diamètre intérieur. Le dopage ne semble pas uniforme. En effet, environ 15% des nanotubes possèdent une concentration en azote supérieure à 2,5%. Pour les tubes contenant beaucoup d'azote, on a obtenu un taux de dopage de 6% et 10% en azote respectivement pour les zones compartimentées et les zones droites du tube [55].

Trasobares *et al.* [55] ont repris la pyrolyse de la mélamine sous N<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub> à 950°C, en présence du fer comme catalyseur. Ils concluent que l'azote gazeux ne favorise pas l'incorporation d'atomes d'azote dans la structure mais provoque une graphitisation des nanotubes. L'ammoniac réagit avec la mélamine à basse température (250-300°C), ce qui a rendu la synthèse difficile à réaliser. Le changement du précurseur ne semble pas conduire à un résultat intéressant. L'emploi du camphre, précurseur non azoté, sous un flux d'azote, d'ammoniac ou d'un mélange N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> n'a pas donné les résultats attendus. La principale différence entre la méthode CVD et la méthode pyrolytique est que lors d'une pyrolyse, tous les réactifs ne sont pas initialement sous forme gazeuse. En effet, la source carbonée ou azotée est sous forme solide ou liquide et devient gazeuse lors du chauffage pendant la réaction.

Le Tableau 1.1 donne un résumé des résultats obtenus à l'aide de ces approches avec de nombreux précurseurs et différents catalyseurs. Ceci est généralement effectué sous atmosphère d'Ar, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, ou un mélange de ceux-ci. Compte tenu des expériences classiques de CVD, une corrélation entre la concentration d'azote dans les nanotubes et la concentration d'azote dans le précurseur peut être obtenue. Ceci montre que l'incorporation *in situ* de l'azote dans les MWCNT n'est pas défavorable. Comme on peut le voir dans le Tableau 1.1, beaucoup de variantes techniques ont été utilisées, et les études à ce jour ont utilisé une large sélection de techniques avec peu de standardisation, ce qui rend difficile de

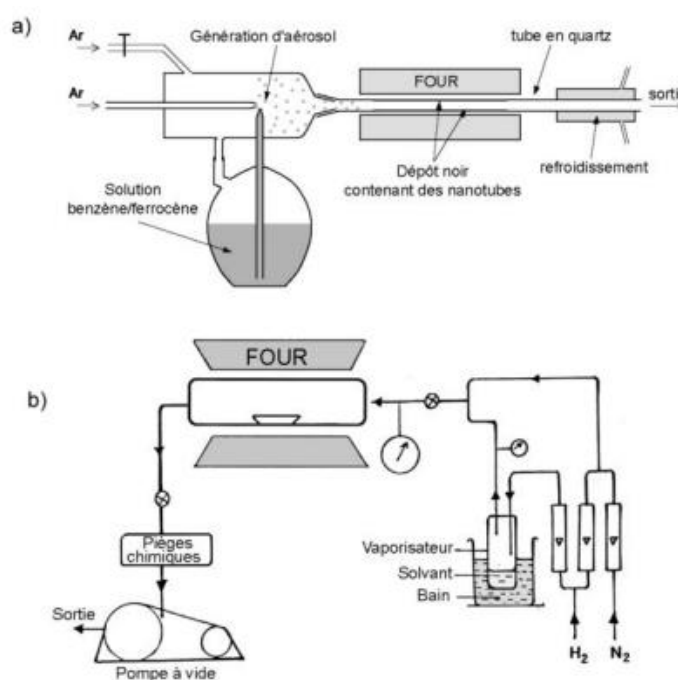
tirer des conclusions générales, bien que des études systématiques sur la composition du catalyseur commencent à apparaître [37].

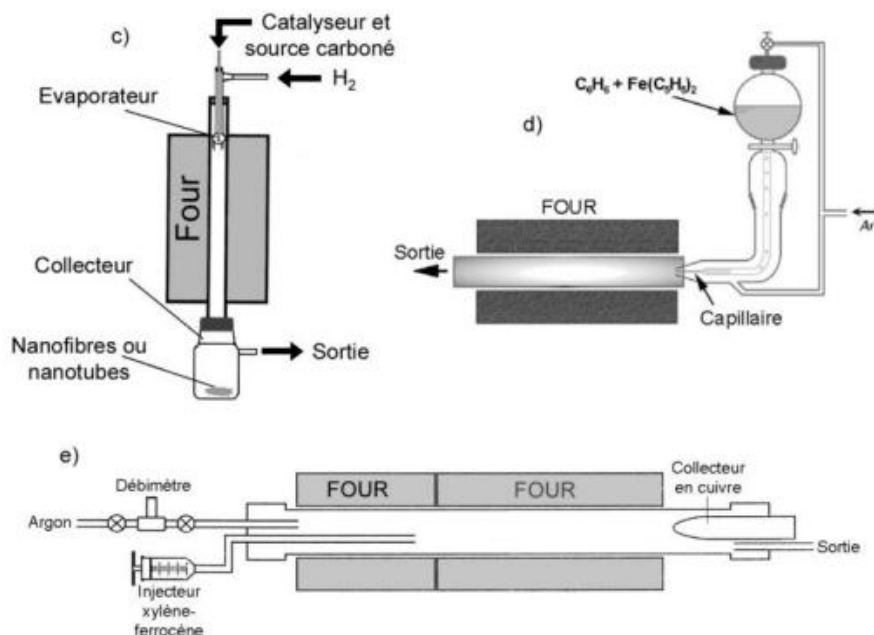
**Tableau 1.1 :** Concentration en azote dans les MWCNT synthétisés en fonction des précurseurs de carbone et d'azote en utilisant des méthodes de type CVD.

| Méthode                                                                                                                    | Concentration d'azote / nanostructure / références                                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CVDAcétonitrile / tétrahydrofuranne ( $\text{CH}_3\text{CN}$ / $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) C/N = 6                    | ~ 20 % [56]                                                                                            |
| CVD d'acétylène / ammoniacque / ferrocène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ / $\text{NH}_3$ / $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) | 3-7% en fonction de la température de croissance (750-950°C) [57]                                      |
| Micro-ondes de plasma CVD $\text{CH}_4$ / $\text{N}_2$ sur des particules de Fe sur des substrats de Si ou                 | 15-17% [58]                                                                                            |
| Pyrolyse de la phtalocyanine de nickel ( $\text{NiC}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16}$ )                                        | $\leq 1\%$ ,0-5% (couche de graphite) [59]                                                             |
| Pyrolyse de phtalocyanine de fer                                                                                           | ~10 % [60]                                                                                             |
| CVD classique, acétylène / ammoniacque                                                                                     | 2-6 % [61]                                                                                             |
| Pyrolyse de la phtalocyanine de fer ( $\text{FeC}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16}$ ) sur un substrat de Si                     | $\leq 9\%$ [62]                                                                                        |
| Pyrolyse de mélamine en présence de ferrocène, $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_6$ / $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$      | 10% Inclusion de gaz $\text{N}_2$ [48]                                                                 |
| Pyrolyse de la mélamine sur un catalyseur de fer, pyrolyse de la mélamine sur un catalyseur de nickel                      | 4-5 % 3-5 % [63]                                                                                       |
| Pyrolyse de la mélamine sur des substrats Fe greffés au laser                                                              | <7% [64]                                                                                               |
| Aérosol CVD assistée (Jet Spray) benzylamine / ferrocene $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$                      | <5% [65]                                                                                               |
| Pyrolyse d'acétonitrile sur des catalyseurs de Co et Ni                                                                    | [N] dépend du rapport Ni: C, 0: 1 (0,70%), 3: 7 (0,50%), 1: 1 (1,20%), 7: 3 (0,60%), 1: 0 (1,20%) [37] |
| Pyrolyse d'acétonitrile sur des catalyseurs de Ni et Fe                                                                    | [N] pas donnée [66]                                                                                    |

|                                                                                           |                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| CVD flottante, catalyseur ferrocène /pyridine / $\text{NH}_3$                             | [N] à 4-10% contrôlé en faisant varier la concentration de $\text{NH}_3$ [67]       |
| Pyrolyse d'acétonitrile par rapport aux solutions solides de Ni/Co                        | [N] max 1,2% [N] dépend de la stoechiométrie Ni / Co [37]                           |
| Pyrolyse de l'acétonitrile sur Fe imprégnées sur zéolithes                                | [N] 6-9% en fonction de la température de synthèse [68]                             |
| Synthèse CVD, $\text{CH}_4$ / $\text{NH}_3$ / Ar, sur un catalyseur fer-molybdène sur MgO | tubes à double paroi [N] ~ 3% d'azote principalement dans les tubes intérieurs [69] |
| Pyridine / Ferrocène / $\text{NH}_3$ et Ar                                                | [N] jusqu'à 8,8% Selon le débit $\text{NH}_3$ et la température [70]                |
| Pyridine / ferrocène / mélamine / $\text{H}_2$                                            | nanotubes enroulés [N] ~3.5% [71]                                                   |

Des schémas de montages caractéristiques sont reportés sur la Figure 1.12.





**Figure 1.12 :** Différents montages CVD pour la pyrolyse : a) injection par atomisation, b) injection à l'aide d'un bulleur, c) four vertical avec injection par le haut, d) injection par un capillaire, e) injection à l'aide d'une seringue.

### 3.2 Dopage par des méthodes de post-traitement

Les méthodes décrites plus haut font appel à l'incorporation de l'azote lors de la croissance. L'ensemble des travaux laisse supposer une réelle difficulté à contrôler la sélectivité et/ou le taux d'azote. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de ce travail. Cependant, on peut essayer la méthode classique d'incorporation de l'azote dans les composés minéraux tel que  $\text{AlPO}_4$  [72]. Cette méthode consiste incorporer l'azote par des post-traitements des CNT non dopés. Les nanotubes sont traités sous une atmosphère de  $\text{NH}_3$  (600-900°C). Dans ce procédé, une partie des atomes de carbone des nanotubes de carbone peuvent être remplacés par des atomes d'azote de  $\text{NH}_3$  ou des groupes fonctionnels azotés peuvent être incorporés sur les parois des CNT [73,74].

La méthode a été utilisée aussi pour doper des SWCNT au bore avec une vapeur de  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans une atmosphère d'azote. Par cette méthode, ils pourraient obtenir jusqu'à 10% de B dans les SWCNT. De l'azote est présent aussi à un taux de 2% [75].

Le succès de la méthode précédente peut résider à notre avis dans la possibilité de contrôler le taux d'incorporation en étudiant l'influence des paramètres réactionnels. On peut donc penser aussi à la substitution chimique pour le dopage des SWCNT. Ce type de réaction a été testé, mais, les résultats ne semblent à la hauteur il en résulte des nanotubes de parois irrégulières

endommagées avec moins de 1% de substitution de carbone en azote, comparables à des techniques de décharge par arc électrique. En plus, des températures de réaction de l'ordre de 1200 à 1500°C sont utilisées [76].

### 3.3 Mécanisme de croissance

#### 3.3.1 Paramètres régissant la croissance des nanotubes dopés

Il est presque impossible d'établir un parallèle entre le dopage des nanotubes multi-parois synthétisés par des voies à haute température et les procédés par CVD, bien que ce type de procédé puisse avoir lieu dans différentes gamme de température. Il y a cependant un facteur déterminant; c'est qu'il est essentiel d'utiliser un catalyseur ce qui n'est pas le cas pour les procédés à haute température [77]. Dans cette section, nous allons nous limiter à des observations sur le mécanisme de croissance pour les nanotubes synthétisés par CVD.

Un défi majeur est de comprendre le mécanisme de croissance à l'échelle microscopique. Les paramètres généralement reconnus pour être important pour la synthèse des CNT sont en général : le catalyseur, la granulométrie du catalyseur, le support de catalyseur, les précurseurs de carbone et d'azote, la charge d'alimentation en gaz, la pression et débit des gaz [78].

Il est également nécessaire de tenir compte de la différence d'énergie d'interaction entre le dopant et la source de carbone avec le support et le catalyseur. Pour compliquer davantage la discussion, comme on peut le voir dans le Tableau 1.1, la plupart des travaux de synthèse des nanotubes dopés utilisent des molécules ou mélange de molécules complexes comme matière première de carbone et d'azote. Ceci complique considérablement la question et entraîne un manque de sélectivité et un mauvais contrôle de la concentration.

De nombreuses études démontrent que l'azote se trouve souvent à des concentrations supérieures dans les parois intérieures des nanotubes [79]. Par ailleurs, il a été montré par spectroscopie XPS que le signal de l'azote est de plus en plus intense dans les parois intérieures des tubes ayant une concentration d'azote plus élevée. Cette constatation a été observée pour des nanotubes à double parois [80,81] et des tubes à parois multiples [82]. En examinant les résultats de différents travaux, on peut penser qu'une concentration en azote plus élevée dans les parois intérieures est susceptible d'être une conséquence des interactions entre les différentes espèces de l'azote et du carbone dans le catalyseur. Sen *et al.* [83] ont observé à partir des intensités de pics des spectres EELS, des concentrations d'azote de 3% à 9% dans deux tubes différents du même échantillon. D'autres groupes ont également observé

une forte variation de la concentration en azote dans différents tubes se trouvant dans le même échantillon, variant entre 6 % et 16 % [84]. Ces écarts de concentration sont supposés résulter de conditions de synthèse non homogènes ; par exemple : des impuretés dans le catalyseur, la surface du catalyseur, un flux inégal de gaz, ou des gradients de température dans la zone de réaction. Il est paradoxal à notre avis que ces grandeurs soient un facteur déterminant vu qu'elles sont relativement faciles à contrôler. Afin de préciser le rôle des différents paramètres, d'autres études sont nécessaires en mettant l'accent sur la morphologie des tubes, qui dépend du mécanisme de croissance réelle.

### **a. Influence du précurseur organique en C et N**

Il convient de préciser que le rôle du précurseur est crucial [85]. C'est pour cette raison que beaucoup d'études ont été consacrées à la comparaison de l'impact des précurseurs qui diffèrent par leurs compositions en azote. Ainsi, la comparaison de la 2-amino-4,6-dichloro-s-triazine ( $C_3H_3Cl_2N_4$ ) et la mélamine ( $C_3N_6H_6$ ) pour la production des nanotubes dopés par pyrolyse a été réalisée. Dans les deux cas, on a obtenu des paquets de nanotubes alignés dont la teneur en azote est respectivement de 2% et 7% pour l'amino-dichlorotriazine et à la mélamine. En conclusion, on obtient différentes quantités d'azote en fonction du précurseur CN utilisé. Dans ce cas, le précurseur contenant le rapport N/C le plus élevé conduit au dopage le plus élevé [86].

### **b. Influence du catalyseur sur la morphologie des nanotubes**

Les catalyseurs les plus employés pour l'obtention des CNT dopés sont le fer, le cobalt et le nickel. Dans une étude du comportement du catalyseur, des tubes dopés en azote ont été synthétisés à partir de l'acétonitrile sur des solutions solides de Ni et de Co. Une forte corrélation entre la composition du catalyseur et la concentration en azote dans les tubes a été observée. La plus forte concentration en azote (20%) a été observée avec un catalyseur de stœchiométrie  $CoNiO_2$ . Cependant, une concentration d'azote similaire a été observée dans des tubes synthétisés à partir de nickel pur et acétonitrile. Le nickel fournirait donc le plus fort taux de croissance des N-MWCNT [87].

De même, Trasobares *et al.* [55] par une pyrolyse de la mélamine à 1000°C, montrent par des observations TEM que les N-CNT, en présence de catalyseurs au nickel possèdent une forte compartimentation à périodicité régulière le long de l'axe du nanotube. Ce même genre de structure est obtenu en présence de catalyseurs au fer avec une proportion plus importante de particules métalliques piégées dans les compartiments. Par ailleurs, dans les deux cas, le

catalyseur n'a aucune influence sur la structure des tubes ondulés. Le nombre de franges perpendiculaires à l'axe du tube est plus important dans le cas du catalyseur au fer, et présente une certaine ondulation continue. Alors que dans le cas du Ni, les parois sont parallèles entre elles mais présentent certains défauts. Enfin, dans les deux cas le nombre de franges n'est pas constant le long de l'axe du tube et est plus important lorsque l'on se rapproche des compartiments. Quantitativement, on mesurera un diamètre compris entre 50 et 100 nm pour une température de synthèse de 1000°C pour le cas du Ni, contre 20 à 60 nm pour le Fe lors de la synthèse à 950°C [88].

### **c. Influence du catalyseur sur la voie d'incorporation de l'azote dans le plan graphitique**

C'est essentiellement par le biais de la spectroscopie de pertes d'énergies EELS que l'on peut quantifier le contenu en azote d'une structure et étudier la distribution spatiale à travers les tubes. D'après une étude de Trasobares *et al.* [55], l'utilisation du nickel en tant que catalyseur lors de la pyrolyse de la mélamine conduit à la substitution d'atomes de carbone par de l'azote dans un feuillet graphitique, alors que l'utilisation du fer donne plutôt naissance à des liaisons de type pyridine [89]. On peut également ajouter en s'affranchissant de l'effet du catalyseur, que de faibles concentrations en azote (inférieures à 2%) génèrent des nanostructures rectilignes [90]. Cette hypothèse est cohérente avec des calculs théoriques [91] qui indiquent qu'une grande concentration en azote ( $\leq 15\%$ ) dans l'édifice du carbone permet de conserver la planéarité des plans graphitiques. Enfin, il est prédit que les sites azotés de type pyridine dans la structure graphitique sont responsables de la rugosité apparente des parois des nanotubes.

### **d. Influence de la température de synthèse sur la morphologie des N-CNT**

L'influence de la température de réaction a été étudiée par plusieurs chercheurs. Il convient de noter que l'effet de température est commun à toutes les méthodes de synthèse. Par exemple, des études sur l'influence de la température sur la morphologie des tubes ont été réalisées. Trois températures 750, 850 et 950°C ont été utilisées lors d'une étude réalisée par Lee *et al.* [92], un mélange de gaz  $C_2H_2$ ,  $NH_3$  et d'argon fût directement introduit dans le réacteur. Les résultats sont présentés sur le Tableau 1.2.

**Tableau 1.2 :** Caractéristiques structurales et chimiques des tubes suivant trois températures de synthèse [93].

|                          | 750°C             | 850°C             | 950°C             |
|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Diamètre des N-CNT (nm)  | 30                | 35                | 37                |
| Taux de dopage des N-CNT | 2,8%              | 4,2%              | 6,6%              |
| Composition N-CNT        | C <sub>36</sub> N | C <sub>24</sub> N | C <sub>15</sub> N |

On remarque que l'incorporation de l'azote conduit à une diminution importante de la vitesse de croissance, et une dégradation de la graphitisation en comparaison avec les nanotubes de carbones simples (pas d'ammoniac dans la phase gaz). On suppose que l'azote adsorbé à la surface de la particule catalytique restreint la diffusion en surface du carbone, diminuant ainsi la formation des nanotubes internes et par la même occasion leur vitesse de croissance. D'un point de vue morphologique, on retrouve une structure de type bambou à franges plus ou moins ondulées. La présence de défauts dans la structure est causée par l'apparition de pentagones ou d'heptagones à la place d'hexagones [94].

D'autres travaux [95] ont confirmé la relation entre la température et la morphologie des tubes. En effet, la pyrolyse de la mélamine en présence de nickel sous atmosphère inerte à différentes températures a conduit à des nanotubes N-CNT de longueur  $\leq 60 \mu\text{m}$  à 1000°C. Les diamètres sont plus larges que ceux des nanotubes produits à 750°C. Des résultats similaires ont également été obtenus en utilisant du fer comme catalyseur, cependant, le nombre de particules encapsulées est plus élevé [95].

Dans cette partie, nous avons principalement présenté les techniques de synthèse à haute et moyenne températures en présence de précurseurs C-N. Toutes ces techniques ont montré qu'il est possible d'incorporer de l'azote dans la structure. L'intérêt des techniques de pyrolyse est que l'on connaît le rapport C/N que l'on introduit dans le milieu réactionnel. L'utilisation d'un gaz azoté comme l'ammoniac peut aider à incorporer des atomes d'azote dans les tubes, tandis que l'azote gazeux n'a pas d'effet à ce niveau-là. Nous avons donné aussi un aperçu sur l'influence des paramètres tel que la température de réaction, le catalyseur et surtout la nature du précurseur. Les résultats obtenus ne sont pas concluant dans le sens de l'établissement d'un mode d'emploi pour un meilleur contrôle de la concentration en azote.

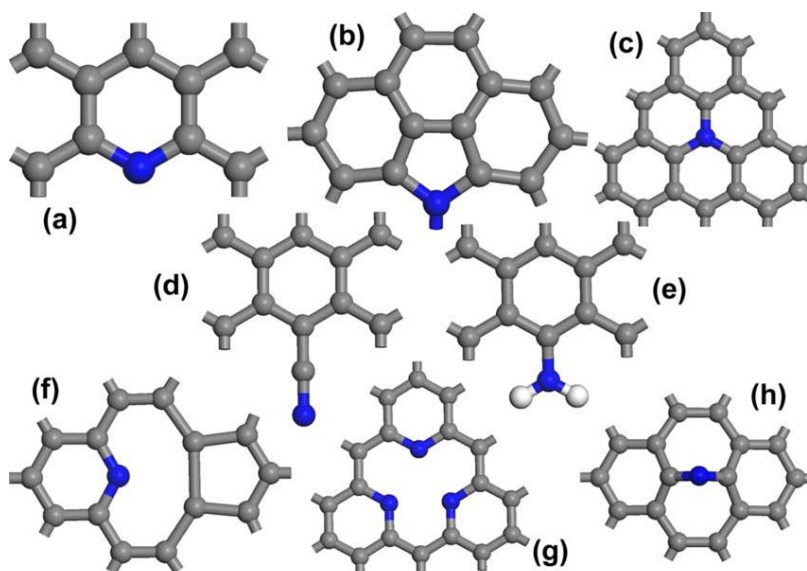
#### 4. Propriétés des nanotubes de carbone dopés à l'azote

Les atomes d'azote qui entrent dans le réseau du carbone graphitique peuvent influencer dans une large mesure leurs propriétés chimiques et physiques.

##### 4.1 Structure et propriétés électroniques de l'azote dans les nanotubes de carbone

Les MWCNT dopés à l'azote ont une forte contribution de l'azote juste au-dessus du niveau de Fermi [96-97]. En outre, ils présentent une morphologie de croissance inhabituelle par rapport à leurs homologues non dopés. Il est clair que l'azote a un effet profond sur l'agencement structural et les propriétés électroniques des nanotubes. Il existe de nombreuses études théoriques sur la configuration de la liaison de l'azote à l'intérieur des nanotubes de carbone pour expliquer les propriétés uniques des tubes dopés à l'azote.

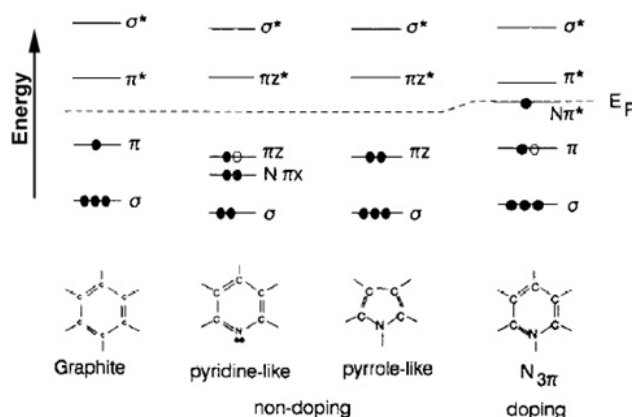
Différents modèles structuraux ont été proposés pour la configuration des liaisons par le dopage à l'azote dans les nanotubes de carbone. Parmi les différentes configurations possibles (Figure 1.13), il existe trois types principaux de liaisons : « pyridinique », où l'atome d'azote est deux fois coordonné (Figure 1.13a), pyrrole où l'azote se trouve en substitution dans un cycle à cinq (Figure 1.13b), et « graphitique » ou de substitution où il remplace un atome de carbone graphitique (Figure 1.13c).



**Figure 1.13 :** Configurations possibles des liaisons N dans les réseaux de graphite, (a) comme N pyridinique, (b) azote de type pyrrolique (d'autres configurations pyrroliques sont possibles à condition que l'azote reste coordonnée en  $sp^3$ ), (c) azote de substitution dans le graphite, (d) nitrile  $-C\equiv N$ , (e)  $-NH_2$ , (f) complexe d'azote pyridinique sur une vacance NV, (g)  $N_3$  pyridinique de vacance, (h) azote interstitiel.

Plus précisément, l'azote pyridinique réfère à des atomes d'azote qui contribuent avec un électron p pour le système  $\pi$ , l'azote pyrrolique fait référence aux atomes d'azote avec deux électrons p dans le système  $\pi$  (pas nécessairement dans un cycle à cinq chaînons comme dans le pyrrole). Il convient de noter que l'azote pyrrolique est hybridé  $sp^3$ . L'azote graphitique se trouve dans le plan, où il remplace un atome de carbone graphitique. Comme il est sous coordonné, il joue le rôle de donneur d'électrons. Les azotes pyridinique et graphitique sont tous deux hybridés  $sp^2$ .

D'autres structures ont également été considérées, notamment les complexes azotés contenant des groupes pyridiniques coordonnés avec d'autres atomes d'azote voisins à une vacance de carbone (ci-après désignées à l'aide de la lettre V). Il s'agit notamment de NV [36, 74, 98],  $N_2V$  [36] et  $N_3V$  [97] et [36]. D'autres défauts considérés comme dus au dopage à l'azote comprennent : des atomes « interstitiels » bivalents d'azote (qui forment un pont sur une liaison C-C graphitique brisée, Figure 1.13h) [99, 100], des paires d'azote de substitution [98,101], des nitrile  $-C\equiv N$  (azote hybridé  $sp^1$ , Figure 1.13d) qui a été proposé dans diverses structures  $CN_x$  en couches minces. D'autres auteurs fournissent un argument en terme de liaison chimique expliquant pourquoi les sites pyridine et pyrrole ne participent pas au dopage dans les réseaux  $sp^2$  alors que l'azote de substitution génère un état donneur. Leur diagramme de liaison est reproduit ci-dessous (Figure 1.14). Un atome de carbone du graphite comporte quatre électrons de valence, avec trois liaisons  $\sigma$  et formant une liaison  $\pi$ -aromatique avec ses voisins (Figure 1.14a). Compte tenu de la place d'un atome d'azote, avec ses cinq électrons de valence, dans un arrangement pyridinique, et comme deux de ces électrons forment des liaisons sigma, deux forment un doublet dans le plan  $p_x$  et le cinquième forme une liaison  $\pi$  avec ses voisins, donnant ainsi une bande de valence remplie (Figure 1.14b).



**Figure 1.14 :** Diagrammes des orbitales moléculaires montrant l'état électronique associé avec des configurations différentes de liaison de l'azote dans les réseaux de carbone  $sp^2$ . Les

cercles pleins et vides représentent des électrons de N et C respectivement. Bien que seulement un guide qualitative (en réalité, ces états moléculaires va interagir fortement avec le matériau hôte), il montre pourquoi uniquement l'azote en substitution graphitique mène directement à un état donneur. Cependant l'azote pyridinique peut-être encore associé à des états accepteurs s'il est à côté d'un poste vacant, en raison de la disparition de l'orbitale pz de la vacance carbone, [102].

La substitution directe du carbone par de l'azote dans un SWCNT a été étudié théoriquement par Yi et Bernholc à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [103]. Ils ont étudié des nanotubes semi-conducteurs zigzag et chirale et ont trouvé un état à 0,27 eV en dessous de la bande de conduction. Lammert *et al.* ont traité par des calculs théoriques la substitution du carbone par l'azote dans des nanotubes désordonnés avec une concentration en azote de 1,4% et ont constaté la présence d'états donateurs [104]. D'autres calculs DFT [105] ont confirmé la présence d'un état donneur associé à l'azote de substitution à environ 0,2 eV en dessous de la bande de conduction des nanotubes en zigzag, et autour de la même énergie dans des nanotubes chiraux.

Il semble y avoir peu de détente structurelle associée à la substitution de l'azote, par exemple Yi et Bernholc [106] rapporte des déplacements de moins de 0,02 Å lors de l'optimisation géométrique après la substitution par l'azote (longueur N-C de  $\sim 1,43$  Å). Ceci a été confirmé par d'autres auteurs [108], bien que Zhao *et al.* aient rapporté un déplacements de 0,04 Å pour l'azote de substitution par rapport aux CNT tout carbone [107].

Contrairement à l'azote de substitution, des calculs sur le N pyridinique montrent qu'il y a un état de non-dopage en dessous du niveau de Fermi [75]. Il y a eu plusieurs études sur l'azote pyridinique remplaçant un des trois atomes de carbone voisins d'une vacance, dénommés ci-après un complexe azote vacant (NV). Des études DFT d'un complexe NV dans les nanotubes montrent une reconstruction d'une liaison faible carbone-carbone entre les deux voisins de carbone de la vacance [108], similaire à celle rapportée pour le carbone dans le graphite [98], mais avec une reconstruction plus forte (1,88 Å) due aux courbures du tube. Des calculs DFT donnent des longueurs de liaison C-N de 1,34 Å, avec un état accepteur associé juste en dessous du niveau de Fermi [101].

Les calculs de la structure  $N_3V$  [103] montre des impuretés à 0,5eV en dessous de l'énergie de Fermi similaire aux NV. D'autres groupes ont examiné théoriquement l'azote interstitiel qui se trouve sur la surface des nanotubes [104]. Il a été décrit comme ayant un état accepteur fort [97,75]. Cependant sa barrière de migration de surface calculée par DFT n'est que de 1.1eV

[109] et il pourra donc être mobile à température ambiante, avec seulement une courte durée de vie avant de se combiner avec d'autres défauts ou de former  $N_2$ .

Il a également été suggéré que l'azote peut décorer les tubes ouverts [110]. Une autre possibilité pour l'incorporation pyridinique dans les MWCNT sans présence de sites vacants dans la structure est l'incorporation dans les bords des feuillets dans les parois du tube. Les ondulations dans les parois des nanotubes et le décalage dans les feuilles est une caractéristique commune des parois des MWCNT dopés à l'azote qu'on peut remarquer en microscopie électronique à transmission haute résolution [74].

La simulation par dynamisme moléculaire de l'irradiation d'ions d'azote [75,111] suggère que jusqu'à 40% d'azote peut facilement entrer dans le réseau dans des positions de substitution, avec une petite minorité de défauts en NV. Les calculs des liaisons courtes entre azotes et leur impact sur les sites vacants ont montré que seule la substitution directe pour une courbure équivalente aux diamètres de tubes de plus de 8 nm pouvait être effectuée [112].

#### 4.2 Conséquences structurales et électroniques de l'incorporation de l'azote

L'incorporation d'azote dans les feuillets de graphène des CNT modifie localement la composition chimique de la couche de graphène, ce qui se traduit par des changements structuraux et électroniques par rapport au matériau non dopé. Nous discuterons d'abord l'impact structurel puis les implications électroniques dues à l'incorporation de l'azote. Dans le Tableau 1.4 les propriétés physiques du carbone, de l'azote et de l'oxygène sont détaillées.

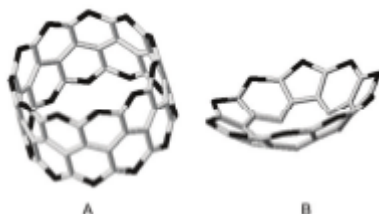
**Tableau 4.1.** Propriétés physiques du carbone, de l'azote et de l'oxygène [80]

| Élément | Rayon atomique<br>(Å) | Électronégativité <sup>a</sup> | Longueur de<br>liaison C- | Type de liaison |
|---------|-----------------------|--------------------------------|---------------------------|-----------------|
| C       | 0.70                  | 2.55                           | 1.39                      | C-C (benzène)   |
| N       | 0.65                  | 3.04                           | 1.37                      | C-N (pyridine)  |
|         |                       |                                | 1.39                      | C-C (pyridine)  |
| O       | 0.60                  | 3.44                           | 1.36                      | C-O (phénol)    |

a: selon Pauling, b: dans les composés aromatiques

Les dimensions atomiques du carbone, de l'azote et de l'oxygène ainsi que la longueur de la liaison dans les structures aromatiques ne diffèrent pas beaucoup, ce qui rend les deux derniers éléments très appropriés pour une incorporation dans les couches de graphène des CNT. Cependant, la liaison C-N est plus courte par rapport aux longueurs de liaisons C-C. L'incorporation de l'azote dans les CNT peut donc perturber une matrice de graphite

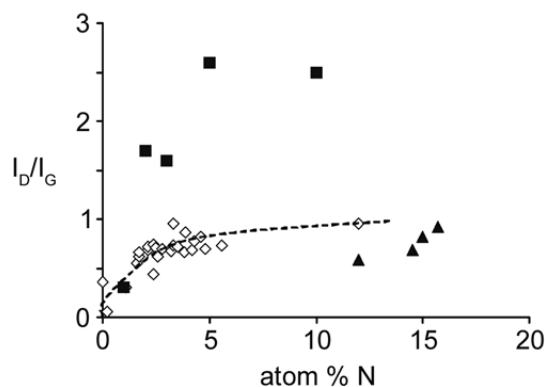
parfaitement ordonnée. Il a été montré que de faibles concentrations d'azote, c'est-à-dire un rapport  $N/C < 0,17$ , peuvent être incorporées dans la couche de graphène sans changer les propriétés du graphite et du tube au niveau morphologique (Figure 1.15a) [114]. Cependant, au-dessus de ce niveau d'azote incorporé, il peut se produire une courbure dans les plans de base comme illustré sur la Figure 1.15b.



**Figure 1.15 :** Courbure de la couche de graphène (lignes grises C, lignes noires N) conséquence du rapport N/C : N/C = 0,17 (a) et de N/C = 0,40 (b)

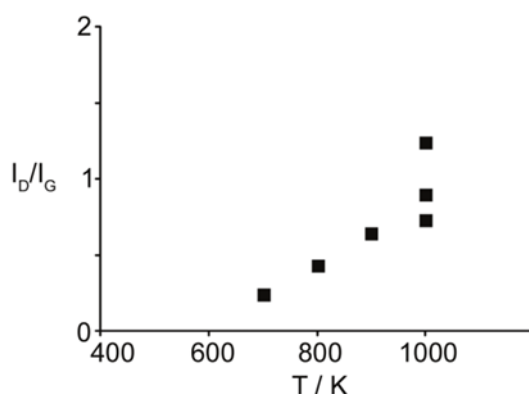
Ainsi, l'azote est capable de provoquer une contrainte dans la structure des N-CNT, cela pourrait être la raison pour laquelle le dopage à l'azote conduit à plusieurs défauts au niveau de la structure [115]. Il a été aussi remarqué que la concentration dans les couches internes était plus élevée que dans les couches externes [116].

La conséquence structurale due à l'incorporation de N dans les CNT est parfois étudiée par spectroscopie Raman [117,118]. Plus précisément, le rapport entre la bande du graphite ( $C-sp^2$ ) (bande G,  $1580\text{ cm}^{-1}$ ) et la bande du  $C-sp^3$  (carbone désordonné) (bande D,  $1350\text{ cm}^{-1}$ ) est utilisé pour révéler la présence de défauts structuraux. Sur la Figure 1.16 le rapport  $I_D/I_G$  en fonction de la teneur en azote dans les N-CNT est affiché et compilé à partir des sources de la littérature. D'après cette figure, il est évident que l'augmentation de N dans les CNT provoque une augmentation du rapport  $I_D/I_G$  bien qu'il semble y avoir un maximum. Cela signifie qu'il existe une perte de l'ordre dans les couches de graphène quand l'azote est incorporé dans les noyaux aromatiques des couches de graphène.



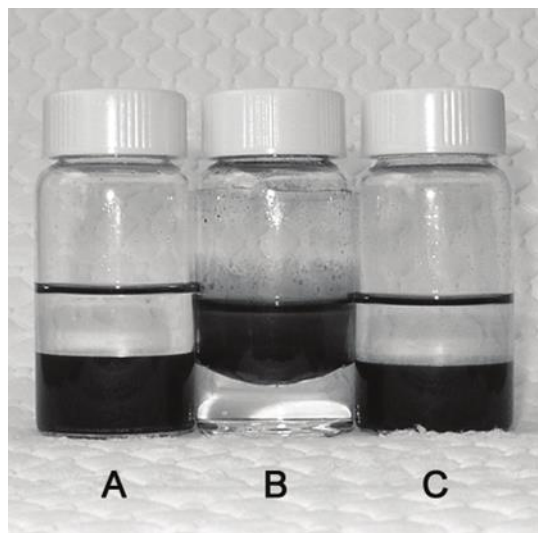
**Figure 1.16 :** Rapport  $I_D/I_G$  en fonction du pourcentage d'azote incorporé dans des SWCNT ( $\diamond$ ), N-CNT ( $\blacktriangle$ ) et CNx amorphe ( $\blacksquare$ ). [118].

Une augmentation du rapport  $I_D/I_G$  a également été observée avec l'augmentation de la température de synthèse des CNT conventionnels (Figure 1.17) [119]. En outre, ce résultat indique que le rapport  $I_D/I_G$  seul n'est pas une mesure de la quantité d'azote incorporé dans les N-CNT.



**Figure 1.17 :** Rapport  $I_D/I_G$  en fonction de la température de synthèse des CNT [120].

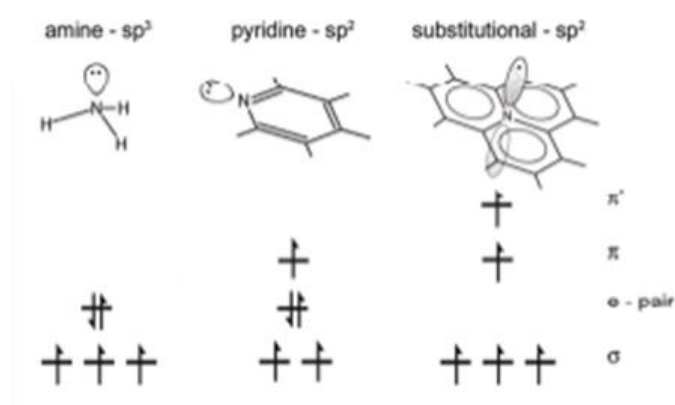
La modification des matériaux carbonés pourrait également influencer leur polarité ainsi que leur mouillabilité avec différents solvants. Cela a déjà été montré pour la modification de surface de CNF [145] et est également montré ici pour les N-CNT (Figure 1.18). Cette figure montre la répartition des N-CNT (Figure 1.18a), CNF (Figure 1.18b) et CNF oxydés (Figure 1.18c) dans un système biphasique d'hexane et d'eau/méthanol. Les N-CNT et les CNF oxydés montrent clairement une affinité pour le solvant polaire tandis que les CNF non fonctionnalisées sont mieux dispersées dans le solvant apolaire.



**Figure 1.18 :** N-CNT (A), CNF (B) et CNF oxydés (C) dispersés dans un système biphasique hexane et eau/méthanol.

L'introduction de l'azote dans la couche de graphène des CNT change l'environnement électronique local avec un électron supplémentaire amené dans la matrice de graphène dû à l'azote qui possède cinq électrons de valence par rapport au carbone qui en a quatre. La spectrométrie photoélectronique par rayon X (XPS) s'est avérée une technique appropriée pour étudier l'effet électronique de l'incorporation de l'azote dans les couches de graphène [122,123]. Par exemple, Ronning *et al.* ont observé sur le spectre déconvolué C1s un changement dans l'intensité des pics avec des énergies de liaison de 284,7 eV et 285,6 eV lorsque l'azote a été incorporé dans les couches de graphène [124]. Ceci s'explique par le transfert de charge du carbone vers l'atome d'azote qui est plus électronégatif. En outre, le rapport de ces pics correspond au rapport N/C. Bien que la littérature indique qu'au moins quatre types d'azote peuvent être distingués dans le spectre N1s, à savoir : N pyridinique (398,4 eV), N pyrrolique (400,0 eV), N quaternaire ou de substitution (401,1 eV) et N oxyde (402,0 eV), nous allons nous concentrer ici sur les propriétés électroniques de l'azote pyridinique et de l'azote quaternaire et comparer la distribution des électrons sur les liaisons chimiques avec une amine moléculaire. Dans la Figure 1.19, la configuration électronique des orbitales atomiques adaptés de Ewels et Glerup [125] est donnée pour une amine, pour la pyridine et pour la substitution du carbone par de l'azote dans une couche de graphène. L'atome d'azote dans l'amine a quatre orbitales hybridées  $sp^3$  dont trois sont occupées par un électron formant des liaisons  $\sigma$  avec l'hydrogène. Les deux électrons restants occupent une orbital  $sp^3$  et forment ainsi une seule paire d'électrons localisée. Ceci est la cause du caractère basique de l'amine. Possédant une paire libre d'électrons, elle peut donner un électron à des

espèces électrophiles tels que des protons, en formant ainsi des ions  $\text{NH}_4^+$ . Les trois orbitales hybrides  $sp^2$  de l'azote pyridinique sont occupées par quatre électrons, ce qui signifie que les deux orbitales remplies avec un électron chacune sont utilisées pour des liaisons  $\sigma$  avec des atomes de carbone voisins, tandis que les deux électrons restants forment une seule paire d'électrons. Le cinquième électrons est positionné dans une orbitale atomique p et sert à former une liaison  $\pi$  avec un atome de carbone adjacent. Comme l'amine, la paire libre d'électrons localisée a des propriétés donneur d'électrons. Comme pour la pyridine, l'atome d'azote quaternaire, obtenu en remplaçant un atome de carbone de la matrice en graphite, dispose de trois orbitales  $sp^2$  hybrides. Toutefois, celles-ci sont remplies avec un électron chacune et forment trois liaisons  $\sigma$  avec les atomes de carbone voisins. L'orbitale atomique p est remplie par un électron qui sera utilisé pour former une liaison  $\pi$  avec un atome de carbone adjacent. L'électron restant est situé dans une orbitale  $\pi^*$ . Cet électron sur le réseau graphitique est ainsi délocalisé en conséquence du « dopage » de la couche de graphène [137, 126].



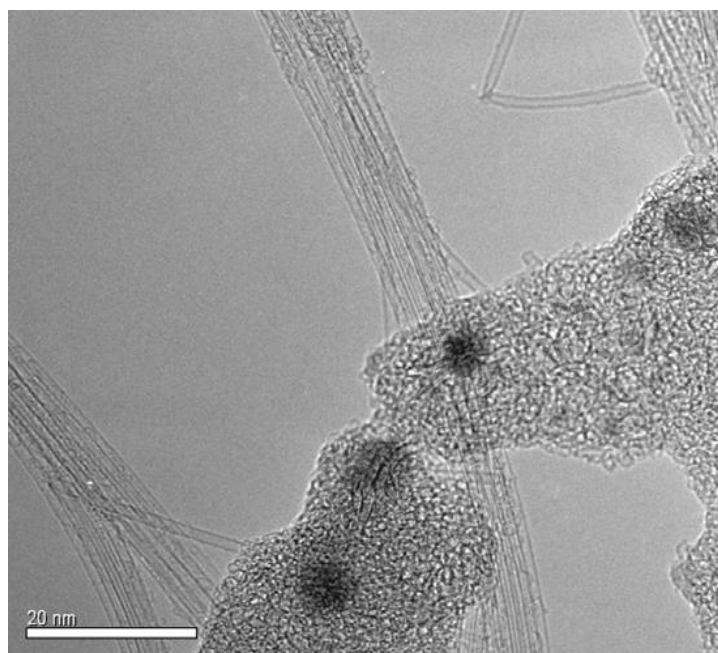
**Figure 1. 19** : Configuration électronique de l'azote sous ses différentes hybridations [127].

Il a été mentionné que l'azote incorporé dans un environnement graphitique possède à la fois des propriétés de donneur (à cause de l'électron supplémentaire par rapport au carbone) et des propriétés d'accepteur car il est plus électronégatif que le carbone [128]. Les électrons délocalisés peuvent avoir un impact sur d'autres atomes d'azote, par exemple de type pyridinique, ce qui peut induire des changements dans leur réactivité.

#### 4.3 Morphologies de nanotubes de carbone dopés à l'azote

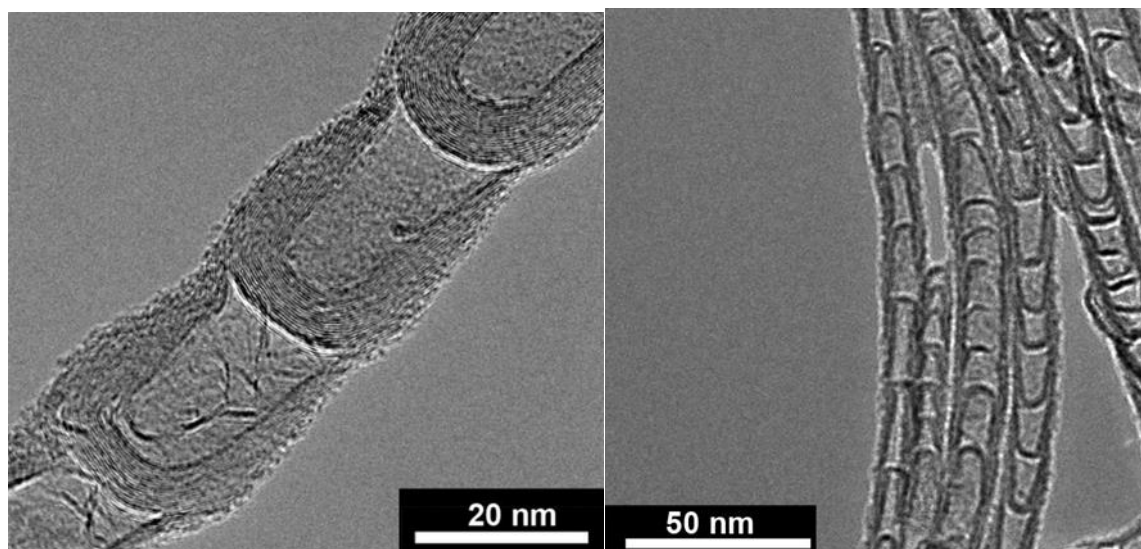
Les SWCNT dopés présentent des morphologies similaires à leurs homologues non dopés, à savoir des tubes droits (Figure 1.20) [129,130]. Les défauts sont observés, mais pas

nécessairement en corrélation avec le dopage à l'azote. Cependant, des réactions de substitution des SWCNT purs pré-synthétisés conduisent à plus de déformation que dans le cas du dopage de l'azote lors de la synthèse [131].



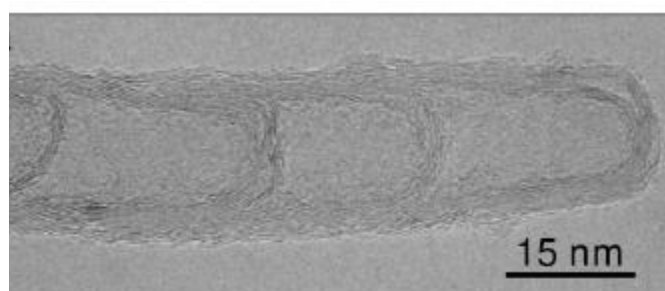
**Figure 1.20 :** Image HRTEM des SWCNT dopé à l'azote.

Un exemple typique des MWCNT dopés à l'azote est représenté sur la Figure 1.21. La microstructure des N-CNT diffère significativement de celle observée pour les nanotubes de carbone purs du fait principalement de la constitution d'une structure périodique en forme de bambou au lieu d'un canal creux rectiligne allant d'une extrémité à l'autre. Cette nanostructure périodiquement plafonnée a été fréquemment rapportée dans la littérature lorsque l'azote est incorporé dans la matrice du carbone [132,133]. Le modèle de croissance des nanotubes conventionnels est incapable d'expliquer la présence de cette structure en bambou de forme régulière le long de l'axe du tube. Un mécanisme de croissance alternative a été proposé par Terrones *et al.* sur un catalyseur au cobalt [134]. D'autres auteurs ont rapporté que ce capsulage est directement lié à la nature du catalyseur utilisé, à savoir que le Fe conduit généralement à la formation d'un tube avec des arcs périodiques tandis que le Ni et Co conduisent principalement à la formation de tubes à canaux droits [28].



**Figure 1.21 :** Images TEM des nanotubes de carbone dopés à l'azote montrant la présence d'une structure de bambou périodique le long de l'axe du tube.

Contrairement aux SWCNT, les MWCNT dopés à l'azote présentent donc des morphologies très différentes. Dans presque tous les cas, ces nanotubes ont une structure dite en «bambou», où le nanotube comprend une matrice de carbone interne régulièrement espacée dans les parois, et alternativement, on peut remarquer la présence de structures «nano-cloches» où les tubes semblent être sous forme de gouttes avec des cavités liés (Figure 1.22). L'alignement et le nombre de parois des nanotubes dépendent de la concentration en azote et du catalyseur utilisé.



**Figure 1.22 :** Image HRTEM des MWCNT dopés.

Une étude de la littérature démontre qu'à basse concentration d'azote (~3%), les MWCNT dopés peuvent avoir des morphologies extrêmement bien ordonnées, mais encore, différent sensiblement de leurs homologues non dopés [135,134]. Ces tubes sont extrêmement droits (Figure 1.22) avec un très haut degré d'ordre à l'intérieur: les couches tubulaires sont de la

même hélicité et les mêmes distances inter-paroi des tubes ne présentent pas la distance turbostratique du carbone habituellement observée dans les MWCNT.

Les modèles de croissance des nanotubes classiques ne peuvent pas expliquer les cavités internes régulières « bambou » des MWCNT dopés à l'azote. Un modèle de croissance alternative est proposé pour ces N-CNT. Le catalyseur métallique est éjecté de force à l'intérieur du tube en raison du stress accumulé dans les coquilles du graphite [137,138]. Dans ce cas, les coquilles graphitiques dopées se forment parallèlement à la surface du catalyseur, et comme le nombre de couches augmente la pression, la particule du catalyseur est éjectée de la cavité et le processus recommence. Ce modèle est supporté par l'observation selon laquelle une diminution de la taille des particules du catalyseur diminue la périodicité bambou [67]. Ce modèle peut ne pas être universellement applicable car il nécessite cependant un diamètre de paroi intérieure diminuant de manière uniforme, ce qui n'est pas toujours le cas [139].

Des études expérimentales effectuées sur des catalyseurs de nickel et de fer ont comparé les morphologies résultantes des nanotubes multi-parois et ont montré des murs droits dans le cas du Ni ou bouclés dans le cas du Fe. Cela a été expliqué en termes de solubilité de l'azote dans le catalyseur; l'azote est très soluble dans le fer alors que dans le nickel, il est obligé de diffuser à la surface du catalyseur [140]. Il est probable que les différentes morphologies des nanotubes dopés à l'azote par rapport aux nanotubes non dopés sont dues à la solubilité de l'azote, à la diffusivité dans la masse du catalyseur et sur sa surface, à la concurrence pour le carbone interstitiels et la surface des sites du catalyseur. Fait intéressant, une seconde étude sur des catalyseurs à base de Ni et Ni/Fe a montré une distribution bimodale des diamètres des N-MWCNT pour l'utilisation de catalyseurs à base de nickel pur, indiquant la présence de deux types de nanotubes de carbone ayant des diamètres moyens entre 18 et 60 nm, respectivement. Avec les catalyseurs bimétalliques Ni/Fe, une distribution de diamètre uniforme autour de 50 nm a été mesurée [139].

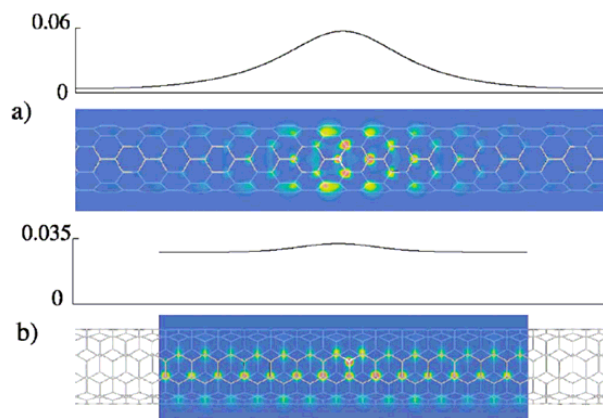
Une autre caractéristique commune d'échantillons de MWCNT dopés à l'azote est la présence de nanotubes étroitement enroulé de type « cordon téléphonique ». Yudasaka *et al.* ont observé que les pointes des N-CNT forment souvent des bobines, avec des régions du tube plus minces et des pointes enroulés sous forme de nœuds [141]. Ces bobines sont souvent considérées comme une indication que l'azote s'intègre de façon régulière dans les pentagones du réseau graphitique, conclusion soutenue par divers calculs théoriques. Cependant, ces nanotubes sont parfois également observés dans des échantillons non dopés [142, 143] ce qui serait lié au choix du catalyseur [144].



Un document théorique unique traite de la possibilité d'utiliser l'XPS pour obtenir des informations sur l'hélicité pour les tubes dopés à l'azote. La modélisation de la substitution par dopage suggère une dépendance de l'énergie de liaison N (1s) avec l'hélicité [150], avec des pics calculés N (1s) à : 401,9 eV pour la substitution en azote dans un nanotube métallique (7,7) et 403,3 eV dans des nanotubes zigzag et nanotubes chiraux (12,0) (10,4) respectivement.

Une étude récente combinant la spectroscopie Raman et la spectroscopie d'absorption a montré un changement dépendant de l'hélicité dans l'abondance relative des SWCNT en raison de la présence combinée de l'azote et du bore, l'azote seul n'ayant aucune ou presque aucune influence sur la géométrie préférentielle de l'hélicité [151]. Une étude effectuée par Li *et al.* combinant la spectroscopie Raman et l'excitation par photoluminescence a montré que le dopage avec l'azote et avec l'azote et le bore de SWCNT change de manière significative à la fois leurs propriétés optiques et leurs distribution de diamètre [152]. Les tubes de petit diamètre sont préférentiellement formés en présence du bore et de l'azote ce qui modifie considérablement les propriétés d'émission de l'ensemble des nanotubes.

L'effet théorique du dopage à l'azote a été montré par Nevidomskyy *et al.* par DFT avec des substitutions en azote de 0,26 % à 1 % sur des nanotubes de différentes hélicités [153]. Dans un nanotube semi-conducteur (8,0), l'état associé à l'azote a été localisé à l'intérieur, sur environ 30 Å pour 90% de densité de spin, ce qui conduit à un défaut chimiquement et électroniquement actif. Cependant, dans un nanotube métallique (5,5), l'état est très délocalisé (Figure 1.24).



**Figure 1. 24 :** Schéma montrant la distribution d'un niveau donneur par la substitution par l'azote dans (a) un SWCNT semi-conducteur (8,0) (nanotube zigzag) et (b) un SWCNT métallique (5,5) [154]

### 4.5 Molécules d'azote dans des nanotubes

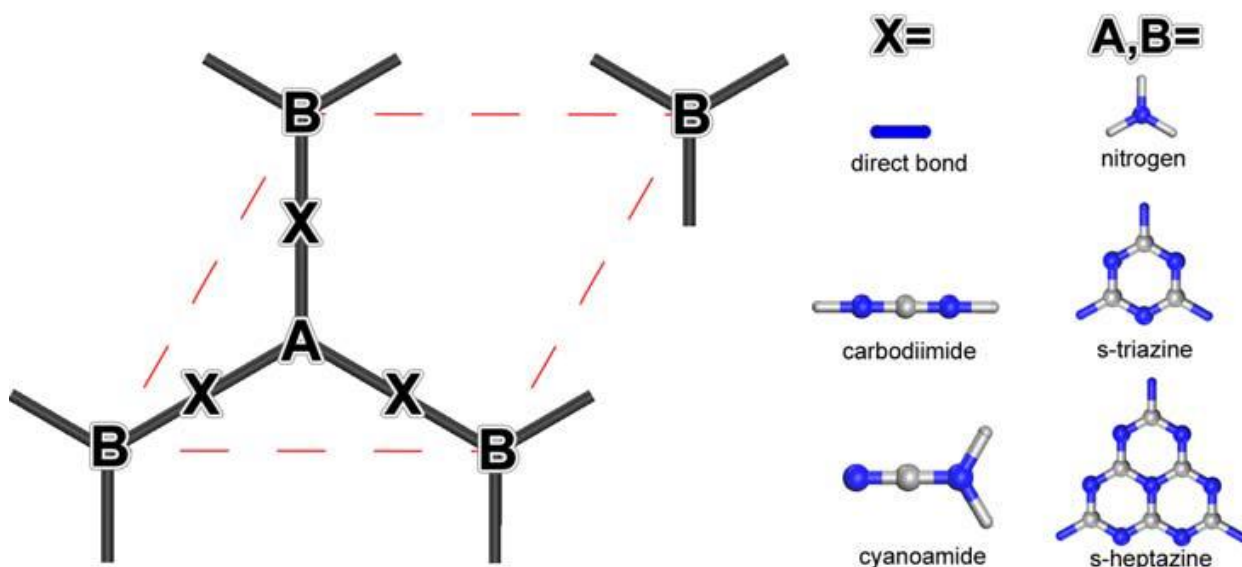
Plusieurs auteurs ont discuté la possibilité d'intercalation de molécules d'azote entre les feuillets des nanotubes. Cette discussion a été engagée car plusieurs groupes ont observé un signal correspondant à l'azote gazeux par EELS et XPS [47]. Cela peut s'expliquer par l'inclusion de l'azote à l'intérieur du tube pendant la synthèse, ou par une dégradation progressive des parois des N-CNT pendant la caractérisation XPS ou EELS conduisant à la formation d'azote gazeux. Choi *et al.* ont calculé l'énergie d'intercalation de l'azote gazeux et l'ont comparé avec l'énergie de dissociation des liaisons C-C dans les CNT et ont ainsi conclu qu'il est possible d'intercaler  $N_2$  entre les feuillets [155]. D'autres groupes ont observé un changement significatif de distance entre les couches de graphite des nanotubes dopés à l'azote. Koziol *et al.* ont vu que la distance inter feuillets ( $d_{002}$ ), dans des MWCNT bien graphitisés avec une faible concentration en azote, correspond à la distance graphitique de 3,35 Å, inférieure à la distance turbostratique (3,4 Å) typique pour des MWCNT non dopés [132]. Le même groupe a également étudié les MWCNT fortement dopés à l'azote et ont reporté une augmentation de l'espacement inter feuillets d'environ 12 à 14% [156] par rapport à l'espacement interfeuillets normalement observé dans les nanotubes non dopés.

### 4.6 Forte concentration en azote et quête de $C_3N_4$

Bien que la majeure partie des études se concentrent sur les défauts que provoque le dopage à l'azote, il est possible d'imaginer des nanotubes issus de dispositions tubulaires de phases métastables  $CN_x$ , et les études des phases  $CN_x$  dans les couches minces peuvent fournir de précieux renseignements sur les dispositions structurales possibles de l'azote dopé dans les CNT.

La quête de  $C_3N_4$  a commencé après la découverte du  $\alpha$ - $C_3N_4$  et  $\beta$ - $C_3N_4$ , par analogie structurale avec le  $Si_3N_4$ , qui pourraient être considérés comme phases «ultra-dures» même être plus dures que le diamant. Les propriétés extrêmes du  $C_3N_4$  ont été soutenues par des calculs de Cohen en 1985, qui calcule un module massif semi-empirique entre 461 et 483 GPa, significativement plus grand que celui du diamant [157]. La plupart des phases cristalline 3D proposées pour  $C_3N_4$  ont également des modules de cisaillement très élevés, mais pas au-delà du diamant [158]. Après que les structures initiales de  $C_3N_4$  aient été proposées, d'autres phases ont été proposées comme une phase spinelle [159], une phase «pseudo-cubique» [160,161], et une phase cubique  $C_3N_4$  [162]. Une large gamme d'autres structures sous forme de couches de  $C_xN_y$  sont possibles, qui sont toutes des candidats potentiels pour une nouvelle phase de nanotubes avec une forte teneur en azote (Figure 1.25).

Nous soulignons qu'aucune de ces phases n'ont été synthétisés et caractérisés comme nanotubes à ce jour. Elles fournissent un aperçu sur les structures possibles représentant des tubes fortement dopés, et constituent un objectif dans la quête de structures  $C_xN_y$  de nanotubes à une seule phase.



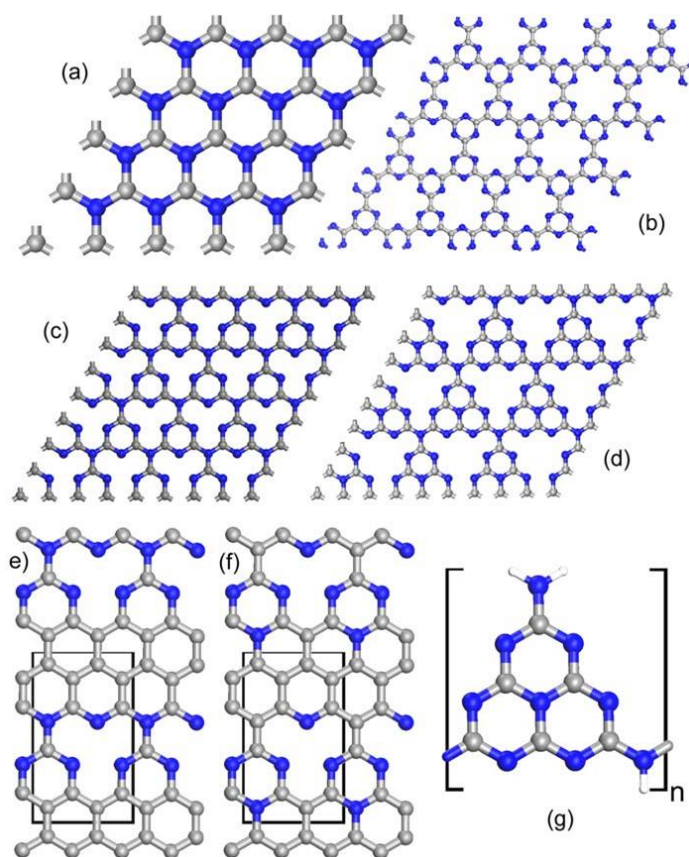
**Figure 1.25 :** Schéma général montrant la famille de composés  $CN_x$  en couches hexagonales, substitutions entre A et B avec des combinaisons de l'azote, s-triazine ou s-heptazine, et en interconnectant ceux-ci, soit avec une liaison simple, un groupe cyanoamide ou groupe carbodi-imide.

#### 4.6.1 Phases monocouche de $CN_x$

Ortega et Sankey ont considéré une phase graphitique  $C_3N_4$  constitué d'unités de s-triazine (hexagones d'alternance pyridinique N et C) relié par l'intermédiaire d'azotes trivalents planaire [163]. Teter et Hemley ont également proposé une phase *hcp* graphitique des  $C_3N_4$  [160], et il existe un certain nombre d'orientations possibles d'empilement de feuilles de ces matériaux [161]. La relative stabilité de ces structures à pression variable a été étudiée par Lowther, montrant la possibilité de transitions de phase à faible énergie [164]. Une phase de  $C_3N_4$  graphitique d'énergie plus faible ( $\sim 30 \text{ kJ / mol}$ ) a aussi été proposée [165], en utilisant des unités s-heptazine au lieu de s-triazine. Il est possible d'imaginer une famille parallèle de structures créées à l'aide de cellules unitaires orthorhombique plutôt qu'hexagonales, en modifiant la répartition de l'azote coordonné [166]. Mattesini *et al.* [167] montrent de façon surprenante que cette phase orthorhombique peut être plus métallique que la phase hexagonale.

Toutes les structures discutées jusqu'ici peuvent être considérées comme des variantes de  $CN_xV_y$ , soit des monocouches de CN hexagonales avec des concentrations et des arrangements variables. D'autres structures plus complexes ont également été proposées [168] à l'aide de motifs carbodi-imide ( $>NC\equiv N$ ) ou cyanamide ( $-N=C=N-$ ) [169]. Cependant les unités des groupes s-triazine et du l-heptazine, ayant des phases de faible densité sont peu susceptibles d'avoir une rigidité ou une stabilité chimique structurelle pour former des nanotubes.

Un schéma général de toutes les phases discutées jusqu'à présent est monté sur la Figure 1.26.



**Figure 1.26 :** (a), (b) Deux structures monocouches de CN proposées où (a) est thermodynamiquement instable du fait de la réticulation avec les feuilles voisines qui ne resteront pas planes. (c), (d) Structures monocouche de  $C_3N_4$  proposées, avec (c) contenant des fonctions en unités de s-triazine, et (d) contenant des unités s-heptazine qui sont thermodynamiquement plus stable. (e), (f) Deux monocouches  $C_{11}N_4$  proposées, isoélectroniques avec le diamant, basées autour de cellules unitaires orthorhombiques (en noir). (g) Unité structurelle  $C_6N_9H_3$  ou poly [(8-amino-1,3,4, 6,7,9,9b heptaazaphenalen-2,5-diyle)imine] dite « melon ».

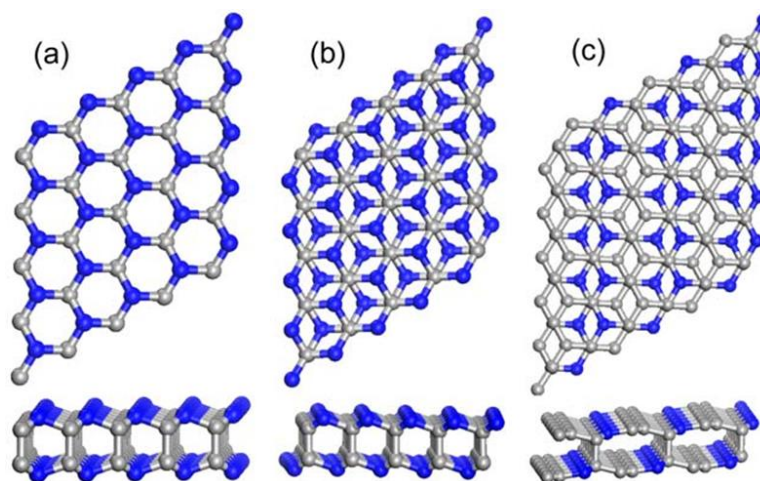
Des stœchiométries de monocouches avec d'autres phases que  $C_3N_4$  ont également été proposés, notamment CN (Figure 1.26a, b) [170] et  $C_{11}N_4$  (Figure 1.26 e f) [171]. La stœchiométrie CN devrait être très réactive chimiquement. Des calculs semi-empiriques des

tubes CN ont montré une plus grande stabilité pour des nanotubes orientés en zigzag avec des liaisons C-N parallèles à l'axe du tube [172], avec deux populations d'atomes d'azote, dont la moitié seulement contribue au système  $\pi$ .

La modélisation par DFT des nanotubes CN a montré qu'ils étaient métalliques, mais thermodynamiquement instable par rapport aux tubes  $C_3N_4$ , qui eux sont été isolants [173]. Des stoechiométries  $C_{11}N_4$  isoélectronique avec le diamant ont été proposées. Bien que seules les phases orthorhombiques soient considérées dans la littérature, il est également possible d'imaginer des variantes hexagonales.

#### 4.6.2 Phases bicouche en CNx

En plus des structures monocouches «graphitiques», il est possible d'imaginer d'autres structures avec des couches liées et des épaisseurs finies. La liaison *out-of-plan* permet des coordinations  $sp^3$  entre atomes ainsi que l'ouverture vers de nombreuses nouvelles phases multi-couches potentielles. Les phases bicouches n'ont pas été explicitement beaucoup discutées dans le contexte des nanotubes dopés à l'azote mais elles constituent de bons candidats potentiels, par exemple pour la modélisation de couches internes riches en azote dans les nanotubes multi-parois dopés (Figure 1.27). Parmi ces structures, une phase de couches de  $C_3N$  constitués en bicouches réticulés avec des liaisons C-C a été proposée par Sandré et al. [174] la Figure 1.27c montre un mélange d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  et  $sp^3$ .



**Figure 1.27 :** Structures CNx bi-couche (vue supérieure, vue inférieure de côté). (a) et (b) montrent des CN basées sur la structure  $\alpha$ - et  $\beta$ -GeSe (c-à-d que les atomes N et C sont alternés avec tous les atomes de carbone réticulés par des liaisons C-C, avec un décalage équivalent à AA ou AB empilé dans la couche de graphite respectivement), et (c) la structure  $C_3N$  bicouche.

### 4.6.3 L'incorporation de l'hydrogène dans les $CN_x$

L'hydrogène est extrêmement difficile à détecter et est rarement, voire jamais considéré lors de l'examen de phases potentielles  $CN_x$  dans les nanotubes fortement dopés à l'azote. Néanmoins, il est souvent présent au cours de la croissance, soit comme une impureté en phase gazeuse ou dans l'espèce moléculaire source de carbone ou d'azote comme les gaz tels que le méthane, l'éthylène, l'ammoniac, et l'acétonitrile. Dans la littérature du  $C_3N_4$  il existe beaucoup de polymères stables tel que les  $C_xN_yH_z$ , notamment la structure «melon»,  $[C_6N_9H_3]_n$  (voir la Figure 1.26g). Il a été suggéré que de nombreuses phases de  $C_3N_4$  supposées soient en fait mal interprétées, et que d'autres phases de type  $C_xN_yH_z$  moléculaire cristalline ou polymères existent [175]. Le rôle de l'hydrogène dans la croissance des N-CNT n'a pas été examiné dans la littérature à ce jour. Néanmoins, en ajoutant de l'hydrogène à l'équation, on peut clairement ouvrir une large gamme de nouvelles structures potentielles en multi-couches.

### 4.7 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des N-CNT dépendent de la configuration des liaisons de l'azote. Dans une étude théorique, Robertson *et al.* [176] ont montré que la substitution de l'azote dans le graphite mène directement à l'état donneur. Il a été rapporté par Czermet *al.* [96] que les nanotubes de carbone dopés sont métalliques et présentent des états donneurs forts d'électrons près du niveau de Fermi. Cependant, ils ont lié ce comportement métallique à la structure pyridinique.

### 4.8 Propriétés mécaniques

Le dopage avec l'azote modifie également la résistance mécanique des nanotubes de carbone. Une étude théorique sur les nanotubes de carbone dopés montre une réduction de 50% dans l'allongement à la rupture tandis que le module de Young reste à peu près inchangé par rapport aux nanotubes de carbone simples [177]. Le processus de fracturation commence avec la rupture de la liaison C-C par le dopant, mais au lieu de libérer le stress de la reconstruction du réseau ou de la réorganisation, elle est suivie par un processus de « déchirure » qui continue au travers les liaisons C-C voisines.

#### 4.8.1 Les propriétés mécaniques des nanotubes de phase $C_xN_y$

Dans la littérature, il est souvent noté que les phases de  $C_3N_4$  sont ultra-dures, et bien que devant posséder des propriétés mécaniques exceptionnelles, elles sont peu susceptibles d'être aussi dure que le diamant [169]. De plus, il s'agit de phases cristallines telles que les phases

cubiques en  $C_3N_4$ , les phases graphitiques sont beaucoup plus douce et considérées plutôt comme précurseurs appropriés pour la synthèse de phases de  $C_3N_4$  sous forme de disques [158]. Ainsi, il semble peu probable d'essayer de faire pousser des nanotubes de  $C_3N_4$  graphitiques pour leurs propriétés mécaniques.

### 4.9 Caractère basique des N-CNT

L'introduction de l'azote dans la matrice de carbone modifie également de façon significative le caractère basique du matériau. Les propriétés basiques des N-CNT, à savoir le nombre et la force des sites basiques accessibles, ont été déterminées par titrage acido-basique par van Dommele *et al.* [178]. Il a été observé que l'introduction de l'azote dans le réseau du carbone augmente de façon significative le caractère basique du matériau final. Dans ce travail, des nanotubes de carbone dopés à l'azote ont été utilisés comme catalyseur basique pour la condensation de Knoevenagel et il a été montré que la quantité d'azote pyridinique incorporée dans les N-CNT joue un rôle important sur leur activité catalytique.

### 4.10 Réactivité superficielle

Le dopage des nanotubes de carbone par l'azote a aussi une influence remarquable sur leur activité de surface. Des nanotubes de carbone dopés à l'azote commencent à gazéifier à plus basse température ( $400^{\circ}\text{C}$ ) par rapport aux CNT non dopés ( $550^{\circ}\text{C}$ ), ce qui montre leur réactivité d'oxydation plus élevée [179]. Les nanotubes de carbone dopés se dégradent plus facilement sous le faisceau d'électrons sous MET et MEB par rapport aux nanotubes de carbone purs [180]. Les N-CNT sont plus actifs pour l'adsorption de gaz tandis que la chimisorption sur les nanotubes de carbone simples est limitée à des molécules qui peuvent présenter des liaisons avec les atomes de carbone. Par exemple, les N-CNT peuvent être utilisés comme capteurs de gaz pour le CO et l'eau tandis que les CNT purs ne sont pas sensibles à ces molécules [181]. Jiang *et al.* ont choisi les N-CNT en vue de fixer des protéines sur ces derniers [182]. La présence d'atomes d'azote sur la surface des CNT peut également augmenter de manière significative la dispersion des métaux sur le matériau par rapport aux nanotubes de carbone purs. La dispersion du métal à la surface ou sur l'extrémité des N-CNT peut être attribuée à la modification électronique entre la surface du support dopé et le précurseur métallique ou le métal. Ces propriétés permettent d'obtenir des catalyseurs hétérogènes stables pour plusieurs réactions [183]. Récemment, les N-CNT ont également été signalés comme étant des catalyseurs sans métal efficaces pour une réaction très étudiée, à savoir la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) dans les piles à combustible.

La modélisation de défauts des sites de N<sub>3</sub>V sur (5,5) montre une forte liaison des nanotubes avec NH<sub>3</sub> (via NH<sub>2</sub> et H) et OH [184], modifiant considérablement la densité d'états au niveau de Fermi. Les auteurs montrent qu'OH se lie préférentiellement à des atomes de carbone voisins à l'azote, ce qui montre que le dopage à l'azote active chimiquement l'environnement des atomes de carbone dans les nanotubes. Une modification de la réactivité de surface des nanotubes dopés doit être prévue aussi pour les SWCNT. Pour les MWCNT il est plus question de processus de synthèse utilisé, car cela détermine où l'azote est principalement incorporé dans le tube. Par exemple, une forte concentration d'azote dans les parois intérieures des nanotubes ne devrait pas avoir un effet significatif sur la réactivité de surface.

La fluoration des nanotubes de carbone est d'un intérêt à la fois pour l'activation de la surface des tubes et pour l'augmentation de leur solubilité dans divers solvants [185]. La fluoration des MWCNT à faible température a été réalisée en utilisant BrF<sub>3</sub> [186]. Les nanotubes dopés de grand diamètre ont montré une réactivité élevée, avec une pénétration du fluor dans la majeure partie des couches des tubes. Ceci est en contraste avec les nanotubes non dopés qui ne montrent aucune fluoration des parois extérieures. Des études XPS N(1s) montrent deux pics à 399 et 401,2 eV avant fluoration, cependant, après fluoration le premier pic disparaît et est remplacé par un pic à 400,3 eV, ceci est interprété comme une conversion de l'azote pyridinique par fluoration en azote pyrrolique. Il est suggéré que la réactivité de l'azote dans les tubes dopés dépend de sa configuration.

Il y a eu diverses études sur les liaisons dans les N-CNT après traitement acide avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HNO<sub>3</sub>, pour la création de groupes -OOH à la surface. Ceux-ci ont ensuite été soit activés pour permettre l'attachement de protéines aux parois des tubes [187] ou pour leur fonctionnalisation pour d'autres applications.

### ***4.11 Courbure dans les nanotubes, hélicité, réticulation et interaction des défauts***

Bien que le dopage à l'azote modifie le comportement des nanotubes, le comportement des dopants est aussi fortement influencé en retour par la nature physique et électronique du réseau de carbone environnant. Dans les nanotubes de carbone ceci est défini au sens large par quatre paramètres : la courbure des nanotubes, l'hélicité des nanotubes, les interactions inter-tubes ou inter-feuillets, et l'interaction intra-tube avec d'autres atomes dopants.

#### **4.11.1 Courbure des nanotubes**

Dans de nombreux cas, le dopage à l'azote dans les nanotubes multi-parois induit des défauts (type bambou) en concentration beaucoup plus élevée que dans les nanotubes non dopés. Il y

a plusieurs raisons pour s'attendre à ce que l'azote puisse préférer les régions de courbure dans les nanotubes, et pourrait en effet en induire.

Contrairement au carbone, l'azote peut adopter des configurations de liaison pyramidale stables comme dans la molécule  $\text{NH}_3$ , où ses deux autres électrons de valence occupent une orbitale  $sp^3$  commune. On peut donc prévoir que l'azote sera plus stable que le carbone dans les régions de forte courbure comme les plis. Les calculs de Miyamoto *et al.* sur des feuilles de graphite à différentes courbures ont trouvé que la substitution par l'azote a contribué à stabiliser les courbures des feuillets [188].

En outre des calculs semi-empiriques, Hartree-Fock ont montré que la substitution par l'azote dans un réseau graphitique abaisse l'énergie de formation des pentagones, ce qui pourrait donc favoriser la formation de pentagone et induire des courbures. Des courbures supérieures seront également stabilisées par les complexes NV, puisque les courbures du tube aide le déplacement de l'atome d'azote hors du plan et facilite la formation d'une liaison carbone-carbone reconstruite entre les deux voisins du carbone de la vacance. Notons que la courbure sera également imposée par une orientation préférentielle sur divers défauts tels que les NV et les N interstitiels, avec des reconstructions de liaisons C-C se trouvant sur la circonférence afin de minimiser leur longueur [189].

### 4.11.2 Les liaisons inter-tubes et inter-feuillets

La concentration en azote affecte fortement le rapport des liaisons carbone de types  $sp^2$  et  $sp^3$  dans les films minces de  $\text{CN}_x$ . Des études EELS de MWCNT dopés montre moins de caractère  $sp^2$  du carbone sur les parois internes des nanotubes où la concentration en azote est la plus élevée [63]. Si l'azote induit des hybridations  $sp^3$  cela implique des réticulations soit inter-tubes ou inter-feuillets *via* des liaisons covalentes.

Nevidomskyy *et al.* [190] ont examiné la liaison C-C entre deux nanotubes semi-conducteurs, chacun possédant un unique atome d'azote de substitution. Il se forme des liaisons C-C entre les tubes, reliant les atomes de carbone se trouvant sur des côtés opposés de l'hexagone de l'extrémité de substitution en N le long de l'axe du nanotube. La modélisation des feuillets de graphite montre également que le carbone à côté de l'azote de substitution peut arriver à une coordination  $sp^3$  [191]. Notons que la teneur en azote total n'est pas le facteur clé pour la réticulation, mais la teneur en azote dans la zone de chevauchement entre les plans de graphite.

### 4.11.3 Défauts des interactions intra-tube

Lammert *et al.* [192] ont modélisé des tubes avec une distribution aléatoire de différents dopants. Cependant, il n'y a pas encore eu d'études systématiques des interactions dopant-dopant, et il se pourrait bien qu'il y ait des forces motrices thermodynamiques pour la formation de ces défauts [193]. Les calculs DFT sur des CNT suggèrent que pour des rayons très petits de nanotubes, il est énergétiquement favorable pour les atomes d'azote de se positionner dans des sites périphériques voisins, puisque la liaison N-N peut être brisée et soulager la couche à forte courbure [194]. Cependant un tel effet est peu probable de se produire dans des tubes à rayon plus grand.

### **5. Les applications potentielles des N-CNT**

L'incorporation de l'azote dans les CNT a reçu beaucoup d'attention en raison de la conductivité améliorée par rapport à leurs homologues non dopés. Plusieurs études dans la littérature suggèrent que les N-CNT peuvent être adaptés dans des dispositifs à émission de champ en raison de la présence de sites donneurs juste au-dessus du niveau de Fermi [195]. Cependant, quelques rapports présentent également le potentiel catalytique des N-CNT comme catalyseur ou support de catalyseurs. Nous rapportons cet aspect dans la suite de ce travail.

#### **5.1 Toxicité des N-CNT**

Les nanotubes de carbone ont des propriétés qui suscitent beaucoup d'espoirs industriels, mais outre leur coût élevé- en début et fin de cycle de vie notamment, ou en cas de dispersion accidentelle, les nanotubes, comme d'autres nano-matériaux, présentent des risques de pollution. En effet, compte tenu de leur petite taille, les nanotubes peuvent facilement être absorbés par l'organisme, et compte tenu de leur caractère aromatique, la question de l'intercalation entre les cycles d'ADN et des risques élevés de cancer en résultant sont l'objet d'interrogations.

Carrero-Sánchez *et al.* ont comparé la toxicité des N-CNT et des MWCNT [196]. Ils ont constaté que lorsque des MWCNT ont été injectés dans la trachée des souris, elles peuvent mourir par dyspnée en fonction de la dose des MWCNT injectées. D'autre part, les N-CNT n'ont jamais causé la mort de souris dans des conditions d'essai similaires. Ils ont ainsi indiqué que les N-CNT ont été beaucoup plus tolérés par les souris par rapport aux MWCNT. Des concentrations très élevées de N-CNT administrés directement dans la trachée des souris n'induisent pas de réponses inflammatoires granulomateuses. De plus, toutes les autres voies

d'administration n'entraînent pas de signes de détresse ou de changements au niveau des tissus sur n'importe quelle souris traitée.

### 5.2 Dispositifs à émission de champ, Field Emission (FE)

Les nanotubes de carbone ont suscité un grand intérêt en tant que sources d'émission de champ. On pourrait s'attendre à ce que les CNT dopés à l'azote soient de bons candidats pour les dispositifs à émission de champ, en raison des états donneurs supplémentaires juste au-dessus du niveau de Fermi. Pour cette raison, il y a eu diverses tentatives pour mesurer le champ caractéristique d'émission des CNT dopés d'azote isolés et groupés. Kurt *et al.* ont examiné l'émission de champ sur des N-CNT de gros diamètres et ont trouvé une forte dépendance *vis-à-vis* des diamètres [197]. Ces propriétés d'émission sont en accord avec les résultats obtenus à l'aide de tubes non dopés [198]. Sharma *et al.* ont étudié les propriétés d'émission de champ des nanotubes de carbone dopés au bore et à l'azote [199]. Ils ont découvert que, pour un courant total d'émission de  $1\mu\text{A}$ , la densité de courant en (J) était de  $4\text{ A/cm}^2$  à  $368\text{ V}/\mu\text{m}$  pour les B-NTC et  $320\text{ V}/\mu\text{m}$  pour les N-CNT déposés sur des pointes de tungstène, par rapport à une valeur de  $1,5\text{ A/cm}^2$  à  $290\text{ V}/\mu\text{m}$  pour les NTC non dopés. Ils ont déclaré que pour des courants d'émission de champs jusqu'à  $400\mu\text{A}$  provenant à la fois des B- et N-CNT sont stables pendant plus de 3h. Dans une étude récente, Kumar *et al.* rapportent les propriétés d'émission de champ des N-CNT par type de fonctions azotées [200]. Ils affirment que les N-substituants quaternaires donnent lieu à des sous-niveaux supplémentaires dans les états inoccupés près du niveau de Fermi tandis que les substituants pyridiniques détruisent les sous-niveaux existants.

### 5.3 Fonctionnalisation

L'incorporation de l'azote dans les nanotubes mène à des défauts périodiques qui modifient le comportement chimique des tubes ; par conséquent, la réactivité de ces nanotubes dopés peut être estimée plus importante que pour des nanotubes non dopés de mêmes diamètres. Holzinger *et al.* [201] ont démontré qu'il était possible de fonctionnaliser les nanotubes dopés à l'azote à l'aide d'une procédure normalement utilisée pour les fullerènes [202], qui sont nettement plus réactifs que les nanotubes classiques. Pour toutes les étapes des procédés de fonctionnalisation, il a été observé que les N-CNT se comportent de manière significativement différente de leurs homologues non dopés. De plus, les tubes étaient plus faciles à disperser dans des solvants communs.

### 5.4 Composites

Les nanotubes dopés à l'azote peuvent trouver de nombreuses applications dans la conception des composites, en raison de leurs surfaces réactives, permettant une interaction accrue nanotube-matrice. La dispersion des N-CNT dans la matrice est importante pour la réalisation de composites homogènes et donc une meilleure solubilité de tubes azotés devrait également fournir un avantage par rapport aux nanotubes non dopés.

### 5.5 Stockage de l'énergie, adsorption de métaux

Les surfaces activées et modulable des MWCNT dopés à l'azote les rendent des candidats intéressants comme matériaux de stockage de gaz ou de métaux. Notamment les N-MWCNT de type bambou ayant une terminaison en « nano cloche » en surface [203], présentent une morphologie très adaptée à l'intercalation.

Pour le stockage de l'énergie, le stockage de  $H_2$  et du Li a été étudié sur les CNT et plusieurs résultats intéressants ont été rapportés dans la littérature [204]. Baierle *et al.* ont montré dans une étude théorique que l'énergie de liaison de l'hydrogène adsorbé sur les nanotubes de carbone dopés avec du nitrure de bore est sensiblement augmentée par rapport aux nanotubes non dopés [205]. Leurs résultats montrent que pour une molécule d' $H_2$  adsorbée sur le sommet d'un atome de carbone à côté d'un site de bore, un niveau de défaut de donneur est présent, tandis que pour la molécule d' $H_2$  adsorbée sur le sommet d'un atome de carbone à côté d'un site azote, un niveau accepteur de défaut est présent. Enfin, ils montrent que les énergies de liaison de molécules adsorbées d' $H_2$  sur des nanotubes dopés au nitrure de bore sont dans la plage optimale pour leur utilisation comme support de stockage d'hydrogène. Cette amélioration du stockage de l'hydrogène sur des nanotubes dopés au nitrure de bore est en accord avec un autre travail expérimental [206].

La présence du lithium sur les CNT est un sujet intéressant pour les batteries Li-ion. Une étude sur les énergies d'adsorption du lithium et des structures électroniques des SWCNT dopés au bore ou à l'azote a révélé que le dopage au bore forme une structure pauvre en électrons dans les SWCNT, qui peut stabiliser l'adsorption du Li sur les parois du tube. Toutefois, le dopage à l'azote forme une structure riche en électrons, ce qui entrave l'adsorption du Li dans les SWCNT. Les calculs suggèrent que le dopage au bore dans les SWCNT améliorera l'adsorption du Li [207]. Quiñonero *et al.* ont également indiqué des énergies d'interaction élevées des cations  $Li^+$  à l'intérieur des B- et BN-CNT par rapport aux CNT non dopés [208].

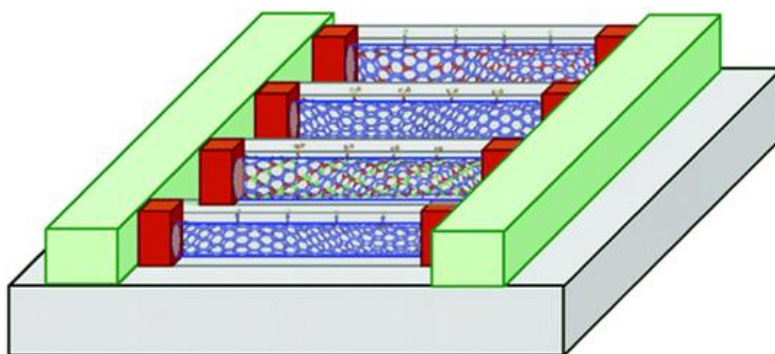
D'autres études sur le stockage du Li dans les N-CNT montrent un stockage efficace et réversible jusqu'à 480 mA.h/g, nettement supérieur à celui des nanotubes non dopés, la capacité théorique du graphite étant (372 mA.h/g) [209]. Pour une étude plus approfondie sur l'insertion du lithium dans les nanotubes de carbone [210].

### 5.6 Capteurs de gaz

Les nanotubes de carbones sont généralement considérés comme un matériau avantageux pour la fabrication de dispositifs de détection de gaz, mais les N-CNT ont montré des avantages significatifs par rapport aux nanotubes non dopés pour les applications de capteurs de gaz, tant en raison de leurs surfaces réactives, la sensibilité de leurs caractéristiques de transport, la distribution, et la chimie de l'azote. Peng et Cho ont suggéré l'utilisation des N-CNT dans des capteurs de gaz, en raison de la capacité du dopant azoté de se lier aux gaz entrants [211]. Les N-CNT peuvent détecter les molécules de CO et d'eau qui ne sont pas détectables par les nanotubes de carbone non dopés [184].

Villalpando-Páez *et al.* [212] ont étudié la conductivité des films N-CNT et de granulés compressés avec différents gaz ( $\text{NH}_3$ ) et des vapeurs de solvants (éthanol, acétone, chloroforme, l'essence, la pyridine, le benzène). Les deux adsorptions : chimisorption (changement de conductance permanent) et physisorption (changement de conductance transitoire) ont été observées, selon l'espèce. Les films ont montré des sensibilités élevées et des temps de réponse de 0,1 à 1 s.

La structure schématique des CNT dopés utilisés comme matrice de capteur de gaz par Peng *et al.* est représenté sur la Figure 1.28, Bai *et al.* ont étudié l'adsorption de  $\text{NH}_3$  et  $\text{NO}_2$  sur les des SWCNT dopés au bore et à l'azote par DFT afin d'exploiter leurs applications potentielles comme capteurs de gaz. Selon les résultats observés, les auteurs suggèrent l'utilisation de B-CNT et N-CNT comme capteurs de gaz pour  $\text{NH}_3$  et  $\text{NO}_2$ , respectivement [213].



**Figure 1.28 :** Structure schématique de nanotubes dopés utilisés comme un réseau de capteurs chimiques pour la détection de molécules telles que le monoxyde de carbone et l'eau [214]

### 6. Conclusion

Le dopage de nanotubes de carbone à l'azote est un sujet qui est encore à ses balbutiements. De nombreuses questions concernant la configuration du dopant et la distribution dans les nanotubes restent en suspens, et il y a beaucoup de place pour des études systématiques des différents paramètres de synthèse afin d'optimiser la croissance des tubes dopés.

Les nanotubes dopés à l'azote présentent de nombreuses propriétés qui sont nettement différentes de leurs homologues non dopés. Cela va de leur réponse physique aux solvants, à leur surface chimiquement actives, jusqu'à leur réponse au transport très différente en fonction de l'hélicité des tubes. Une fois que nous saurons contrôler précisément ces propriétés, le dopage des nanotubes il sera possible d'ouvrir une porte vers une révolution en matière de nanotechnologie, passant par des nanotubes simples comme matière première brute vers une seconde génération de nanotubes dopés avec des propriétés améliorées.

### 7. Références

1. M. Glerup, J. Steinmetz., D. Samaille, O. Stephan, S. Enouz, A. Loiseau, S. Roth, P. Bernier, *Chemical Physics Letters*, 387, 193 (2004)
2. M. Glerup, M. Castignolles, M. Holzinger, G. Hug, A. Loiseau, P. Bernier, *Chemical Communications*, 9 2542-2543(2003)
3. M. Castignolles, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, France, (2004).
4. R. Singh, D. Pantarotto, L. Lacerda, G. Pastorin, C. Klumpp, M. Prato, A. Bianco, K. Kostarelos, *PNAS*, 103, 3357 (2006).
5. F. H. J. Muller, N. Moreau, P. Misson, J.-F. Heilier, M. Delos, M. Arras, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Lison, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 207, 221 (2005)
6. J. C. Carrero-Sanchez, R. Mancilla, G. Arrellin, H. Terrones, J. P. Laclette, M. Terrones, *Nano Letters*, 6, 1609 (2006)
7. R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, J. Lefebvre, M. Radosavljevic, J. Hone, A. T. Johnson, *Physical Review B*, 61, 4526 (2000)
8. M. Bockrath, J. Hone, A. Zettl, P. L. McEuen, A. G. Rinwler, R. E. Smalley, *Physical Review B*, 61, R10606 (2000).
9. S. Ciraci, S. Dag, T. Yildirim, O. Gülseren, R. T. Senger, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, R901 (2004).

10. T. Lin, V. Bajpai, T. Ji, L. Dai, *Australian Journal of Chemistry*, 56, 635 (2003)
11. J. I. Paredes, F. S. Garcia, S. V-Rodil, A. Matrinez-Alonso, J. Tascon, E. J. Bottani, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 8905 (2003).
12. R. E. Franklin, *ActaCrystallographica* 4, 253–261 (1951)
13. F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, *Nature* 176, 51–55(1955)
14. H. W. Kroto, H. W. Heath, J. R. O'Brien, S. C. Curl, R. F. Smalley, R. E. *Nature*, 318, 162–163(1992).
15. S.Iijima, *Nature*, 354, 56–58(1991).
16. R. Pérez-Bustamante, I. Estrada-Guel, W. Antúnez-Flores, M. Miki-Yoshida, P. Ferreira, R. Martínez-Sánchez, *Journal of Alloys and Compounds*, 450, 323–326(2008).
17. E. T. Thostenson, Z. Ren, T.-W.Chou, *Composites Science and Technology* 61, 1899–1912 (2001).
18. A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Materials*, 6, 183–191 (2007).
19. K. S.Novoselov, A. K.Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V.Grigorieva, A. A.Firsov, *Science*, 306, 666–669 (2004).
20. K. S. Novoselov, D.Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V.Khotkevich, S. V.Morozov, A. K.Geim, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*,102, 10451–10453 (2005).
21. P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Applied Catalysis A*, 253 337(2003).
22. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, 318 162-163(1985).
23. C.P. Ewels, M. Glerup, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5 1345-1363.(2005)
24. C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, *Nature*, 388 756-758(1997).
25. J. Bill, R. Riedel, *Mater Res SocSymp Proc*, 271, 839 (1992).
26. Y. Zhang, H. Gu, K. Suenaga, S. Iijima, *Chemical Physics Letters*, 279, 264 (1997).
27. S. Glenis, S. Cooke, X. Chen, M. M. Labes, *Chemistry of Materials*, 6, 1850 (1994).

28. J. C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. Gonzalez, F. Wudl, *Science*, 269, 1554 (1995)
29. T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Journal of Physical Chemistry* 99 10694-10697(1995)
30. P.G. Collins, P. Avouris, *Scientific American*, 28362-69(2000)
31. [www.wikipedia.org-nanotube "http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\\_nanotube"](http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube)
32. Y.Ando, X. Zhao, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*,16, 123-137(2006)
33. B.I. Yakobson, R.E. Smalley, *American Scientist*, 85 324-337(1997).
34. P. Redlich, J. Loeffler, P.M. Ajayan, J. Bill, F. Aldinger, M. Rahle, *Chemical Physics Letters* 260, 465-470(1996).
35. O. Stephan, P. M. Ajayan, C. Colliex, P. Redlich, J. M. Lambert, P. Bernier, P. Lefin, *Science*, 266, 1683 (1994).
36. A. G. Kudashov, A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, I. P. Asanov, Yu. V. Shubin, N. F. Yudanov, L. I. Yudanov, V. S. Danilovich, O. G. Abrosimov, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 9048 (2004).
37. Y. Jiang, Y. Wu, S. Zhang, C. Xu, W. Yu, Y. Xie, Y. Qian, *Journal of the American Ceramic Society*, 122, 12383 (2000).
38. X. Wang, J. Lu, Y. Xie, G. Du, Q. Guo, S. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, 2186 (2002).
39. M. Jose-Yacaman, M. Miki-Yoshida, L. Rendon, J.G. Santiesteban, *Applied Physics Letters* 62 657-659(1993)
40. C. Cao, F. Huang, C. Cao, J. Li, H. Zhu, *Chemistry of Materials*, 16, 5213 (2004).
41. Q. Guo, Y. Xie, X. Wang, S. Zhang, T. Hou, Lv. Shichang, *Chemical Communications*, 1, 26 (2004).
42. E.G. Wang, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* 11 1129(1999).
43. C.J. Lee, S.C. Lyu, H.W. Kim, J.H. Lee, K.I. Cho, *Chemical Physics Letters* 359 115-120(2002).
44. R. Sen, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, K.R. Harikumar, M.K. Renganathan, C.N.R. Rao, *Journal of Materials Chemistry* 7 2335-2337(1997).

45. D.M. Guldi, M Holzinger, A Hirsch, V Georgakilas, M Prato, Chemical Communications, 1130-1131(2003)
46. S. Trasobares, O. Stéphan, C. Colliex, W.K. Hsu, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, Journal of Chemical Physics 116 ,8966-8972(2002).
47. M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, P. Kohler-Redlich, M. Ruhle, J.P. Zhang, A.K. Cheetham, Applied Physics Letters 75, 3932-3934(1999).
48. M. Terrones, P. Redlich, N. Grobert, S. Trasobares, W.K. Hsu, H. Terrones, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, C.L. Reeves, A.K. Cheetham, M. Ruhle, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, Advanced Materials, 11,655-658(1999).
49. C. Tang, Y. Bando, D. Golberg, F. Xu, Carbon, 42,2625-2633(2004).
50. M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J.P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W.K. Hsu, J.P. Hare, P.D. Townsend, K. Prassides, A.K. Cheetham, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, Nature 388,52-55(1997).
51. K. Suenaga, M. Yudasaka, C. Colliex, S. Iijima, Chemical Physics Letters, 316, 365-372(2000).
52. R. Sen, B.C. Satishkumar, A.Govindaraj, K.R. Harikumar, G. Raina, J-P. Zhang, A.K. Cheetham, C.N.R Rao, Chemical Physics Letters, 287, 671-676 (1998)
53. W.Q. Han, P.Kohler-Redlich, T. Seeger, F. Ernst, M.Ruhle, Applied Physics Letters, 77, 1807-1809 (2000)
54. K.Suenaga, M.P. Johansson, N. Hellgren, E. Broitman, L.R.Wallenberg,C.Colliex, J-E.Sundgren, L., Chemical Physics Letters, 300, 695-700 (1999)
55. S.Trasobares, O. Stephan, C. Colliex, W.K. Hsu, H.W.Kroto, D.R.M. Walton, The Journal of chemical physics, 116, 20 8966-8972 (2002)
56. M Holzinger, A Hirsch, P Bernier, GS Duesberg, M Burghard, Applied Physics A, 70 (5), 599-602(2000)
57. C. J. Lee, S. C. Lyu, H.-W Kim, J. H. Lee, K. I. Cho, Chemical Physics Letters, 359, 115 (2002).
58. E. -G. Wang, Adv. Mat., 11, 1129 (1999).

59. K. Suenaga, M. Yudasaka, C. Colliex, S. Iijima, *Chemical Physics Letters*, 316, 36 (2000).
60. X. B. Wang, W. P. Hu, Y. Q. Liu, C. F. Long, Y. Xu, S. Q. Zhou, D. Zhu, L. Dai, *Carbon*, 39, 1533 (2001).
61. Y. T. Lee, N. S. Kim, S. Y. Bae, J. Park, S. -C. Yu, H. Ryu, H. J. Lee, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 12958 (2003).
62. X. Wang, Y. Liu, D. Zhu, L. Zhang, H. Ma, N. Yao, B. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, 2186 (2002).
63. S. Trasobares, O. Stephan, C. Colliex, W. K. Hsu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *The Journal of Chemical Physics*, 116, 8966 (2002).
64. M. Terrones, S. Trasobares, W. -K. Hsu, H. Terrones, Y. -Q. Zhu, C. L. Reeves, A. K. Cheetham, H. D. R. M. Walton, *Advanced Materials*, 11, 655 (1999).
65. M. Terrones, R. Kamalakaran, T. Seeger, M. Rühle, *Chemical Communications*, 23, 2335 (2000).
66. A. G. Kudashov, O. G. Abrosimov, R. G. Gorbachev, A. V. Okotrub, L. I. Yudanov, A. L. Chuvilin, A. I. Romanenko, *Full. Nanotubes and carbon nanostructures*, 12, 93 (2004).
67. S. Maldonado, S. Morin, K. J. Stevenson, *Carbon*, 44, 1429 (2006)
68. Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *Chemistry of Materials*, 17, 4502 (2005).
69. S.Y. Kim, J. Lee, C.W. Na, J. Park, K. Seo, B. Kim, *Chemical Physics Letters*, 413, 300 (2005).
70. J. Liu, S. Webster, D.L. Carroll, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 15769 (2005)
71. J. Liu, S. Webster, D.L. Carroll, *Chemical Physics Letters*, 88, 213119 (2006)
72. K. Suenaga, M. P. Johansson, N. Hellgren, E. Broitman, L. R. Wallenberg, C. Colliex, J. E. Sundgren, L. Hultman, *Chemical Physics Letters*, 300, 695 (1999)
73. L. Hultman, S. Stafstrom, Z. Czigany, J. Neidhardt, N. Hellgren, I. F. Brunell, K. Suenaga, C. Colliex, *Physical Review Letters*, 87, 225503 (2001)
74. J. Kotakoski, J. A. V. Pomoell, A. V. Krashenninnikov, K. Nordlund, *Nuclear Instruments and Methods in Physics*, 228, 31(2005)

75. J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, Y. Ma, A. S. Foster, K. Nordlund, R. M. Nieminen, *Physical Review B*, 71, 205408 (2005)
76. D. Goldberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato, *Carbon*, 38, 2017 (2000).
77. C. Morant, J. Andrey, P. Prieto, D. Mendiola, J. M. Sanz, E. Elizalde, *Physica Status Solidi A*, 203, 1069 (2006)
78. K. Yamamoto, T. Kamimura, K. Matsumoto, *Japanese Journal of Applied Physics*, 4A, 1611 (2005)
79. S.Y. Kim, J. Lee, C.W. Na, J. Park, K. Seo, B. Kim, *Chem. Phys. Lett.*, 413, 300 (2005)
80. H. C. Choi, S. Y. Bae, J. Park, K. Seo, C. Kim, B. Kim, H.J. Song, H.-J. Shin, *Applied Physics Letters*, 85, 5742 (2004).
81. H. C. Choi, J. Park, B. Kim, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 4333 (2005).
82. X. Ma, E. Wang, W. Zhou, D. Jefferson, J. Chen, S. Deng, N. Xu, J. Yuan, *Applied Physics Letters*, 75, 3105 (1999).
83. R. Sen, B. C. Satishkumar., A. Govindaraj, K. R. Harikumar, G. Raina, J.-P Zhang, A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *Chemical Physics Letters*, 287, 671 (1998).
84. S.Cosnier, M Holzinger, *Electrochimica Acta*, 53 (11), 3948-3954(2008)
85. N. Grobert, M.Terrones, S. Trasobares, K. Kordatos, H.Terrones, J.P. Zhang, Ph. Redlich, W.K.Hsu, C.L. Reeves, D.J. Wallis, Y.Q. Zhu, A.J. Pidduck, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Applied Physics A*, 70, 175-183 (2000)
86. M.Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, S. Yoshimura, *Carbon* 35 195 (1997)
87. M.Terrones, P.M.Ajayan, F.Banhart, X.Blase, D.L.Carroll, J.C.Charlier, R.Czerw, B.Foley, N.Grobert, R.Kamalakaran, P.Kohler-Redlich, M.Ruhle, T.Seeger, H.Terrones, *Applied Physics A*, 74, 355-361 (2002)
88. K. Suenaga, M.P. Johansson, N. Hellgren, E. Broitman, L. R. Wallenberg, C. Colliex, J.-E. Sundgren, L. Hultman, *Chemical Physics Letters*, 300, 695-700 (1999)
89. J. Casanovas, J.M. Ricart, J. Rubio, F. Illas, J.M. Jimenez-Mateos, *Journal of the American Chemical Society*, 118, 8071-8076 (1996)

90. M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, P. Kohler-Redlich, M. Ruhle, J.P. Zhang, A.K. Cheetham, *Applied Physics Letters*, 75, 25 3932-3934 (1999)
91. M.C. DosSantos, F. Alvarez, *Physical Review B*, 58 13918 (1998)
92. C.J. Lee, S.C. Lyu, H-W. Kim, J.H. Lee, K.I. Cho, *Chemical Physics Letters*, 359, 115-120 (2002)
93. Y. Huang J. Gao R. Liu, *Synthetic Metals*, 113, 251-255 (2000)
94. W.Q. Han, P. Kohler-Redlich, T. Seeger, F. Ernst, M. Ruhle, *Applied Physics Letters*, 77, 1807-1809 (2000)
95. S. Trasobares, Thèse de Doctorat, Synthèse et caractérisation de nouvelles structures de carbone et d'azote, couches minces et nanotubes. Université Paris XI Orsay (2001)
96. R. Czerw, M. Terrones, J. -C. Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, D. Tekleab, P. M. Ajayan, W. Blau, M. Ruhle, D. L. Carroll, *Nano Letters*, 1, 457 (2001).
97. M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J.P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, *Nature* 388(6637), 52-55(2000)
98. M. Zhao, Y. Xiao, J. P. Lewis, R. Zhang, *Journal of Applied Physics*, 94, 2398 (2003).
99. M. Terrones, P. Redlich, N. Grobert, S. Trasobares, W. -K. Hsu, H. Terrones, Y. -Q. Zhu, *Advanced Materials*, 11, 655 (1999).
100. M. Zhao, Y. Xiao, Y. C. Ma, M. J. Ying, X. D. Liu, L. M. Mei, *Physical Review B*, 66, 155403 (2002).
101. H. S. Kang, S. Jeong, *Physical Review B*, 70, 233411 (2004).
102. Robertson, C.A. Davis, *Diamond and Related Materials*, 4 441 (1995).
103. J. -Y. Yi, J. Bernholc, *Physical Review B*, 47, 1708 (1993).
104. P. E. Lammert, V. H. Crespi, A. Rubio, *Physical Review Letters*, 87, 136402 (2001).
105. B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc, *Physical review letters* 76 (14) 2511 (1996).
106. J. Bernholc, E.L. Briggs, D.J. Sullivan, *Physical Review B* 54 (20), 14362(1996)
107. M. Zhao, Y. Xiao, J. P. Lewis, R. Zhang, *Journal of Applied Physics*, 94, 2398 (2003).

108. A. A. El-Barbary, R. H. Telling, C. P. Ewels, M. I. Heggie, P. R. Briddon, *Physical Review B*, 68, 144107 (2003).
109. A. T. Balaban, *Match*, 33, 25-33 (1996).
110. M. Terrones, A. Jorio, M. Endo, A.M. Rao, Y. A. Kim, T. Hayashi, H. Terrones, J. –C. Charlier, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Materials Today*, 30,30-45(2004).
111. Y. Miyamoto, S. Berber, M. Yoon, A. Rubio, D. Tomanek, *Physica B: Condensed Matter*, 323, 78 (2002).
112. M. Castignolles, *Etudes de la synthèse et de la structure par microscopie et spectroscopie électroniques de nanotubes de carbone purs et dopées à l'azote*, Doctorat de l'Université de Montpellier, (2004).
113. D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics* 85th edition, CRC press 2004, Boca Raton (Florida, USA)
114. N. Hellgren M. P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, J-E.Sundgren, *Physical Review B*, 59(7), 5162-5169(1999)
115. D. Srivastava, M. Menon, C. Daraio, S. Jin, *Physical Review B*, 69, 153414, 1-4 2004.
- 116.S.Y. Kim, J. Lee, C. W. Na, J. Park, K. Seo, B. Kim, *Chemical Physics Letters*, 413, 300-305(2005)
117. H. C. Choi, J. Park, B. Kim, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 4333-4340(2005)
118. S.H. Lim, H. I. Elim, X. Y. Gao, A. T. S. Wee, W. Ji, J. Y. Lee and. J. Lin, *Physical Review B*, 73, 45402, 1-6(2006)
119. D. Srivastava, M. Menon, C. Daraio, S. Jin, *Physical Review B*, 69, 1534(142004),
120. N.S. Kim, Y.T. Lee, J. Park, J.B. Han, J. B, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 9249-9255(2003)
121. Y. T. Lee, N. S. Kim, J. Park, J. B. Han, Y. S. Choi, H. Ryu, H. J. Lee, *Chemical Physics Letters*, 2003, 372, 853-859
122. J. R. Pels, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Q. Zhu, K. M. Thomas, *Carbon*, 33(11), 1641–1653(1995)

123. E.Raymundo-Piñero,D.Cazorla-Amorós, A.Linares-Solano,J. Find,U.Wild, R. Schlögl, Carbon, 40, 597-608 (2002)
124. C. Ronning, H. Feldermann, R. Merk, H. Hofsäss, P. Reinke, J.-U. Thiele, Physical Review B, 58 (4), 2207-2215(1998)
125. C. P. Ewels, M. Glerup, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5, 1345-1363(2005)
126. I. Shimoyama, G. Wu, T. Sekiguchi, Y. Baba, Journal of Electron Spectroscopy, 114-116, 841-848(2001)
127. C.P. Ewels, MI Heggie, PR Briddon, Chemical physics letters 351 (3), 178-182(2002)
128. A. Snis, S. F. Matar, Physical Review B, 60(15), 10855-10863(1999)
129. M. Holzinger, J Abraham, P Whelan, R Graupner, L Ley, F Hennrich, Journal of the American Chemical Society 125 (28), 8566-8580(2004)
130. R. Droppa Jr., P. Hammer, A.C.M. Carvalho, M.C. dos Santos, F. Alvarez, Journal of Non-Crystalline Solids, 299, 874 (2002).
131. D. Goldberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato, Carbon, 38, 2017 (2000).
132. K. Koziol, M. Shaffer, A. Windle, Advanced Materials, 17, 760 (2005).
133. C. Ducati, K. Koziol., S. Friedrichs, T.J.V. Yates, M.S. Shaffer, P.A. Midgley A.H. Windle, Small, 2, 774 (2006).
134. M. Terrones, A. Jorio, M. Endo, A.M. Rao, Y. A. Kim, T. Hayashi, H. Terrones, J. -C. Charlier, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Materials Today, 30 (2004).
135. S Hofmann, R Sharma, C Ducati, G Du, C Mattevi, C Cepek, M Cantoro, Nano letters 7 (3), 602-608(2007)
136. Y. Saito, Carbon, 33, 979 (1995).
137. M. Terrones, A. M. Benito, C. Manteca-Diego, W. K. Hsu, O. I Osman, J. P. Hare, D. G. Reid, H. Terrones, A. K. Cheetham, K. Prassides, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, Chemical Physics Letters, 257, 576 (1996).
138. D. Zhong, S. Liu, G. Zhang, E. G. Wang, Journal of Applied Physics, 89, 5939 (2001).
139. M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, S. Yoshimura, Carbon, 35, 195 (1997).

140. A. G. Kudashov, O. G. Abrosimov, R. G. Gorbachev, A. V. Okotrub, L. I. Yudanov, A. L. Chuvilin, A. I. Romanenko, Full. Nanotubes and carbon nanostructures, 12, 93 (2004).
141. M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, S. Yoshimura, Carbon, 35, 195 (1997).
142. M Kaempgen, GS Duesberg, S Roth, Applied Surface Science 252 (2), 425-429 (2005).
143. S. Amelickx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, J. B. Nagy, Science, 265, 635 (1994).
144. R. Kurt, C. Klinke, J.-M. Bonard, K. Kern, A. Karimi, Carbon, 39, 2163 (2001).
145. P. L. McEuen, M. Bockrath, D. H. Cobden, Y. -G. Yoon, S. G. Louie, Physical Review Letters, 83, 5098 (1999).
146. D. Goldberg, P. S. Dorozhkin, Y. Bando, Z. -C. Dong, C. C. Tang, Y. Uemura, N. Grobert, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, M. Terrones, Applied Physics A, 76, 499 (2003).
147. X. Blase, J. -C. Charlier, A. De Vita, R. Car, P. Redlich, M. Terrones, W. K. Hsu, H. Terrones, D. L. Carroll, P. M. Ajayan, Physical Review Letters, 83, 5078 (1999).
148. K. Koziol, A.T.H. Chuang, J. Robertson, B.O. Boskovic, Applied physics letters 90 (12), 123107(2007)
149. C. Singh, MSP. Shaffer, K. Koziol, IA.Kinloch, AH.Windle, Chemical Physics Letters 372 (5), 860-865(2003)
150. L. G. Bulusheva, A.V.Okotrub, A. G. Kudashov, I. P. Asanov, O. G. Abrosimov, The European Physical Journal D, 34, 271 (2005).
151. J. G. Wiltshire, L. Li, L. Herz, R. Nicholas, M. Glerup, J. Sauvajol, A. Khlobystov, Physical Review B, 72, 205431 (2005).
152. L-J. Li, M. Glerup, A.N. Khlobystov, J.G. Wiltshire, J.-L.Sauvajol, R.A. Taylor, R.J. Nicholas, Carbon, 44, 2752 (2006).
153. A. H. Nevidomskyy, G. Csányi, M.C. Payne, Physical Review Letters, 91, 105502 (2003).
154. P. E. Lammert, V. H. Crespi, A. Rubio, Physical Review Letters, 87, 136402 (2001).
155. H. C. Choi, J. Park, B. Kim, The Journal of Physical Chemistry B, 109, 4333 (2005).

156. S Hofmann, C Ducati, J Robertson, B Kleinsorge, Applied Physics Letters 83 (1), 135-137(2003)
157. M. L. Cohen, Physical Review B, 32, 7988 (1985)
158. E. Kroke, M. Schwarz, Coordination Chemistry Reviews, 248, 493 (2004)
159. S.D. Mo, L. Ouyang, W.Y.Ching, I. Tanaka, Y. Koyama, R. Riedel, Physical Review Letters, 83, 5046 (1999)
160. D.M. Teter, R. J. Hemley, Science, 271, 53 (1996)
161. J. J. Kroll, Journal of Solid State Chemistry, 176, 530 (2003)
162. A.Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, Physical Review B, 50, 10362 (1994)
163. J. Ortega, O. F. Sankey, Physical Review B, 51, 2626 (1995)
164. J. E. Lowther, Physical Review B, 59, 11683 (1999)
165. E. Kroke, M. Schwarz, P. Kroll, E. Bordon, B. Bordon, B. Noll, A. Norman, New Journal of Chemistry, 26, 508 (2002).
166. I. Alves, G. Demazeau, B. Tanguy, F. Weill, Solid State Communication, 109, 697 (1999).
167. M. Mattesini, S. F. Matar, J. Etourneau, Journal of Materials Chemistry, 10, 709 (2000).
168. R. Riedel, E. Kroke, A. Greiner, A.O. Gabriel, L. Ruwisch, J. Nicolich, P. Kroll, Chemistry of Materials, 10, 2964 (1998).
169. D. M. Teter, MRS Bull. Japan, 98, 22 (1998)
170. E. Kim, C. Chen, Töhler, M. Elstner, T. Frauenheim, Physical Review Letters, 86, 652 (2001).
171. R. Weihrich, V. Eyert, S.F. Matar, Chemical Physics Letters, 373, 636-641 (2003).
172. M. C. dos Santos, F. Albarez, Physical Review B, 58, 13918-13924 (1998).
173. Y. Miyamoto, M. L. Cohen, S. G. Louie, Solid State Communication, 102, 605–608 (1997).
174. E. Sandre, C. J. Pickard, C. Colliex, Chemical Physics Letters, 325, 53 (2000).
175. Z. J. Zhang, P. Yang., C. M. Lieber, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 388, 271 (1995).
176. J. Robertson, C.A. Davis, Diamond and Related Materials 4,441-444(1995)

177. E. Cruz-Silva, F. Lopez-Urias, E. Minoz-Sandoval, B.G. Sumpter, H. Terrones, J.C. Charlier, V. Meunier, M. Terrones, *ACS Nano* 3,1913-1921(2009).
178. S.Van Dommele, K.P. De Jong, J.H. Bitter, *Chemical Communications* 4859-4861(2006)
179. C.J. Lee, S.C. Lyu, H.W. Kim, J.H. Lee, K.I. Cho, *Chemical Physics Letters* 359,115-120(2002).
180. M Holzinger, O Vostrowsky, A Hirsch, F Hennrich, M Kappes, R Weiss, *Angewandte Chemie International Edition* 40 (21), 4002-4005(2001)
181. S. Peng, K. Cho, *Nano Letters* 3,513-517(2003)
182. K. Jiang, L.S. Schadler, R.W. Siegel, X. Zhang, H. Zhang, M. Terrones, *Journal of Materials Chemistry* 14,37-39(2004).
183. G. Vijayaraghavan, K.J. Stevenson, *Langmuir* 23, 5279-5282 (2007)
184. F. Villalpando-Páez, A. H. Romero, E. Muñoz-Sandoval, L. M. Martínez, H. Terrones, M. Terrones, *Chemical Physics Letters*, 386, 137 (2004).
185. E. T. Mickelson, I. W. Chiang, J. L. Zimmerman, P. H. Boul, J. Lozano, J. Liu, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 4318 (1999).
186. A. V. Okotrub, N. Maksimova, T. A. Duda, A. G. Kudashov, Yu. V. Shubin, D. S. Su, E. M. Pazhetnov, A. I. Boronin, L. G. Bulusheva, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 12, 99 (2004).
187. K. Jiang, A. Eitan, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, R. W. Siegel, N. Grobert, M. Mayne, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, M. Terrones, *Nano Letters*, 3, 275 (2003).
188. Y. Miyamoto, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen., *Physical Review B*, 60, 13885 (1999).
189. H. C. Choi, J. Park, B. Kim, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 4333 (2005).
190. A. H. Nevidomskyy, G. Csányi, M.C. Payne, *Physical Review Letters*, 91, 105502 (2003).
191. N. Hellgren, M. P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, J.E. Sundgren, *Physical Review B*, 59, 5162 (1999).

192. P. E. Lammert, V. H. Crespi, A. Rubio, *Physical Review Letters*, 87, 136402 (2001).
193. C. P. Ewels, O. Stephan, C. Colliex, *Nano letters* 6 (5), 890-895 (2006).
194. D. L. Carroll, D.L., *Mol. Nanostruct., Proc. Int. Wintersch. Electron. Prop. Novel Mater.*, 477 (1998).
195. M. C. dos Santos, F. Alvarez, *Physical Review B*, 58(20), 13918-13924(1998).
196. J.C. Carrero-Sanchez, A.L. Elias, R. Mancilla, G. Arrellin, H. Terrones, J.P. Laclette, M. Terrones, *Nano Letters*, 6 1609-1616(2006).
197. R. Kurt, J. -M. Bonard, A. Karimi, *Carbon*, 39, 2163 (2001).
198. X. Ma, E.Wang, W. Zhou, D. Jefferson, J. Chen, S. Deng, N. Xu, J. Yuan, *Applied Physics Letters*, 75, 3105 (1999).
199. R.B. Sharma, D.J. Late, D.S. Joag, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, *Chemical Physics Letters* 428 102-108(2006).
200. K. Ghosh, M. Kumar, T. Maruyama, Y. Ando, *Carbon* 48 191-200(2010)
201. M. Holzinger, J. Steinmetz, S. Roth, M. Glerup, R. Graupner, *AIP Conf. Proc.*, 786, 211 (2005).
202. F. Hauke, A. Hirsch, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications.*, 21, 2199 (1999).
203. G. Z. Chen, M. S. P. Shaffer, D. R. N. Coleby, G. Dixon, W. Z. Zhou, D. J. Fray, A. H. Windle, *Advanced Materials*, 12, 522–526 (2000).
204. G. Che, B.B. Lakshmi, C.R. Martin, E.R. Fisher, *Langmuir* 15,750-758(1999).
205. R.J. Baierle, P. Piquini, T.M. Schmidt, A. Fazzio, *The Journal of Physical Chemistry B* 110,21184-21188(2006).
206. C. Tang, Y. Bando, X. Ding, S. Qi, D. Golberg, *Journal of the American Chemical Society* 124,14550-14551(2002).
207. Z. Zhou, X. Gao, J. Yan, D. Song, M. Morinaga, *Carbon* 42 2677-2682(2004).
208. D. Quiñonero, A. Frontera, C. Garau, A. Costa, P. Ballester, P.M. Deyà, *Chemical Physics Letters* 411,256-261(2005).
209. D. Y. Zhong, G. Y. Zhang, S. Liu, E. G. Wang, Q. Wang, H. Li, X. J. Huang, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 3500 (2001).

210. G. Maurin, F. Henn, ed. H. S. Nalwa "Encyclopedia of Nanosciences and Nanotechnology. Vol. 2", ASP, 773, (2004).
211. S. Peng, K. Cho, Nano Letters, 3, 513 (2003).
212. F. Villalpando-Paez, A. Zamudio, A.L. Elias, H. Son, E.B. Barros, S.G. Chou, Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, J. Kong, H. Terrones, G. Dresselhaus, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Chemical Physics Letters 424 345-352(2006)
213. L. Bai, Z. Zhou, Carbon 45,2105-2110(2007).
214. Y. Tang, B.L. Allen, D.R. Kauffman, A. Star, Journal of the American Chemical Society 131,13200-13201(2009).

***Chapitre II :***  
***Synthèse et caractérisation des supports et***  
***des catalyseurs***

### Sommaire

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Introduction .....                                                               | 71 |
| 1.1 Synthèse des nanotubes de carbone dopés à l'azote N-CNT .....                   | 71 |
| 1.2 Les nanotubes de carbone dopés à l'azote alternés .....                         | 71 |
| 1.3 L'azote dans la structure des N-CNT .....                                       | 72 |
| 2. Partie expérimentale .....                                                       | 73 |
| 2.1 Synthèse du catalyseur.....                                                     | 73 |
| 2.2 Synthèse des nanotubes de carbone et nanotubes de carbone dopés à l'azote ..... | 74 |
| 2.3 Purification des échantillons.....                                              | 76 |
| 2.4 Caractérisation des échantillons .....                                          | 76 |
| 3. Résultats et discussion.....                                                     | 77 |
| 3.1 Microscopie électronique à transmission MET .....                               | 77 |
| 3.2 Analyse élémentaire - CHN.....                                                  | 79 |
| 3.3 Spectroscopie des nanotubes de carbone dopés à l'azote .....                    | 80 |
| 3.3.1 Spectroscopie de perte d'énergie des électrons EELS. ....                     | 80 |
| 3.3.2 Spectroscopie de photoélectrons X.....                                        | 81 |
| 3.4 L'analyse thermogravimétrique ATG/ATD.....                                      | 88 |
| 3.5 Diffraction des rayons X – DRX .....                                            | 90 |
| 3.6 Analyse de surface spécifique BET .....                                         | 91 |
| 4. Préparation et caractérisation des catalyseurs .....                             | 92 |
| 5. Conclusion.....                                                                  | 95 |
| 6. References .....                                                                 | 95 |

### **1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats concernant la synthèse et la caractérisation des nanotubes de carbone dopés à l'azote. Rappelons que les nanotubes de carbone sont synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (C-CVD) en lit fluidisé en utilisant l'éthylène comme source de carbone et l'acétonitrile comme source mixte de carbone et azote. Le catalyseur utilisé est  $\text{FeMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La caractérisation a été faite par spectroscopie Raman, spectroscopie XPS, l'analyse thermogravimétrique (ATG/ATD), diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à transmission (MET).

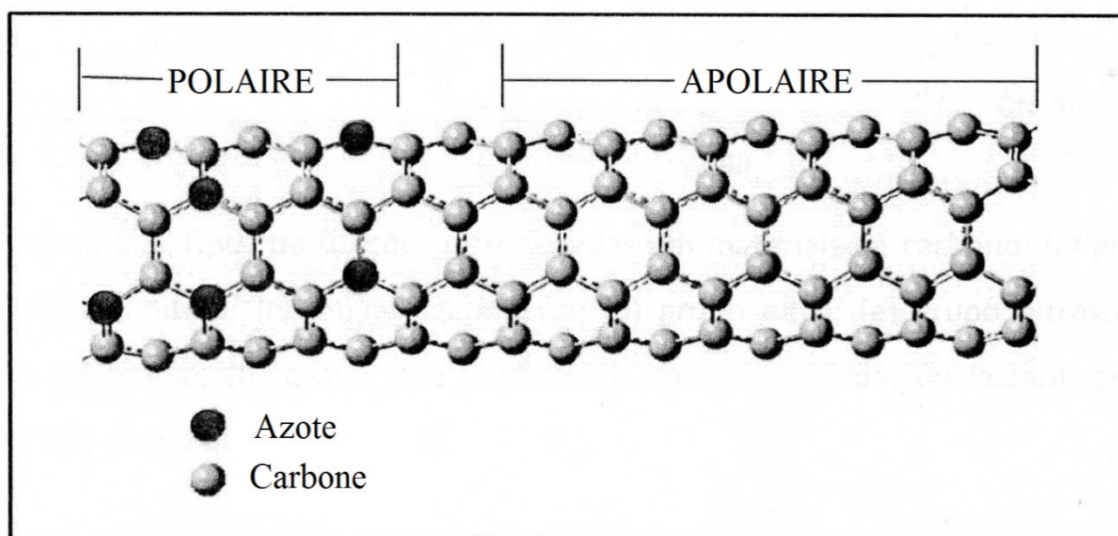
#### **1.1 Synthèse des nanotubes de carbone dopés à l'azote N-CNT**

En termes de précurseurs, il existe deux voies pour la synthèse des N-CNT. La première est une post-synthèse modifiée en utilisant des molécules organiques azotées [1-17]. La seconde voie est l'inclusion d'atomes d'azote au cours de la synthèse des CNT en utilisant à la fois une source de carbone et une source d'azote ou une source contenant les deux atomes [18-20]. La première voie est considérée comme moins fiable du fait de la complexité et du nombre d'étapes requises.

En ce qui concerne la deuxième voie, la pyrolyse de composés organométalliques, parfois en présence d'une source supplémentaire de C/N [19,21,22] et la technique CVD en utilisant des composés organiques azotés et des catalyseurs métalliques supportés [18,23,24] apparaissent comme des options intéressantes du fait de la simplicité de ces méthodes.

#### **1.2 Les nanotubes de carbone dopés à l'azote alternés**

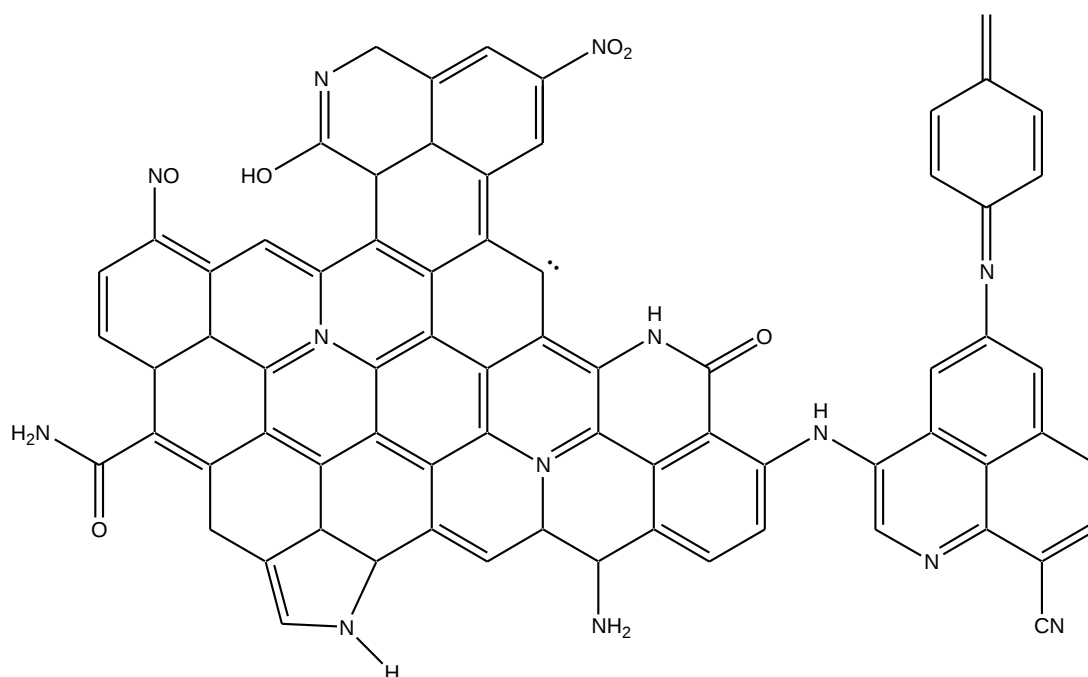
On peut également produire des nanotubes partiellement dopés où le nanotube est composé d'une section uniquement en carbone et d'une autre dopée à l'azote (Figure 2.2).



**Figure 2.2 :** Structure des CNT partiellement dopés à l'azote [33].

### 1.3 L'azote dans la structure des N-CNT

L'incorporation d'azote dans les feuilles de graphène des CNT conduit à différents types de fonctions azotées de surface (Figure 2.3). Le type de fonction produite dépend de la nature du traitement appliqué au matériau ainsi que du type de source d'azote utilisée.



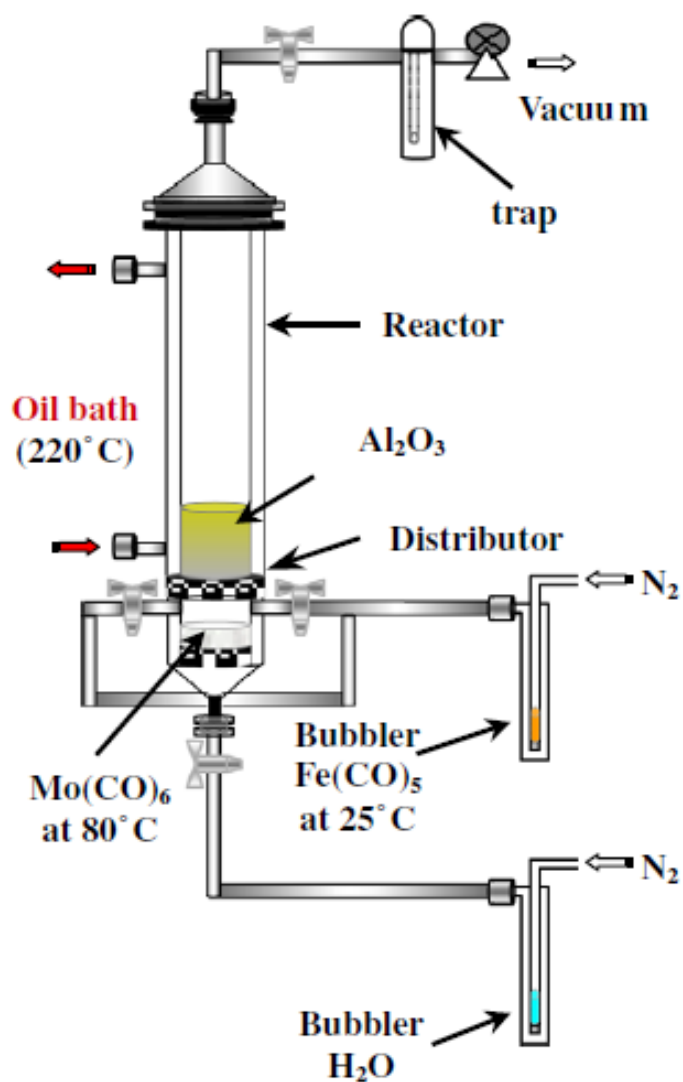
**Figure 2.3 :** Les types de fonctions d'azote sur des matériaux de carbone: (a) un groupe de type pyrrole, (b) nitrile, (c) une amine secondaire, (d) un nitro, (e) un groupe nitroso, (f) amine tertiaire, (g) amino, (h) un groupe de type pyridine, (i) une imine, (j) un amide (k) lactame, (l)-pyridone, et (m) amine quaternaire [25].

Comme dans le cas des fonctions oxygénées, l'azote de la fonction permet de déterminer l'acidité ou la basicité du matériau ainsi que de la réactivité et de l'activité catalytique de la surface du matériau [26].

## **2. Partie expérimentale**

### **2.1 Synthèse du catalyseur**

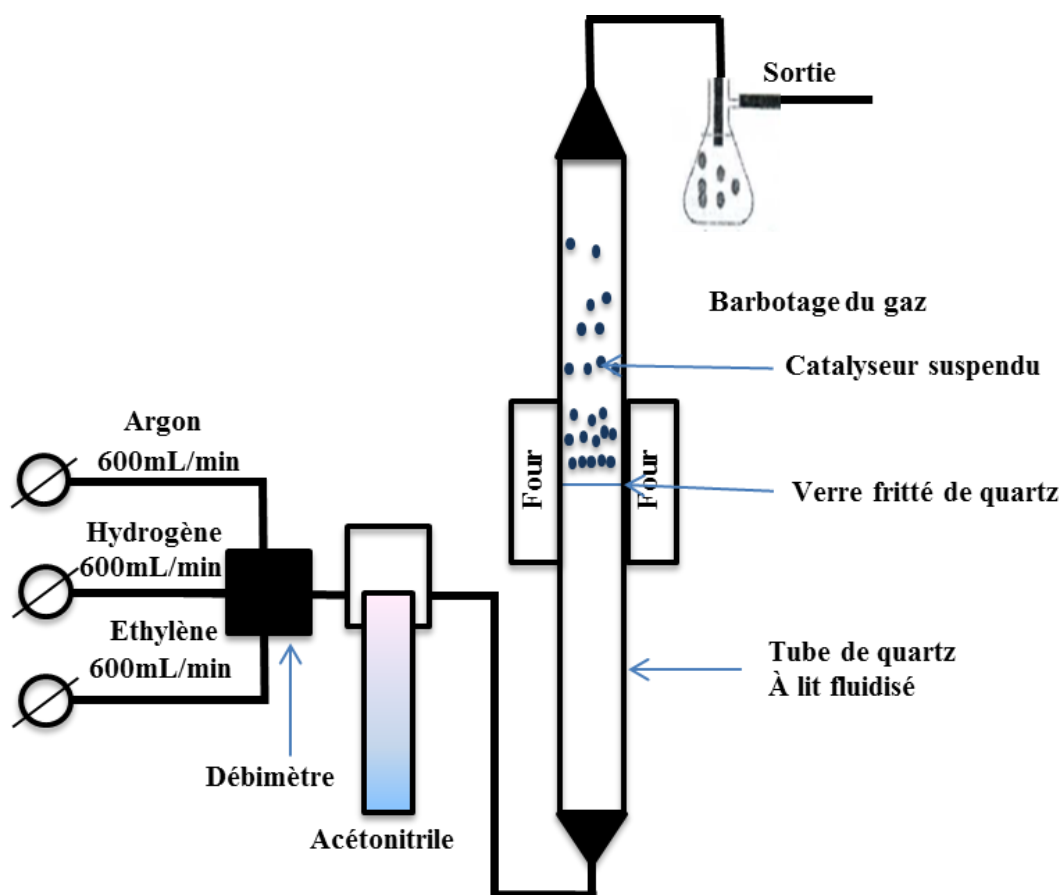
La synthèse du catalyseur a été effectuée par CVD en lit fluidisé. L'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $158\text{m}^2/\text{g}$ , est fournie par Aldrich). Le pentacarbonyle de fer  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  et l'hexacarbonyle de molybdène  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  constituent les précurseurs du Fe et Mo. La préparation a été réalisée dans un réacteur en verre spécialement conçu pour le procédé (Figure 2.4). Le  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  a été introduit sous forme de poudre dans le sublimateur et le précurseur  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  étant liquide a été placé dans un barboteur. Une masse du support d'alumine ( $100\text{-}125\mu\text{m}$ ) a été placée dans la colonne. Les expériences de dépôt ont été effectuées sous pression réduite ( $20\text{mTorr}$ ) à  $220^\circ\text{C}$ . Les températures de sublimation et de barbotage ont été respectivement maintenues à  $80^\circ\text{C}$  et  $25^\circ\text{C}$ . La décomposition des précurseurs a été assistée par introduction d'une faible pression partielle d'eau dans le réacteur. La plupart des systèmes bimétalliques ont été préparés en déposant d'abord le molybdène puis le fer. Le catalyseur ainsi préparé est ensuite récupéré sous atmosphère d'argon [3].



**Figure 2.4 :** Appareil OMCVD pour la préparation de catalyseurs bimétalliques supportés.

## 2.2 Synthèse des nanotubes de carbone et nanotubes de carbone dopés à l'azote

Le procédé de synthèse a été effectué par CVD en utilisant un lit fluidisé (Figure 2.4 et 2.5) où 500mg du catalyseur a été placé dans le réacteur en quartz en lit fluidisé.



**Figure 2.5 :** système à lit fluidisé pour la production de nanotubes de carbone.

Tout d'abord, tous les échantillons ont été chauffés de l'ambiante à une température de 625°C, à une vitesse de 10°C/min et sous atmosphère d'argon à un débit de 600mL/min. Ensuite, le flux d'argon est réduit à 450mL/min et de l'hydrogène est ajouté sous un flux de 150mL/min pendant 30min. L'objectif de cette étape est de réduire le catalyseur. Après ce traitement réducteur, les échantillons sont soumis à différentes étapes en fonction du type de nanotubes produits :

#### **Nanotubes de carbone non dopés (CNT) :**

CNT : Le flux d'argon est réduit à zéro en maintenant le flux d'hydrogène et en ouvrant un flux d'éthylène à 600mL/min qui est maintenu pendant 30min conduisant à l'échantillon tout en carbone noté **E30**.

#### **Nanotubes de carbone dopés à l'azote (N-CNT) :**

N-CNT : Pour l'échantillon de nanotubes dopés avec de l'azote, le mélange hydrogène-argon traverse un saturateur contenant de l'acétonitrile. Les gaz ainsi saturé de ce dernier sont envoyés sur le lit catalytique et y est maintenu pendant 30 min. Il en résulte un échantillon entièrement dopé à l'azote **A30**.

Deux échantillons partiellement dopés à l'azote sont aussi synthétisés :

- Dans un premier temps, le flux d'argon a été réduit à zéro en lançant juste un flux d'hydrogène à 150mL/min et de l'éthylène à un débit de 600mL/min pendant 10min, puis l'éthylène a été ramené à zéro et le système est sous argon à 600mL/min. L'acétonitrile est ensuite envoyé pendant 20 min. L'échantillon est noté **E10A20** (10min éthylène, 20min acétonitrile).
- Dans le deuxième cas, on commence par envoyer l'acétonitrile pendant 20min ensuite l'éthylène pendant 10min. L'échantillon résultant est noté **A20E10**.

La durée de préparation de chacun des échantillons est de 30 min au total. Les échantillons sont refroidi sous argon jusqu'à température ambiante.

Les échantillons produits et leurs conditions de synthèse sont regroupés dans le tableau 2.1.

**Tableau 2.1** : étapes de synthèse des différents supports carbonés.

| Echantillon   | Etape 1      |             | Etape 2      |             |
|---------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
|               | Source       | Temps (min) | Source       | Temps (min) |
| <b>E30</b>    | Ethylène     | 30          | -            | -           |
| <b>A30</b>    | Acétonitrile | 30          | -            | -           |
| <b>E10A20</b> | Ethylène     | 10          | Acétonitrile | 20          |
| <b>A20E10</b> | Acétonitrile | 20          | Ethylène     | 10          |

### 2.3 Purification des échantillons

Les échantillons ont été purifiés pour éliminer le reste du catalyseur FeMo/alumine. La procédure consiste à placer 1 g d'échantillon dans un ballon à fond rond contenant une solution aqueuse d' $H_2SO_4$  et muni d'un réfrigérant. Le mélange est chauffé dans un bain d'huile à 140°C pendant 3h. A la fin du traitement, le mélange est filtré et lavé avec de l'eau à 80°C pour éliminer l'excès d'acide. Enfin, les échantillons ont été séchés dans une étuve à 120°C pendant 24 heures.

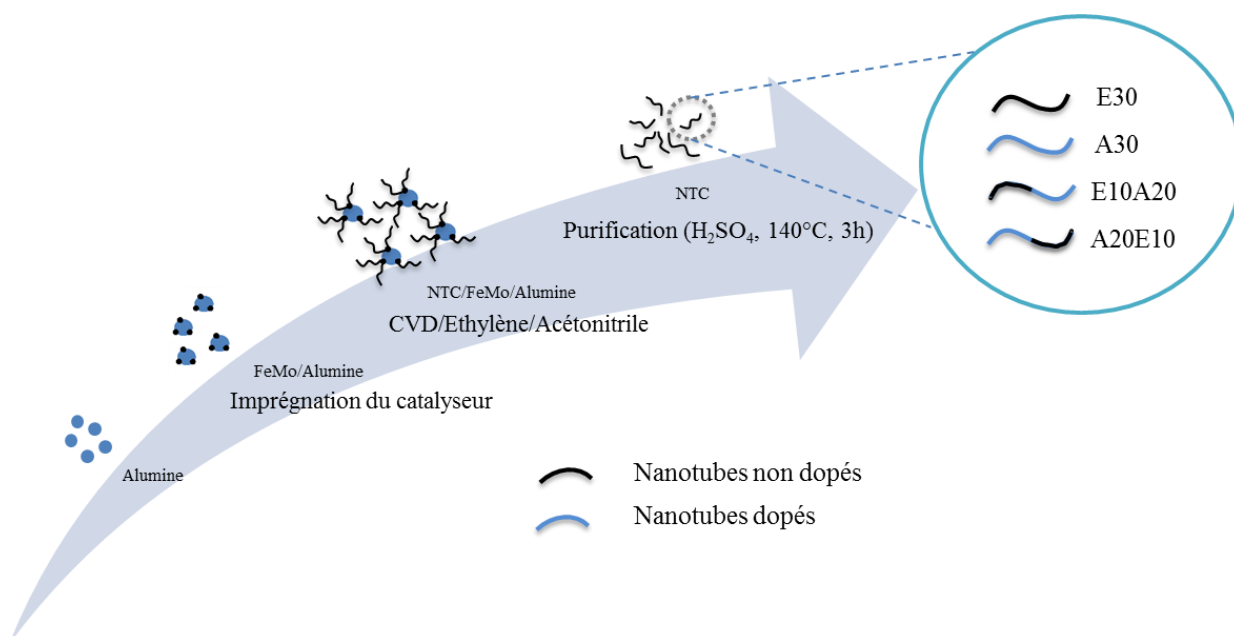
### 2.4 Caractérisation des échantillons

Les échantillons obtenus ont été caractérisés par analyse élémentaire, thermogravimétrie sous air, spectroscopie Raman, spectroscopie de photoélectron X (XPS), spectroscopie de perte

d'énergie (Electron Energy Loss Spectrometry EELS), diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission et par des tests de dispersion dans des systèmes biphasiques.

### 3. Résultats et discussion

La stratégie utilisée dans ce travail de synthèse des nanotubes de carbone non dopés (CNT), des nanotubes de carbone partiellement dopé à l'azote (PN-CNT) et des nanotubes de carbone dopés à l'azote (N-CNT), vise à développer des nanotubes amphiphile qui possèdent à la fois des fonctionnalités hydrophiles et hydrophobes sur un même tube. Pour ce faire, on a procédé à la synthèse par CVD sous un flux d'éthylène et d'acétonitrile, le produit final a été purifié avec de l'acide sous chauffage à reflux à 140°C pendant 3h puis mis à l'étuve à 120°C pendant une nuit (Figure 2.6).

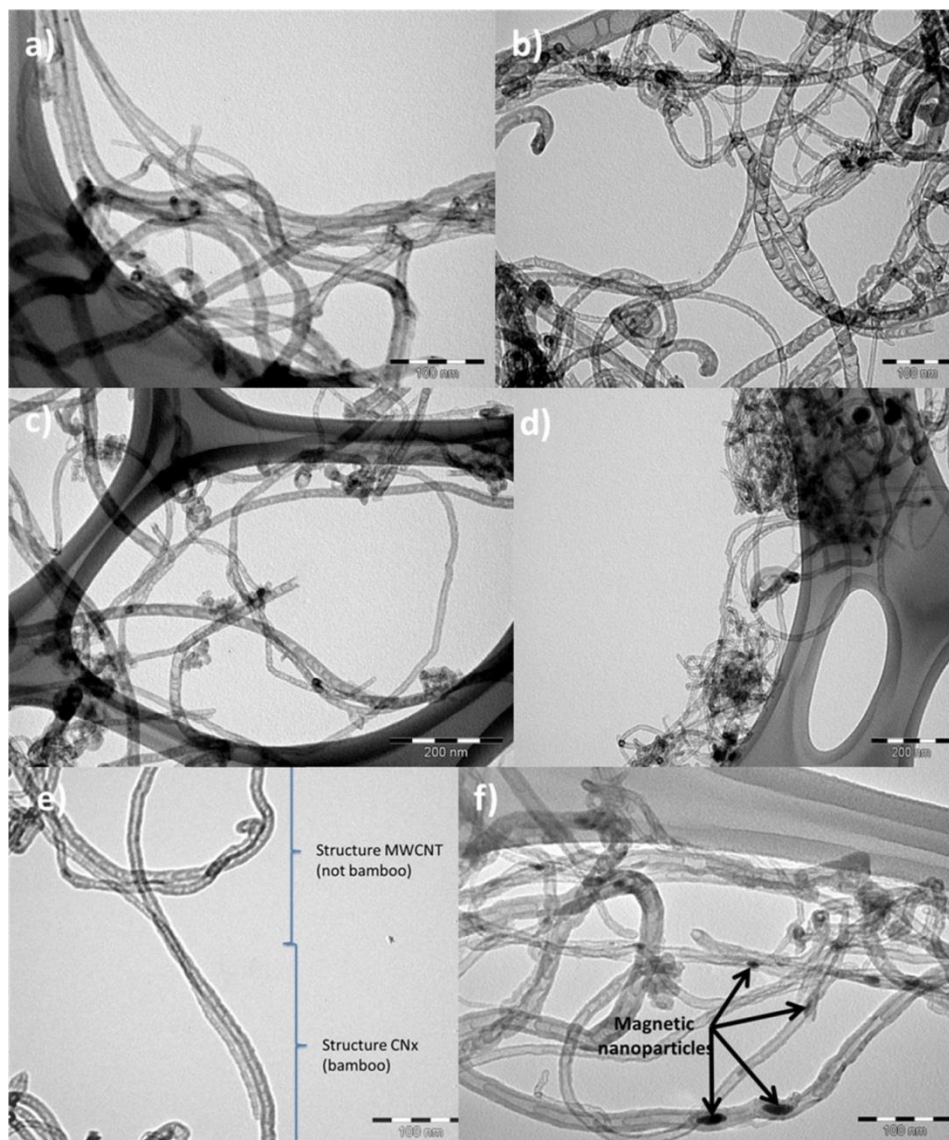


**Figure 2.6:** Représentation schématique de la stratégie de préparation des nanotubes dopés et partiellement dopés à l'azote.

#### 3.1 Microscopie électronique à transmission MET

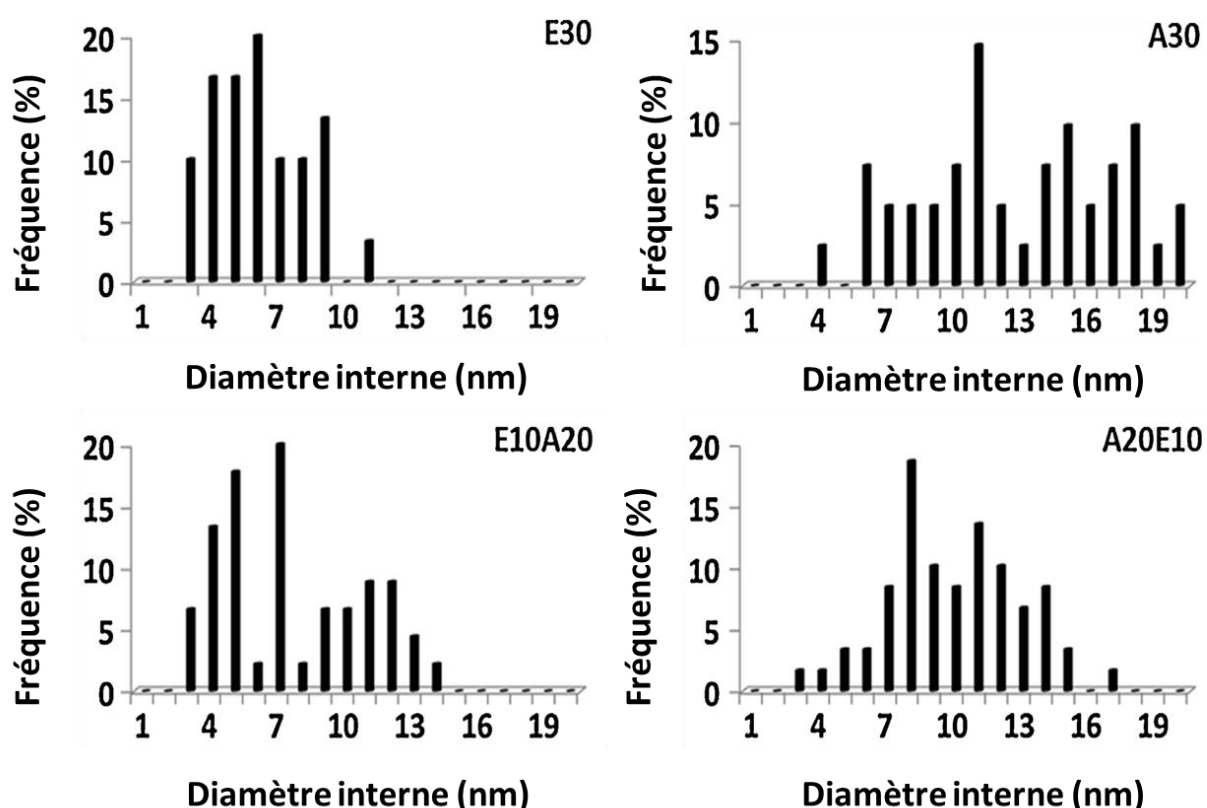
Comme pour les autres études réalisées sur les nanotubes de carbone, la microscopie électronique à transmission s'avère être un outil très adapté pour la caractérisation des nanotubes dopés. Ainsi, les images MET de l'échantillon non dopé **E30** montrent que les nanotubes de carbone préparés sont multi-parois très réguliers avec un diamètre moyen de 8 nm (Fig. 2.6-a)). En revanche, l'échantillon **A30** présente une structure de type "bambou", avec de plus grands diamètres (env. 14nm, Fig. 2.6-b)). Cette structure est caractéristique de nanotubes de carbone dopés à l'azote (N-NTC). Pour les structures hybrides **E10A20** et

**A20E10**, deux sections différentes dans un même tube ont été observées (Fig. 2.6-e)). Il est également possible de noter la présence de particules sphériques de densité élevée qui sont positionnées à l'intérieur de la structure et qui sont supposées être des restes de particules de catalyseur réduit qui sont difficilement éliminées après purification des CNT (Fig. 2.6-f)). Comme la MET est une sonde très locale, on peut se demander si la plupart des PN-CNT sont vraiment des hybrides formés des segments pur carbone et des segments dopés à l'azote liés à ou sont juste des N-CNT qui se forment indépendamment et séparément de tous les CNT classiques. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré attentivement la distribution de taille des diamètres extérieurs des nanotubes (Fig. 2.6). En effet, si deux populations de tubes étaient présentes (CNT et N-CNT), on devrait observer une distribution bimodale (centrée à 8 nm pour les CNT, et à 14 nm pour les N-CNT).



**Figure 2.6 :** images MET des CNT: (a) **E30**; (b) **A30**; (c) **E10A20**; (d) **A20E10**; (e) deux sections sur le même tube de **A20E10**; et (f) nanoparticules dans **A20E10**.

Les diamètres des structures hybrides est de 9 et 11,5 nm respectivement, et il est évident d'après la Figure 2.7 que la population correspondante aux nanotubes de carbone dopés est entre 13 et 22 nm. Elle est remarquablement absente dans les échantillons **E10A20** et **A20E10**. Nous avons également vérifié que, indépendamment d'une source de carbone unique (d'éthylène ou l'acétonitrile), le diamètre extérieur moyen des nanotubes ne change pas avec le temps de réaction.



**Figure 2.7 :** Les histogrammes de distribution des tailles des diamètres extérieurs des différents CNT.

### 3.2 Analyse élémentaire - CHN

Les échantillons **E30**, **E10A20**, **A20E10** et **A30** ont été caractérisées par analyse élémentaire CHN. Selon les résultats de la teneur en azote dans les échantillons dopés on remarque qu'ils varient entre 1,6 et 6,1%. L'échantillon **E30** n'a montré aucune teneur en azote dans sa composition.

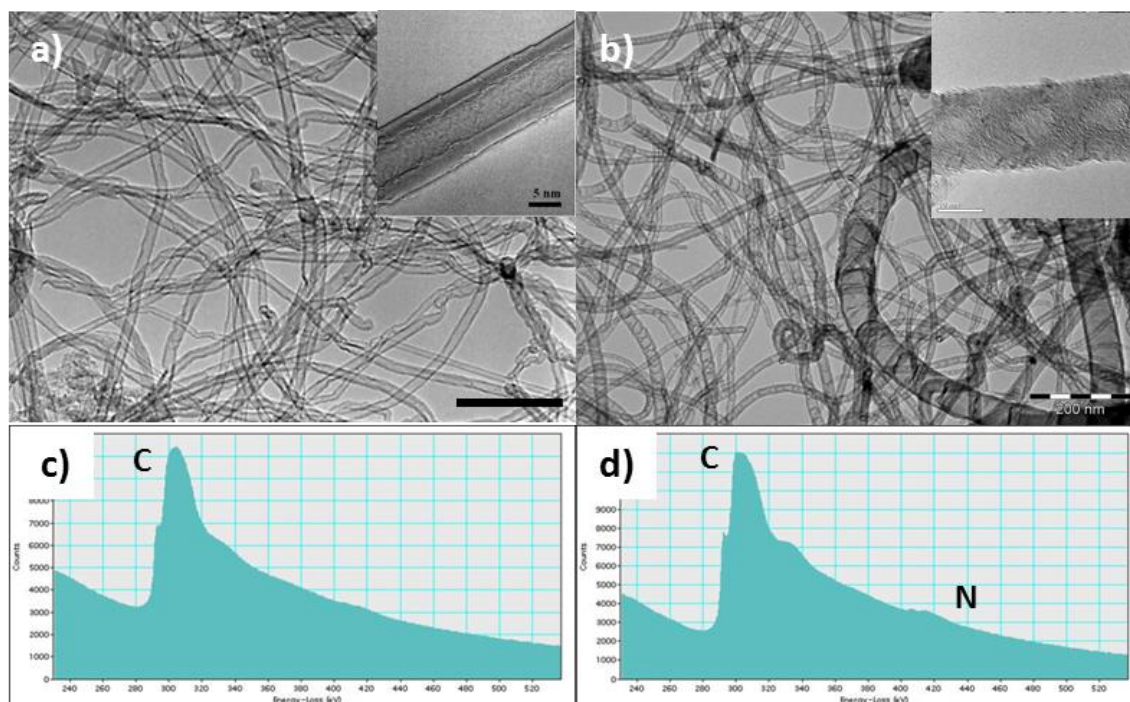
**Tableau 2.2** : Résultats des analyses C, H et N pour les différents échantillons synthétisés.

| <b>Echantillon</b> | <b>Pourcentage %</b> |          |          |
|--------------------|----------------------|----------|----------|
|                    | <b>C</b>             | <b>H</b> | <b>N</b> |
| <b>E30</b>         | 96.6                 | 0        | 0        |
| <b>E10A20</b>      | 94.8                 | 0        | 1.6      |
| <b>A20E10</b>      | 91.7                 | 0        | 4.1      |
| <b>A30</b>         | 89.4                 | 0        | 6.1      |

### ***3.3 Spectroscopie des nanotubes de carbone dopés à l'azote.***

#### ***3.3.1 Spectroscopie de perte d'énergie des électrons EELS.***

Comme on s'intéresse à la détermination de la distribution des atomes d'azote et de leur configuration dans des nanotubes, les analyses EELS sont focalisées sur le domaine de pertes d'énergie situé au niveau des seuils d'ionisation K du carbone et de l'azote. D'autre part, pour obtenir des spectres de pertes d'énergie bien résolus spatialement, nous avons choisi d'utiliser une sonde très fine de taille inférieure au nanomètre (0,13nm). Les familles de spectres ont été enregistrées le long d'une ligne d'orientation et de longueur choisies ou sur une zone prédéfinie balayée ligne par ligne par la sonde électronique, ce qui a permis d'obtenir des cartes à deux dimensions, mode spectre – image, de la distribution spatiale de l'azote et du carbone. Les conditions d'acquisition des spectres ont été les suivantes : l'angle de convergence du faisceau 25 mrad, l'angle de collection 30 mrad et la dispersion en énergie de 0.3 eV. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 2.8.



**Figure 2. 8 :** Images TEM de : a) Echantillon **E30** (échelle = 200 nm); b) Echantillon **A30** (échelle = 200 nm); c) spectre EELS de **E30**; et d) spectre EELS de **A30**.

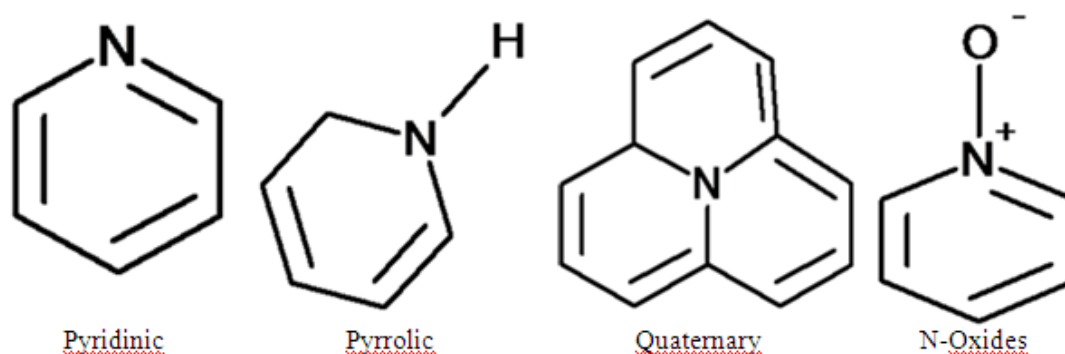
Les CNT ont été synthétisés par CVD en utilisant l'éthylène comme source de C pour les (CNT) et l'acétonitrile comme source de C/N pour les N-CNT. Des images MET de l'échantillon **E30** ont montré la présence de nanotubes de carbone multi-parois très réguliers avec un diamètre extérieur moyen de 12 nm (Figure 2.8-a)). D'autre part, l'échantillon N-CNT (**A30**) a montré la structure classique type "bambou" des N-CNT dopés, et de plus grands diamètres de 18 nm (Figure 2.8-b)). Les structures des nanotubes dopés montrent plusieurs défauts et tendent à former des arcs dans les couches de graphène avec des casquettes internes en raison de la longueur plus courte des obligations N-C [24]. L'azote est préférentiellement incorporé à l'intérieur des arcs transversaux pliés dans la structure N-CNT, tandis que les arches frisées ont une relativement faible incorporation d'azote [25].

En analysant le spectre EELS de l'échantillon **A30**, qui présente un meilleur rapport signal/bruit que les spectres individuels, on remarque la présence de deux éléments (C et N) qui ont été identifiés dans la structure du nanotube. Plus particulièrement, la structure fine du seuil K du C peut être décomposée facilement dans les deux pics caractéristiques de la structure graphitique :  $\pi^*$ , identifiable vers 385,5 eV, et  $\sigma^*$ , de position 293 eV. Concernant le seuil de l'azote, la structure fine du spectre EELS à son niveau est aussi composée de deux contributions, de types  $\pi^*$  (à 398,5 eV) et  $\sigma^*$  (autour de 408 eV).

### 3.3.2 Spectroscopie de photoélectrons X

Dans notre étude, nous avons choisi d'analyser les échantillons **A30**, **E10A20**, **A20E10** par XPS. L'analyse XPS de l'échantillon **A30** (Figure 2.9, 10, 11, 12) a montré un rapport 96/4 C/N qui suggère une plus faible concentration en azote sur la surface. Au moins trois types d'espèces d'azote se trouvent dans les nanotubes de carbone dopés à l'azote: pyridinique, pyrrolique et de l'azote quaternaire. Sur les différents spectres XPS présentés, nous pouvons identifier la présence des différentes configurations possibles de l'azote, variables en fonction du taux de dopage : l'azote pyridine (entre 398,3 et 399,8 eV), l'azote pyrrolique (entre 400,1 et 400,5 eV), l'azote quaternaire (entre 401 et 401,4 eV) et l'azote moléculaire ou contenu dans différents oxydes (de 404 à 405,6 eV). La déconvolution du pic de l'azote pour l'échantillon **A30** a indiqué la présence de 9% d'azote pyridinique, 23% d'azote pyrrolique, 23% d'azote quaternaire, et 43% d'oxydes d'azote.

Rappelons que les spectres XPS du signal d'azote N1s peuvent présenter des différences selon les paramètres de synthèse choisis. Il est donc possible de faire varier la teneur relative des différents types de site d'azote en modifiant les paramètres de synthèse. Ainsi, le nombre d'espèces azotées peut varier de deux à cinq espèces.



**Figure 2. 9** : Types d'azotes observés dans les analyses XPS effectuées.

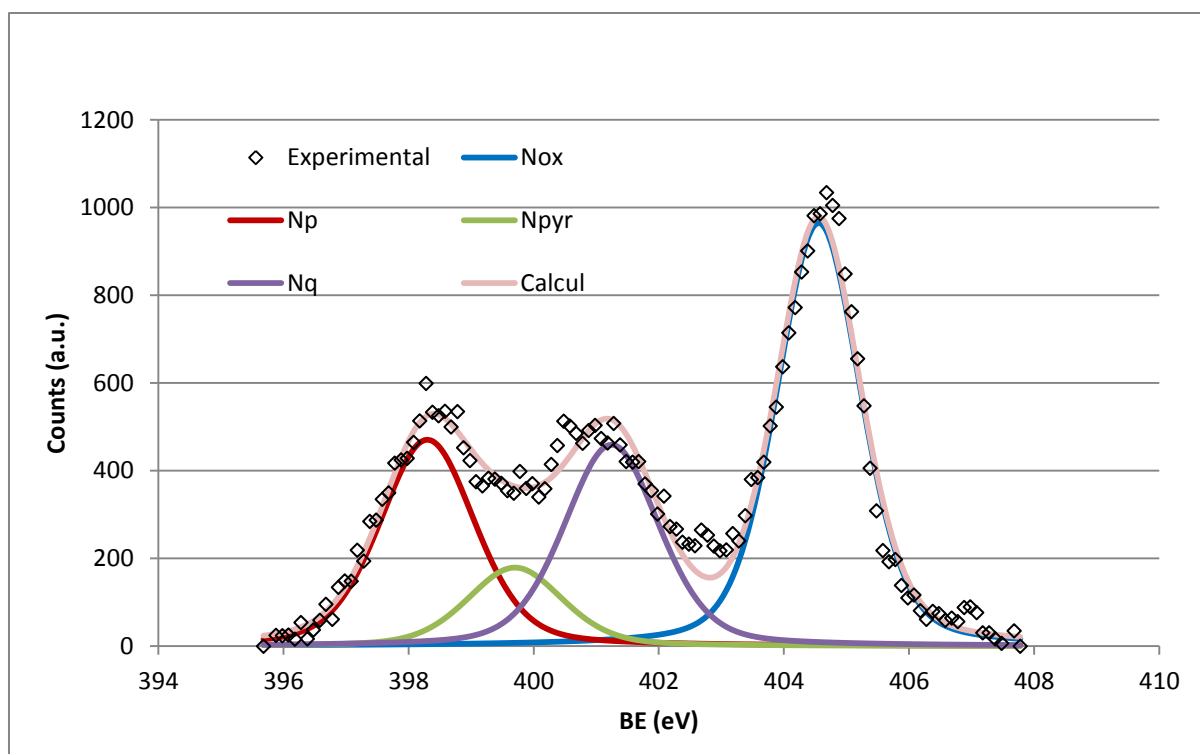


Figure 2.10 : Spectre XPS N 1s de A30.

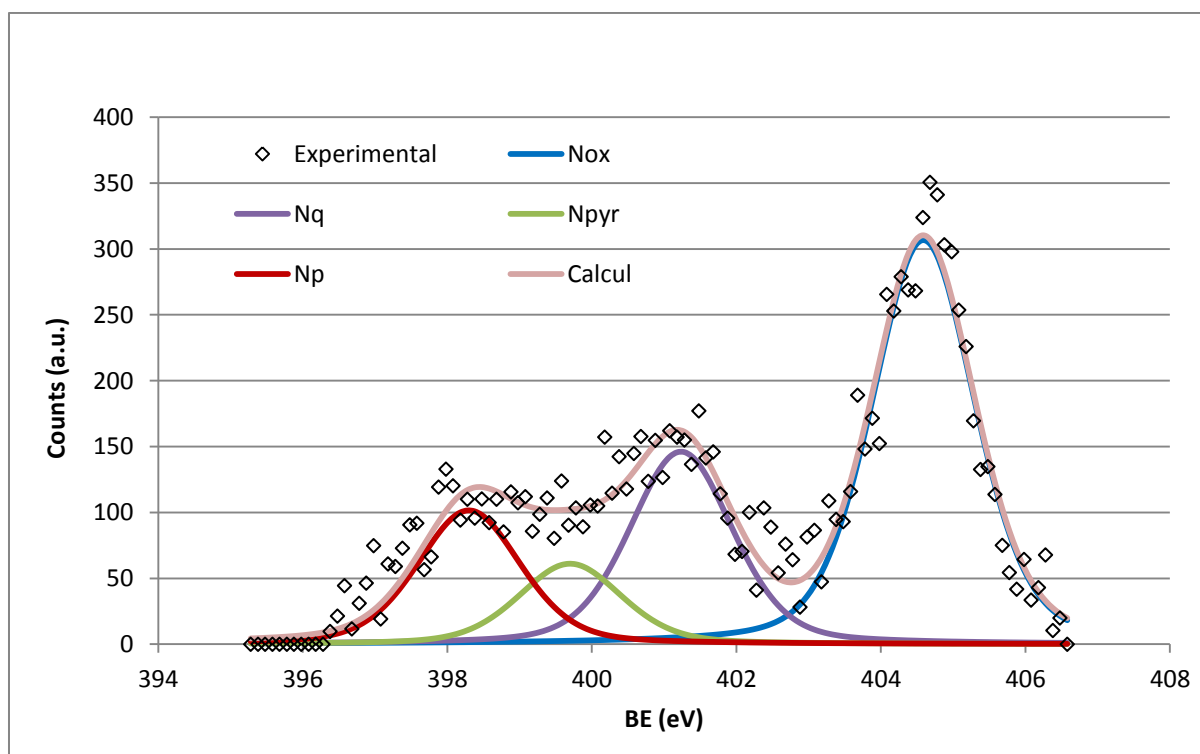
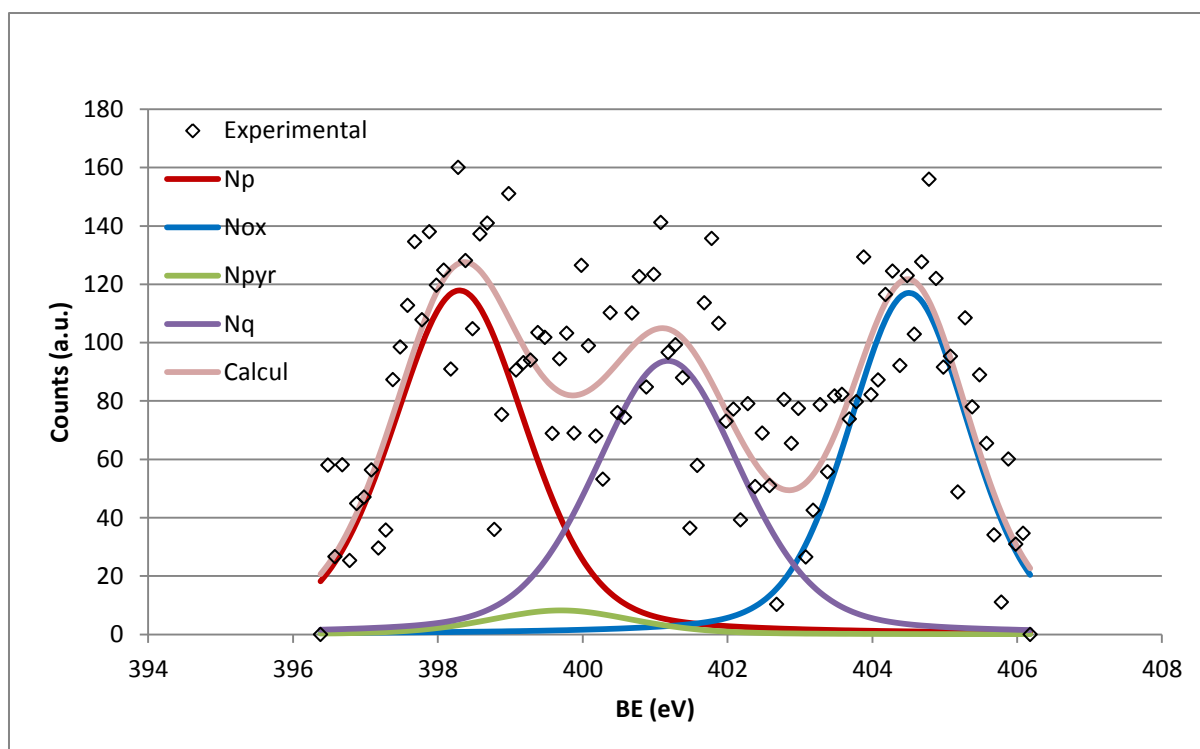


Figure 2.11 : Spectre XPS N 1s de A20E30.



**Figure 2.12 :** Spectre XPS N 1s de E10A20.

**Tableau 2.3 :** Bandes des groupes azotés conventionnels pour le spectre N1s des nanotubes dopés à l'azote.

| Groupe Fonctionnel             | Binding Energy (eV) |                  |
|--------------------------------|---------------------|------------------|
| Azote Pyridinique, Ar-N-Ar     | 398.6±0.3           | N <sub>p</sub>   |
| Azote Pyrrolique, -N-H         | 399.4±0.3           | N <sub>pyr</sub> |
| Nitrile                        | 399.8±0.3           |                  |
| Pyridine pyrrole, -O-C=N       | 400.2±0.1           |                  |
| N, quaternaire                 | 401.3±0.2           | N <sub>q</sub>   |
| Pyridine-N-oxyde               | 402.5-403.8         |                  |
| NO <sub>x</sub> , oxydé, N-O-C | 404.5 ± 0.4         | N <sub>-ox</sub> |

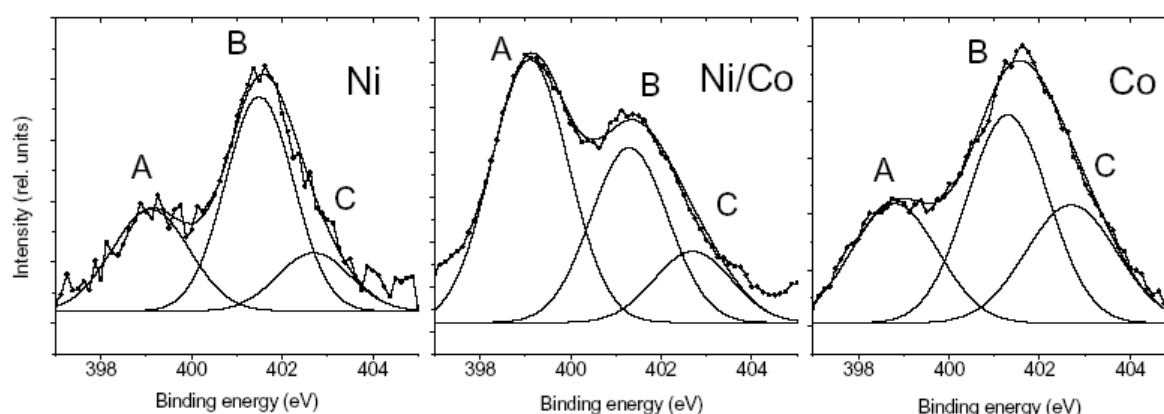
**Tableau 2.4:** Concentration en azote (%) pour chaque échantillon:

| Echantillon | XPS  |            |     |           |
|-------------|------|------------|-----|-----------|
|             | %C   | B.E Carbon | % N | B.E Azote |
| A30         | 93,9 | 284,4      | 6,1 | 404,6     |
| A20E10      | 98,8 | 284,3      | 1,2 | 404,6     |
| E10A20      | 99,2 | 284,3      | 0,8 | 398,1     |

**Tableau 2.5 :** Concentration en chaque type d'azote présent dans les CNT dopés à l'azote.

| XPS         |                 |                   |                 |                  |
|-------------|-----------------|-------------------|-----------------|------------------|
| Echantillon | %N <sub>P</sub> | %N <sub>Pyr</sub> | %N <sub>Q</sub> | %N <sub>Ox</sub> |
| A30         | 23.9            | 9.1               | 23.4            | 43.7             |
| A20E10      | 16.5            | 9.93              | 23.8            | 49.8             |
| E10A20      | 35              | 2.7               | 30.5            | 31.8             |

Il y a eu de nombreuses études XPS effectuées sur les CNT dopés à l'azote. Les spectres N 1s pour les MWCNT dopés à partir de catalyseurs Ni et Ni/Co ou aussi Co sont présentés sur la figure 2.13[28]. Ces spectres ont suggéré trois fonctions gaussiennes à ~399,1, 401,4 et 402,7 eV.



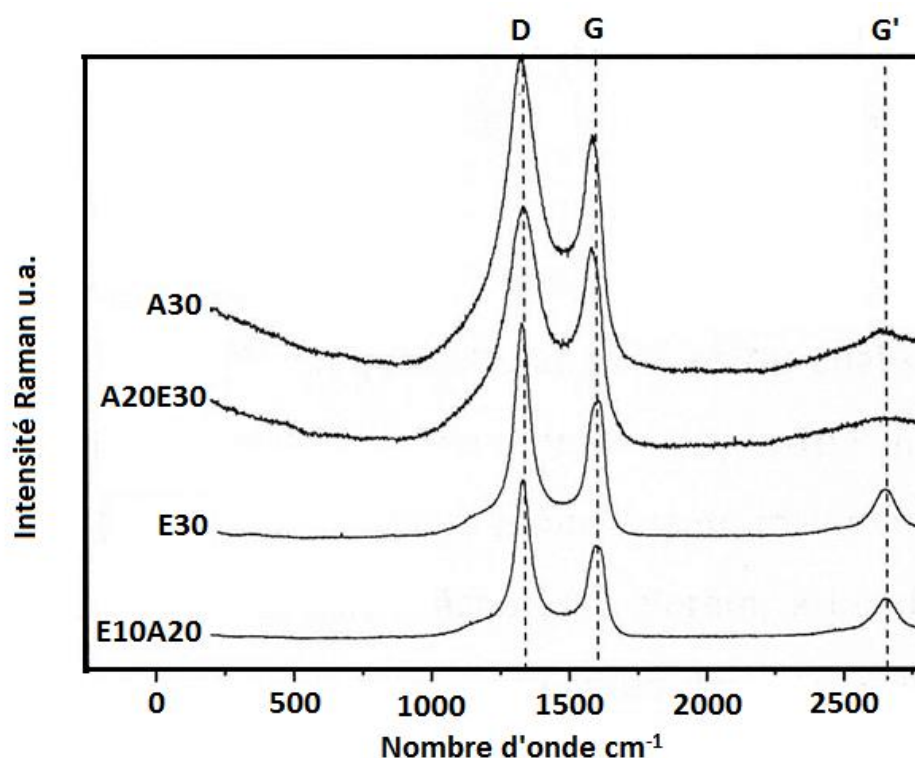
**Figure 2.13 :** Spectres XPSN1s mesurée en utilisant la spectroscopie de photoélectrons par rayons X pour les échantillons de MWNT dopées N produite en utilisant Ni, Ni / Co et

catalyseurs Co. Les spectres ont été équipés par trois gaussiennes en (A) 399,1 / 399,1 / 398,8, (B) 401,5 / 401,3 / 401,3 et (C) 402,7 eV. [28].

Yudasaka et al. [30] a montré le premier que le dopage à l'azote des CNT conduisait à deux pics N1S à 399,0 et 401,0 eV en XPS ces pics pouvant être décalés à 398,6 et 400,7 eV en fonction des conditions de synthèse. D'autres groupes ont également reproduit des fractionnements de pic N1S à 398,7 et 400,9 eV [18]. Bien que la spectroscopie XPS puisse fournir un grand nombre de données sur l'environnement local des liaisons, il faut prendre un grand soin dans l'interprétation des données pour sonder les hétéroatomes dans les échantillons de nanotubes qui peuvent contenir des impuretés.

### 3.3.3 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des échantillons de **E30**, **A30**, **E10A20** et **A10E20** sont présentés dans la Figure 2.14.



**Figure 2.14:** Spectres Raman des échantillons **E30**, **A30**, **E10A20** et **A10E20**.

Les spectres Raman ont été obtenus avec un laser à 633nm. Les spectres de tous les échantillons ont des bandes de résonances typiques indiquant la formation de structures de carbone. Tous les spectres ont montré la présence d'une bande à environ 1350  $\text{cm}^{-1}$  (bande D) et une bande entre 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  des CNT (bande G). La présence de la bande G est associée

aux vibrations des liaisons C-C dans la direction tangentielle des structures des feuilles de graphène ou de matériaux de graphite. La bande D peut être liée à des défauts dans la structure des matériaux de carbone avec une hybridation  $sp^3$ , dans ce cas, en grande partie grâce à la présence de l'azote dans la structure des nanotubes. Ces bandes peuvent indiquer la présence de nanotubes de carbone dans ces matériaux.

Le rapport de l'intensité des bandes G et D peut donc indiquer la qualité des matériaux formés. Plus le rapport  $I_G/I_D$  est faible plus les structures présentent des défauts de formation du carbone présent dans le matériau. Les échantillons analysés présentent des rapports  $I_G/I_D$  faibles et semblables entre elles, montrant d'une manière générale, la présence de quantités importantes de défauts dans les structures carbonées formées.

On remarque également dans presque tous les échantillons une bande étroite à  $2650\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de la présence de la bande G'. La bande G' est l'une des principales bandes du second ordre du spectre Raman, qui suit la tendance de la bande G ( $1580\text{cm}^{-1}$ ), plus son intensité est élevée, plus la qualité de matière carbonée est importante [31]. Toutefois, la bande G' est grandement affectée par la présence de l'azote comme dopant. La présence de l'azote affecte son intensité ainsi que la position et la forme comme décrit dans la littérature [30]. Comme on le voit dans la Figure 2.14, les échantillons **E30** et **E10A20**, qui ont une faible teneur en azote respectivement de 1.6 et 4.1%, présentent une intensité relativement élevée de la bande G'. Les échantillons **A20E10** et **A30**, avec une teneur en azote respectivement égales à 4 et 6,1% ont une faible intensité de la bande G' qui est également légèrement décalée vers la gauche. Pour confirmer la cristallinité de la matière le rapport  $I_{G'}/I_G$  a été calculé en divisant l'intensité de la bande G' par celle de la bande G. Comme la bande G', contrairement à la bande G, est fortement influencée par la teneur en azote, il est prévu que les échantillons dont la teneur est faible en azote aient un rapport plus élevé  $I_{G'}/I_G$  [32].

**Tableau 2.6 :** Relation  $I_D/I_G$  et  $I_{G'}/I_G$  pour les échantillons **E30**, **E10A20**, **A20E10** et **A30**.

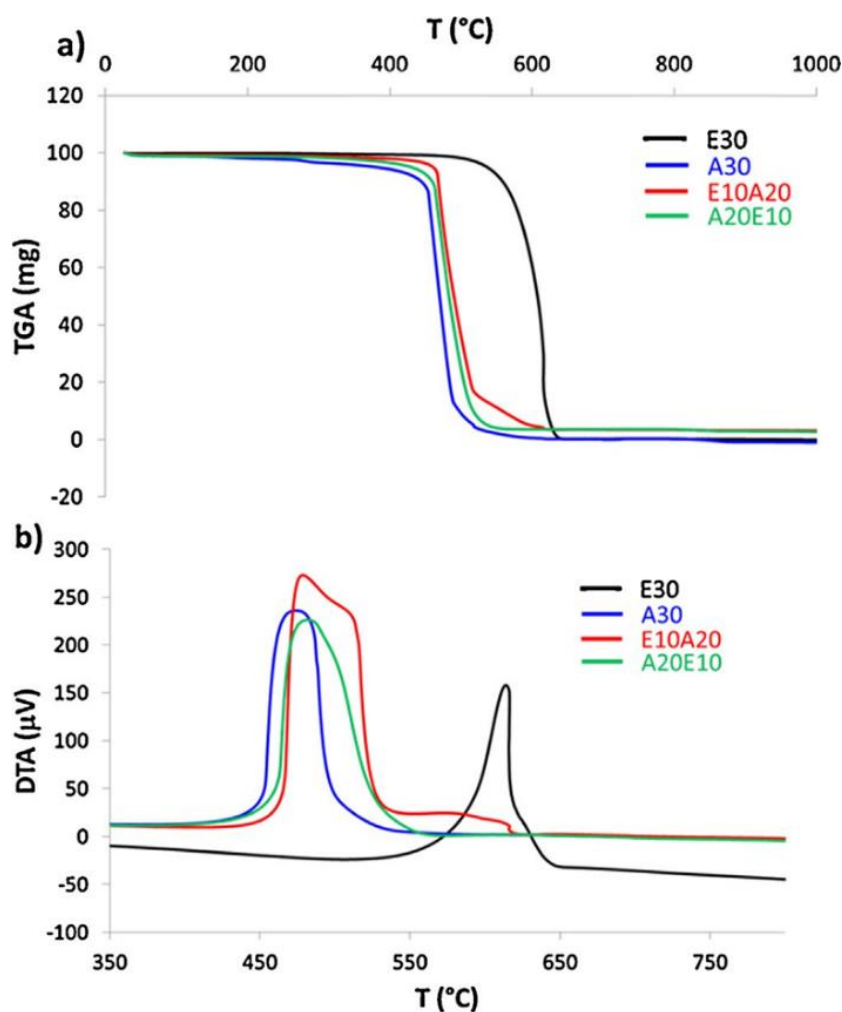
| Echantillon   | $I_D/I_G$ | $I_{G'}/I_G$ |
|---------------|-----------|--------------|
| <b>E30</b>    | 1,33      | 0,33         |
| <b>E10A20</b> | 1,48      | 0,42         |
| <b>A20E10</b> | 1,40      | 0,15         |
| <b>A30</b>    | 1,36      | 0,19         |

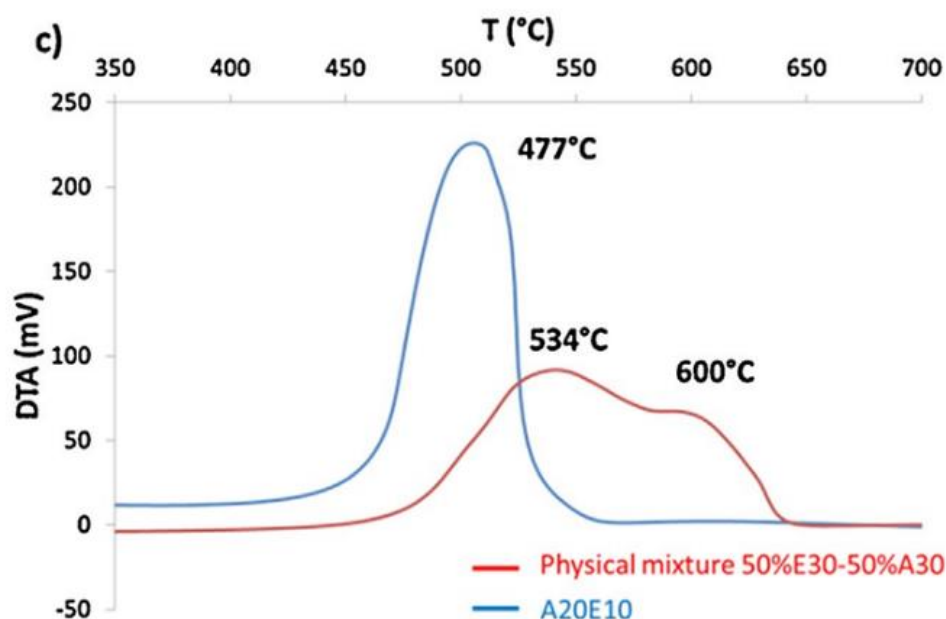
D'après le Tableau 2.6, les échantillons contenant de l'azote à des niveaux supérieurs à 5% (**A20E10** et **A30**) montrent des rapports  $I_G/I_G$  nettement inférieurs à ceux des échantillons non dopés (0%) ou très légèrement dopé (0,4%) des échantillons **E30** et **E10A20**, respectivement. Ces résultats suggèrent que plus la quantité d'azote est faible, plus la qualité intrinsèque de l'échantillon est importante.

### 3.4 L'analyse thermogravimétrique ATG/ATD

Les échantillons **E30**, **A30**, **E10A20** et **E20A10** ont été analysés par ATG/ATD (Figure 2.6). Les ATG/ATD permettent d'observer la présence de différentes formes de carbone dans l'échantillon, par analyse de la température à laquelle la perte de masse se produit, et permettent également de vérifier la présence de résidus de catalyseur.

Les résultats ATG de l'échantillon **E30** (Figure 2.6 a) indiquent la présence de nanotubes de carbone multi-feuillets MWCNT représenté par une perte de masse, à la température de 615°C ce qui est caractéristique de ce type de matériau.





**Figure 2.15 :** Analyse ATG/ATD des échantillons **E30**, **A30**, **E10A20** et **E10A20** sous air à 1000°C avec: a) courbes ATG, b) courbes ATD, c) la comparaison ATD des échantillons A20E10 et un mélange physique correspondant à 50% de **E30** et 50% de **A30**.

Quant à l'échantillon **A30**, il montre une perte de masse à 467°C, ce qui est caractéristique des nanotubes où il y a une présence d'hétéroatomes tels que l'azote qui peuvent induire des anomalies dans la structure.

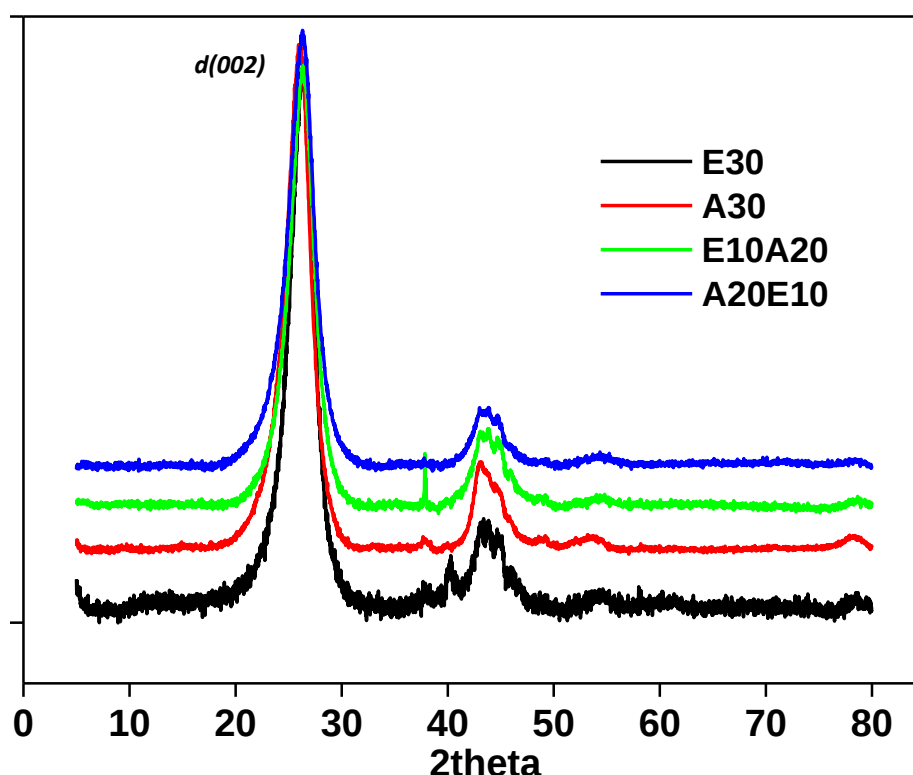
Les échantillons **A20E10** et **E10A20** (Figure 2.15 a et b) montrent une combinaison de deux types de structures, une composée uniquement de carbone et une autre de carbone contenant de l'azote. Dans le cas de l'échantillon **E10A20**, la perte principale est similaire à l'échantillon **A30** à 611°C, avec une petite perte qui se produit à basse température (500°C), ce qui suggère que cet échantillon a une partie défectueuse en raison du dopage partiel à l'azote. Le contraire se fait constater dans l'échantillon **A20E10**. Dans ce cas, la principale perte de masse se fait à 477°C, caractéristique des CNT défectueux. En supposant que le carbone défectueux (température d'oxydation proche de 450°C) est associé à la présence d'atomes d'azote comme dopant, et également que le carbone graphitique (combustion entre 590 et 650°C) représenté par l'échantillon **E30**, il est supposé que les échantillons **A20E10** et **E10A20** représentent des matériaux hybrides, montrant une partie des nanotubes dopés à l'azote et une partie non dopée.

Aussi, afin de vérifier si les CNT amphiphiles ne poussent simplement pas indépendamment et séparément de tous les CNT simples, (Figure 2.19 c) nous avons préparé indépendamment un mélange physique de **E30** et **A30**, qui correspondent aux pourcentages théoriques présents

dans l'échantillon **A20E10** (50% en poids de CNT simples et 50% de nanotubes dopés). Il est clair à partir des courbes DTA que **A20E10** ne peut être un mélange de nanotubes dopés et nanotubes classiques qui poussent simplement indépendamment et séparément de tous les autres nanotubes.

### 3.5 Diffraction des rayons X – DRX

Les échantillons **E30**, **A30**, **E10A20** et **E10A20** ont été analysés par diffraction des rayons X (Figure 2.16).



**Figure 2.16 :** Diagrammes de DRX des échantillons **E30**, **A30**, **E10A20** et **E10A20**.

Tous les échantillons après purification ont montré des pics se référant à une phase de carbone graphitique. En utilisant l'équation de Scherrer et la loi de Bragg, nous avons obtenu la taille des cristallites et la distance  $d(hkl)$  pour les échantillons **E30**, **E10A20**, **A20E10** et **A30** (Tableau 2.7).

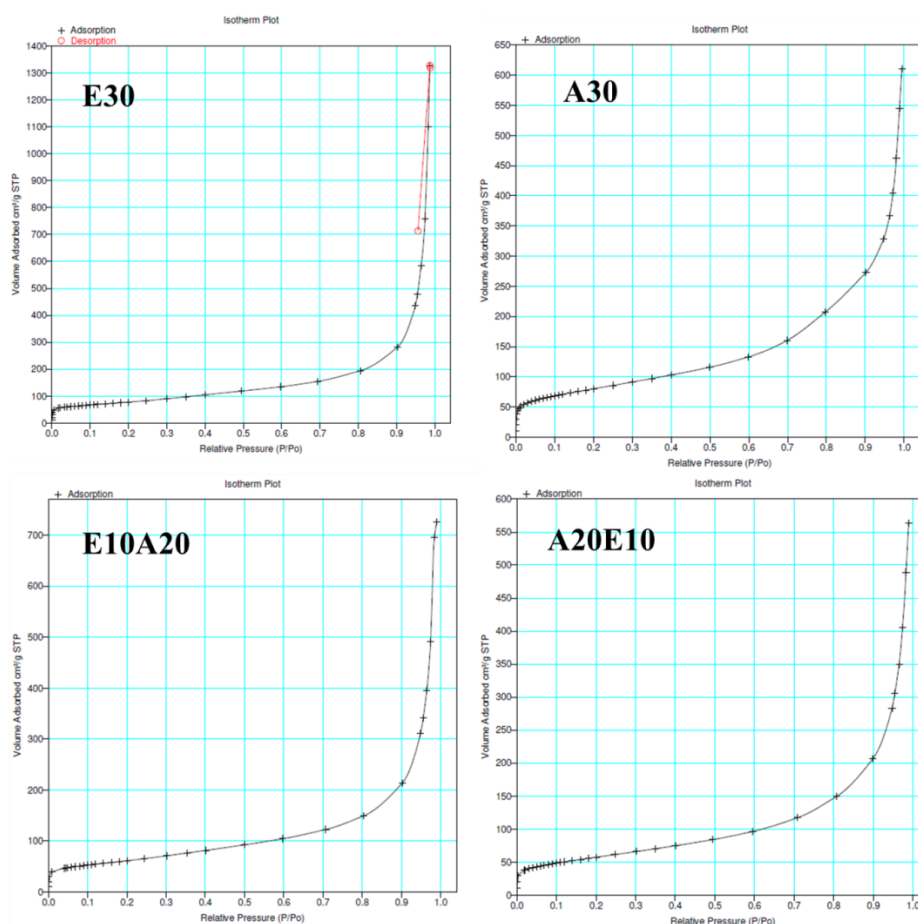
**Tableau 2.7 :** Paramètres DRX pour les échantillons dopés et non dopés.

| Echantillon | N   | Plan, Thèta(002) | Valeur de $d_{002}(\text{\AA})$ |
|-------------|-----|------------------|---------------------------------|
| E30         | 0   | 25.62            | 3.36                            |
| E10A20      | 1.6 | 25.74            | 3.39                            |
| A20E10      | 4.1 | 25.99            | 3.44                            |
| A30         | 6.1 | 25.98            | 3.43                            |

Selon la littérature, l'inclusion d'azote provoque une augmentation de la valeur de la distance  $d_{002}$  entre les couches, on remarque que  $d$  diminue) [29]. Les échantillons obtenus dans ce travail ont montré la même tendance, où la  $d_{002}$  a augmenté en raison de la présence d'azote (échantillons A20E10 et A30.

### 3.6 Analyse de surface spécifique BET

La surface spécifique des échantillons synthétisés a été mesurée par adsorption d'azote. Les isothermes BET obtenues sont représentées sur la figure 2.17.



**Figure 2.17 :** Analyses d'adsorption BET des échantillons E30, A30, E10A20, A20E10.

Les valeurs des surfaces spécifiques des échantillons préparés sont consignées dans le tableau 2.8.

**Tableau 2.8 : Surfaces BET et volume des micropores pour les échantillons E30, A30, A20E10 et E10A20.**

| Echantillon | Surface BET<br>( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) | Volume des Micropores<br>( $\text{cc.g}^{-1}$ ) | Volume Total des Pores<br>( $\text{cc.g}^{-1}$ ) |
|-------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| E30         | 278.1                                         | 0.104                                           | 2.052                                            |
| A30         | 284.4                                         | 0.105                                           | 0.944                                            |
| E10A20      | 219.1                                         | 0.081                                           | 1.124                                            |
| A20E10      | 205.8                                         | 0.075                                           | 0.871                                            |

On constate que le dopage des CNT par l'azote conduit à des résultats assez disparates. Les valeurs des surfaces des nanotubes de carbone préparés par alternance ont des surfaces plus faibles que les valeurs des échantillons formés de carbone pur ou de carbone dopé préparé par la méthode classique (Tableau 2.8).

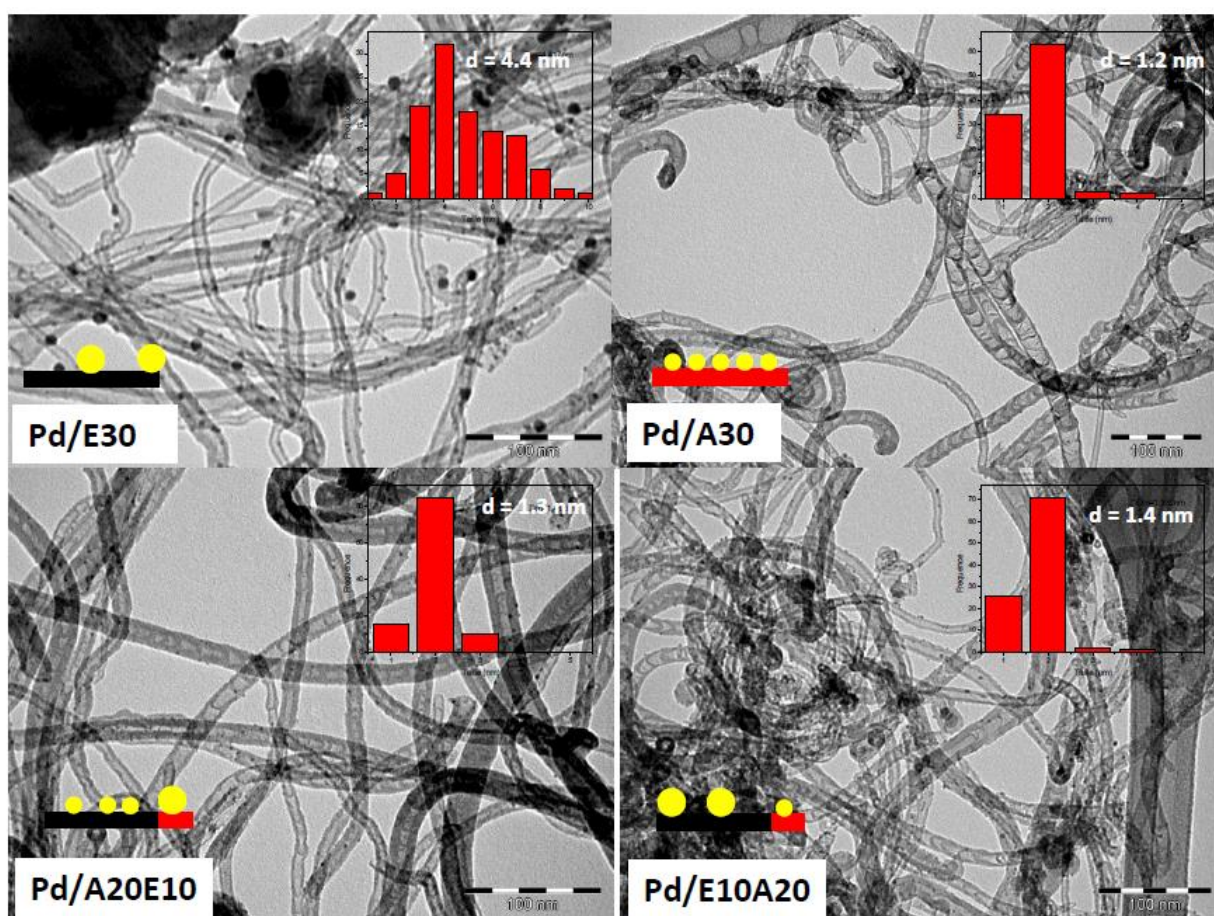
Le volume microporeux est de  $0,12\text{cc.g}^{-1}$  pour les deux échantillons (Tableau 2.8). Ainsi, il est suggéré que l'inclusion d'azote n'a pas d'influence significative sur la porosité du matériau.

#### 4. Préparation et caractérisation des catalyseurs

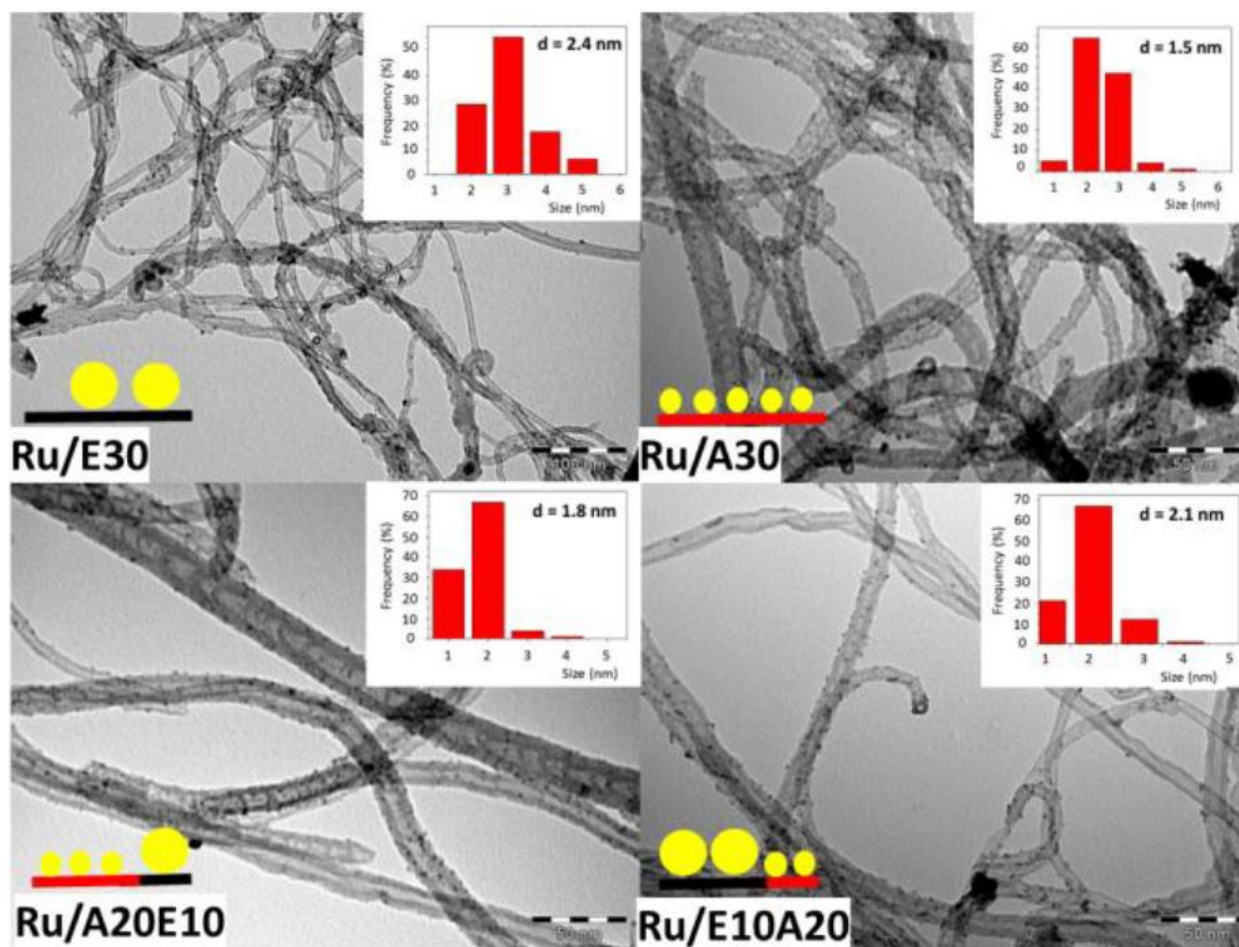
Afin d'incorporer 4% en poids de Ru ou de Pd dans les nanotubes de carbone, les quantités désirées de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y$  ont été ajoutés à une solution d'acétone (20 ml) contenant 0,5 g de nanotubes. Après agitation pendant une nuit à température ambiante, les catalyseurs ont été filtrés, lavés avec de l'acétone et séchés dans une étuve à  $120^\circ\text{C}$ . Les catalyseurs sont ensuite réduits à  $300^\circ\text{C}$  pendant 2 heures dans un four horizontal sous un écoulement  $\text{Ar-H}_2$  (20% en volume de  $\text{H}_2$ ).

Nous avons étudié l'utilisation potentielle des échantillons E30, A30, A20E10 et E10A20 comme support de catalyseurs pour le Ru et le Pd. En effet, les dispersions élevées des métaux ont été régulièrement atteintes dans l'échantillon dopé à l'azote [33-36]. Une série de catalyseurs de Pd et Ru ont été préparés par imprégnation humide à partir de  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3]$  et  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , respectivement.

Les images MET et les distributions de taille de particule sont présentées sur la Figure 2.18 et 2.19. Il est clair que la dispersion du métal augmente avec la teneur en azote dans les N-CNT. Pour les catalyseurs de Pd, la taille moyenne des particules de Pd dans 4.4 nm (Pd/E30) > 1.4 nm (Pd/E10A20) > 1.3 nm (Pd/A20E10) > 1.2 nm (Pd/A30). La même tendance a été observée pour les catalyseurs de Ru, dont la taille moyenne des particules était de 2.4 nm (Ru/E30) > 2.1 nm (Ru/E10A20) > 1.8 nm (Ru/A20E10) > 1.5 nm (Ru/A30). La différence de dispersion obtenue entre Ru/CNT par rapport à Pd/CNT peut être attribuée à la plus haute énergie de la liaison C-Ru (4,43 eV) par rapport à la liaison Pd-C (1,90 eV) [37].



**Figure 2.18 :** Des micrographies TEM et les distributions de tailles de particules des catalyseurs en Pd.



**Figure 2.19** : Des micrographies TEM et les distributions de tailles de particules des catalyseurs en Ru.

Le tableau 2.9 représente les caractérisations par DRX, analyse chimique et calcul des tailles des particules métalliques par microscopie électronique à transmission MET.

**Table 2.9** : Caractérisation des catalyseurs préparés.

| Echantillon | %Pd<br>ou<br>%Ru | Taille des particules -<br>TEM<br>(nm) | Taille des particules -<br>DRX<br>(nm) |
|-------------|------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| Pd/E30      | 3.23             | 4.4                                    | 5                                      |
| Pd/E10A20   | 2.92             | 2.8                                    | 3                                      |
| Pd/A20E10   | 3.30             | 2.3                                    | 3                                      |
| Pd/A30      | 4.10             | 1.9                                    | 3                                      |

|                  |      |     |   |
|------------------|------|-----|---|
| <b>Ru/E30</b>    | 6.36 | 2.4 | 4 |
| <b>Ru/E10A20</b> | 6.97 | 2.1 | 2 |
| <b>Ru/A20E10</b> | 7.04 | 1.8 | 2 |
| <b>Ru/A30</b>    | 6.42 | 1.5 | 1 |

---

## **5. Conclusion**

Selon les résultats obtenus, on peut conclure qu'il est possible de faire croître des nanotubes de carbone avec différents teneurs en azote par dopage, ce qui conduit à des matériaux amphiphiles comme le montre l'analyse des systèmes biphasiques. L'analyse DRX a montré la diminution de la distance  $d_{002}$  avec l'augmentation de la teneur en azote. Les analyses Raman et ATG ont montré la présence de carbone graphitique défectueux, particulièrement quand la teneur en azote était la plus élevée. Les mesures de surfaces spécifiques BET n'ont pas montré d'influence significative du dopage sur la surface spécifique pour les échantillons N-CNT, mais une diminution de cette surface pour les matériaux partiellement dopés. L'imprégnation des supports par des métaux nobles a été aussi étudiée et les quantités de métal supporté ont été déterminées.

## **6. References**

1. S. Ghosh, A.K. Sood, N. Kumar, Science 299, 1042-1044 (2003).
2. Q. Long, R.T. Yang, J. Am. Chem. Soc. 123 2058-2059(2001).
3. E. Lamouroux, P. Serp, Y. Kihn, P. Kalck; Applied Catalysis A: General 323, 162–173(2007)
4. R. Baughman, H. Zakhidov, A. A. DE Heer, Science, 297,787-792(2002).
5. P. Avouris, Chem. Phys. 281, 429-445(2002).
6. F.Kreupl, Microelectron Eng.,64,399-408(2002).
7. N. Keller, Angew. Chem., 141,1885-1888(2002).
8. D. Pan, Langmuir, 22,5872-5876(2006).
9. X. Wang, Journal of Power Sources, 158,154-159(2006).
10. S. V. Dommel, A. Romfro Izquirdo, R. Brydson, J. H K. Jong, P. Bitter; Carbon. 46 138-148(2008).

11. J. Huang, *Catalysis Today*, 530-537(2011).
12. C. Chenzhang, J. Wang, R. D. SU, F. Peng, *Chin. J. Catal.*, 31 948-954(2010).
13. D. Golberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, T. SATO, *Chemical Physics Letters*. 308,337-342(1999).
14. I. O. Maciel, *Nano Lett.*, 9,2267-2272(2009).
15. LI. J.Vergne, M. J. Mowles, E. D. Zhong, W-H, Hercule, D. M. Lukehart, *Carbon*., 43,2883-2893(2005).
16. E. N. Konyushenko, *Polymer*, 47,5715-5723(2006).
17. T. Ramanathan, F. T. Fisher, R. S. Ruoff, L.C. Brinson, *Chem. Mater.*, 17 ,1290-1295(2005).
18. M. Terrones, *Adv. Mater.*, 11,655-658(1999).
19. R. Sen, B. C. Satishkumar., A. Govindaraj, K. R. Harikumar, G. Raina, J.-P Zhang, A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, 287, 671-677 (1998).
20. J. Hu, P. Yang, C. M. Lieber, *Phys. Rev. B*, 57 3185-3188(1998).
21. Y. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, 372,853-859(2003).
22. M. Terrones,*Chem. Phys. Lett.*, 257,576-582(1996).
23. S.Y. Kim, *Chem. Phys. Lett.* 413,300- 305(2005).
24. A A. Koós,M D. Dowling,K. Jurkschat,A. Crossley,N. Grobert, *Carbon*, 47,30-37 (2009).
25. Florea I, Ersen O, Arenal R, Ihiawakrim D, Messaoudi C, Chizari K, Janowska I, Pham-Huu C. *J Am Chem Soc*, 134,9672-9680(2012).
26. J.H.Bitter, S.V. Dommele, K.P. Jong, *Catalysis Today*. 150,61-66(2010).
27. Van Der Lee, M. K.; Van Dillen, A. J.; Bitter JH, de Jong KP, *J. Am. Chem. Soc.*, 127,13573-13582(2005).
28. L. G. Bulusheva, A.V.Okotrub, A. G. Kudashov, I. P. Asanov, O. G. Abrosimov, *Eur. Phys. Journal D*, 34, 271(2005).
29. A. Geng,*Applied Surface Science*. 257, 9193-9198(2011).
30. M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, S. Yoshimura, *Carbon*, 35, 195(1997).

31. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Physics Reports*. 409, 47-99(2005).
32. L. G. Bulusheva, *Phys. Stat. Sol.* 245,1971-1974(2008).
33. A.D. Purceno, B.F. Machado, A.P. Teixeira, T.V. Medeiros, A. Benyounes, J. Beausoleil, H.C. Menezes, Z.L. Cardeal, R.M. Lago, P. Serp; *Nanoscale*, 7,294–300(2014).
34. B.P. Vinayan , S. Ramaprabhu , *Nanoscale*, 5, 5109-5118(2013).
35. Chen Y, Wang J, Liu H, Banis M N, Li R, Sun X, Sham T K, Ye S, Knights S. J *Phys Chem C*, 115, 3769-3776(2011).
36. Abate S, Freni M, Arrigo R, Schuster M E, Perathoner S, Centi G. *ChemCatChem*, 5, 1899-1905(2013).
37. Nakada K, Ishii A. *Solid State Commun*, 151, 13-16(2011).

## ***Partie II***

## ***Introduction***

La recherche de nouveaux matériaux pour la catalyse est une voie prometteuse pour l'innovation et la mise au point de procédés propres. Depuis longtemps, le charbon actif constitue un matériau clé dans plusieurs applications. Contrairement au charbon actif, un matériau à base de carbone, le graphène, n'a connu un début d'intérêt qu'en 2004, année où Andre Geim a montré qu'il était possible d'isoler un cristal bidimensionnel dont l'épaisseur est celle d'un atome ; autrement dit, le plus fin qui soit. Si le graphène est devenu un matériau phare dans le domaine des nanotechnologies et de la physique de la matière condensée, il a commencé à attirer l'attention des chercheurs en catalyse pour la production énergétique [1]. Par ailleurs, la production d'hydrogène sur des catalyseurs à base de graphène est une alternative prometteuse pour remplacer le platine en tant que catalyseur. L'intérêt porté à ces composés carbonés a permis de focaliser l'attention des chercheurs sur les nanotubes de carbone qui ne sont autres que des feuilles de graphène enroulées. De même, la facilité relative de les obtenir et, récemment, de les fonctionnaliser par de l'azote en font des candidats sérieux pour la catalyse. Il est à rappeler que dans la première partie de cette thèse, nous avons mis l'accent sur plusieurs des propriétés des nanotubes de carbone dont certaines sont souhaitées en catalyse. A titre d'exemple, les nanotubes préparés et fonctionnalisés sont caractérisés par de grandes surfaces spécifiques. Le dopage à l'azote se traduit par la présence d'au moins quatre types d'azote. Pour établir des corrélations entre ces types d'azote et des propriétés catalytiques, nous avons utilisés la conversion de l'isopropanol comme réaction test. Les nanotubes préparés et caractérisés sont étudiés aussi bien en tant que catalyseur que supports de phases actives.

La deuxième partie de ce manuscrit comporte :

- Un chapitre bibliographique dans lequel nous rappelons l'intérêt des nanotubes de carbone comme catalyseur et l'apport de la décomposition de l'isopropanol comme test de caractérisation de l'acido-basicité de surface.
- Le deuxième chapitre concerne l'activité catalytique des nanotubes de carbone dopés alternativement à l'azote dans la réaction de décomposition de l'isopropanol.
- Le troisième chapitre de cette partie concerne la décomposition de l'isopropanol sur des catalyseurs à base de Pd, Ru/CNT et N-CNT.
- Le dernier chapitre relate les résultats obtenus en testant les catalyseurs préparés dans l'oxydation des alcools.

## ***Reference***

1. Yongye Liang, Yanguang Li, Hailiang Wang, Jigang Zhou, Jian Wang, Tom Regier et Hongjie Dai, Nature Materials, 10, 780–786 (2011)

***Chapitre III :***  
***Introduction bibliographique***  
***Nanotubes de Carbone en Catalyse***

**Sommaire**

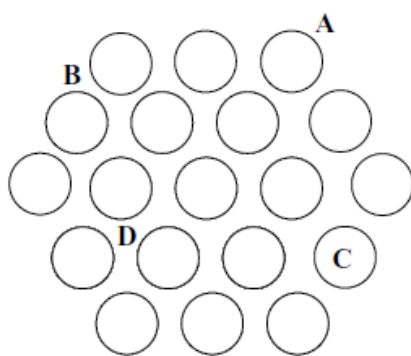
|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| 1. Introduction .....                                     | 103 |
| 1.1 Propriétés d'adsorption des nanotubes de carbone..... | 103 |
| 2. Les nanotubes en catalyse .....                        | 105 |
| 3. Décomposition de l'isopropanol .....                   | 110 |
| 4. Conclusion.....                                        | 112 |
| 5. Références .....                                       | 113 |

### 1. Introduction

Nous avons décrit dans la première partie de la thèse la synthèse et la caractérisation des nanotubes de carbone. Nous avons montré qu'il est possible de les fonctionnaliser par traitement chimique ou par des hétéroatomes dont l'azote est le plus étudié. Nous présentons dans cette partie la caractérisation des propriétés acido-basique et catalytiques des nanotubes de carbone dopés ou non en tant que catalyseurs ou supports de phases actives. Nous donnons dans ce chapitre un aperçu bibliographique sur les propriétés texturales qui pourraient être induites par les propriétés des nanotubes de carbone.

#### 1.1 Propriétés d'adsorption des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont théoriquement caractérisés par des propriétés électroniques et mécaniques remarquables. Il faut toutefois remarquer que ces propriétés ne sont presque jamais atteintes dans la réalité. Ceci est lié à la présence de défauts, tel que des cycles heptagonaux ou pentagonaux qui viennent se substituer aux hexagones, ou à la présence résiduelle de particules métalliques. Cependant, les défauts ou la présence d'impuretés font des nanotubes des matériaux prometteurs pour la catalyse. En effet, l'imperfection de la structure des CNTs est également un avantage car elle augmente leur réactivité de surface, c'est pour cette raison qu'ils font, depuis leur découverte, l'objet de multiples études comme adsorbants et support de phases actives [1]. Selon le type de CNTs, mono ou multi-parois, il se développe différents types de sites comme il est présenté sur la Figure 3.1. Les sites d'adsorption peuvent être distribués sur la surface externe ou à l'intérieur des tubes.



**Figure 3.1 :** Différents sites d'adsorption des SWCNT : (A) surface, (B) parois, (C) pores, (D) interstitiels.

En plus, différentes études portant sur l'adsorption d'azote sur les MWCNT et les SWCNT [1] ont mis en évidence la nature poreuse de ces matériaux. Les pores dans les MWCNT peuvent être principalement divisés en cavités intérieures de petite taille (3-6 nm) ou sous forme d'agrégat de taille plus grande (20-40 nm). Ils sont formés par l'interaction des MWCNT isolés. Ce type de pores est le plus intéressant pour l'adsorption [1]. Par ailleurs, l'adsorption d'azote montre clairement la nature microporeuse des SWCNT traité par l'acide, contrairement à la nature mésoporeuse des MWCNT. A noter que les surfaces spécifiques des SWCNT sont de l'ordre de 400 à 900 m<sup>2</sup>/g alors qu'elles sont de l'ordre de 400 m<sup>2</sup>/g pour les MWCNT.

Il convient de préciser que les nanotubes de carbone présentent une grande inertie chimique et une très bonne stabilité à haute température sous atmosphère inerte [2-4] par rapport à d'autres matériaux à base de carbone. Ils sont aussi caractérisés par un meilleur contrôle de porosités. Le Tableau 3.1 permet de comparer les propriétés texturales de différents matériaux à base de carbone [1]. Le potentiel des CNT en tant qu'adsorbant permet aussi de les utiliser dans le domaine du traitement des eaux usées. A ce propos, une excellente revue bibliographique concernant cette thématique a été publiée par Liu *et al.* [5]. Ces auteurs ont conclu leur revue bibliographique par l'importance de ces matériaux dans certains domaines spécifiques si l'on maîtrise la production à large échelle et à faible coût.

**Tableau 3.1:** Propriétés d'adsorption des CNT, CNF, charbon actif et graphite.

| Type de carbone | Porosité (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )   | Surface spécifique (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Résistance thermique en atmosphère d'air (°C) |
|-----------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| SWCNT           | Microporeux, V <sub>micro</sub> :<br>0.15-0.3 | 400-900                                              | ~800                                          |
| MWCNT           | Mesoporeux, V <sub>meso</sub> :<br>0.5-2      | 200-400                                              | ~650                                          |
| CNF             | Mesoporeux, V <sub>meso</sub> :<br>0.5-2      | 10-200                                               | ~600-900                                      |
| Charbon actif   | Microporeux                                   | 700-1200                                             | ~500-600                                      |
| HSAG            | Mesoporeux                                    | 60-300                                               | ~800                                          |

La possibilité d'améliorer qualitativement et quantitativement le potentiel d'adsorption des nanotubes de carbone est rendu possible par une fonctionnalisation ou un dopage. La fonctionnalisation consiste à greffer sur la surface des CNT des groupements appropriés. Elle est facilitée par la bonne résistance des CNT aux milieux agressifs [6]. En revanche, le dopage est réalisé par intercalation des atomes ou molécules entre les nanotubes mono-paroi d'un faisceau (intercalation intertubulaire) ainsi qu'entre les différentes parois d'un nanotube multi-parois (intercalation interplanare), 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 [4]. Il est à noter que le dopage s'effectue directement lors de la synthèse en ajoutant une source d'hétéroatome (Cf. Chapitre II). Il est bien évident que la maîtrise des mécanismes est loin d'être accomplie, il en résulte à notre avis une maîtrise incomplète de la quantité d'azote.

#### **2. Les nanotubes en catalyse**

Il est important d'insister sur le rapport étroit entre les phénomènes d'adsorption et la catalyse. Ainsi, on peut concevoir des catalyseurs en enrichissant par fonctionnalisation ou dopage des CNT. Sachant que le dopage fait apparaître différents groupements, le contrôle plus aisé de la texture demeure très difficile car la maîtrise de la sélectivité au niveau des groupements azotés reste à parfaire.

Les nanotubes de carbone attirent de plus en plus d'intérêt en raison de leurs caractéristiques spécifiques qui sont principalement: (i) la résistance aux milieux acide/base, (ii) la possibilité de contrôler, dans certaines limites, la porosité et la chimie de surface et (iii) la récupération facile des métaux par une combustion du support avec un faible impact sur l'environnement [1].

Comme les supports habituellement utilisés en catalyse, les nanotubes de carbone ont été utilisés en tant que supports de phases actives dans différentes réactions. Les catalyseurs ont été préparés par des méthodes classiques telles que l'imprégnation, le greffage ou le confinement [4,7]. Ainsi, des catalyseurs à base de carbone, y compris les nanotubes, ont été utilisés pour catalyser la réaction de Fischer-Tropsch [8]. O'Byrne *et al.* ont utilisé des catalyseurs à base de Fe/CNT pour la transformation du CO<sub>2</sub> et CO en hydrocarbures de longue chaîne. Ils ont montré que les catalyseurs préparés présentent un bon comportement par rapport aux catalyseurs classiques [9].

Trépanier *et al.* [10] ont rapporté les propriétés catalytiques intéressantes de catalyseurs à base de cobalt supporté sur les CNT (Co/CNT) préparés par différentes méthodes. Les résultats obtenus montrent que la plupart des particules de petits diamètres (2- 6 nm) sont situées à l'intérieur des CNT. 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/CNT étaient plus élevés que ceux obtenus pour les catalyseurs à base de cobalt supportés sur d'autres supports. L'utilisation des CNT a également entraîné une légère diminution de la distribution des produits de la synthèse Fischer-Tropsch et conduit à la réduction des poids moléculaires des hydrocarbures [4,10].

Pan *et al.* [11], ayant étudié des nanoparticules d'un mélange de Rh, Mn, Li et Fe avec une proportion en poids de 1:1:0.075:0.05, ont nettement amélioré la sélectivité pour l'éthanol (>76%) à 330°C et diminué la sélectivité en CH<sub>4</sub> à environ 15%.

Les nanotubes de carbone sont également sollicités comme supports ou catalyseurs dans les réactions en phase liquide. Ceci pour leur grande stabilité et leur résistance à l'agressivité du milieu. Ainsi, il a été montré que la sélectivité de la réaction d'hydrogénation de la liaison C=C est nettement améliorée en présence du Pd supporté sur des nanotubes ou nanofibres (80%) par rapport à environ 50% sur un catalyseur de Pd supporté sur charbon actif [12,13].

Comme la plupart des matériaux carbonés, en plus de leur utilisation comme supports, les CNT ont été aussi utilisés comme catalyseur pour certaines réactions spécifiques, comme la déshydrogénation oxydante de l'éthylbenzène en styrène, du propane en propène, l'oxydation sélective de l'hydruire de soufre H<sub>2</sub>S, l'estérification et l'hydroxylation [4]. Des résultats particulièrement remarquables concernant l'oxydation aérobie du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) en acide 2,5-furanedicarboxylique (FDCA) ont été observés. Cette réaction s'effectue généralement en présence d'une base. L'utilisation d'un catalyseur à base de Pt/CNT a permis de réaliser la réaction en milieu aqueux et en l'absence de tout additif. Les remarquables résultats obtenus sont dus essentiellement à la fonctionnalisation des CNT, ce qui augmente le pouvoir adsorbant du catalyseur et améliore le transfert d'hydrogène [14].

Par ailleurs, les CNT ont montré une bonne activité pour l'oxydation aérobie du cyclohexane [15]. Les performances catalytiques des CNT multi-parois permettent une activité de 2 à 10 fois plus élevée que celle des catalyseurs habituellement utilisés. [4, 15,16]. En effet, une conversion de 34,3% a été obtenue sur les CNT, par rapport aux catalyseurs Au/ZSM-5 (15,0%) et Fe/AlPO<sub>4</sub> (3,9%) [4].

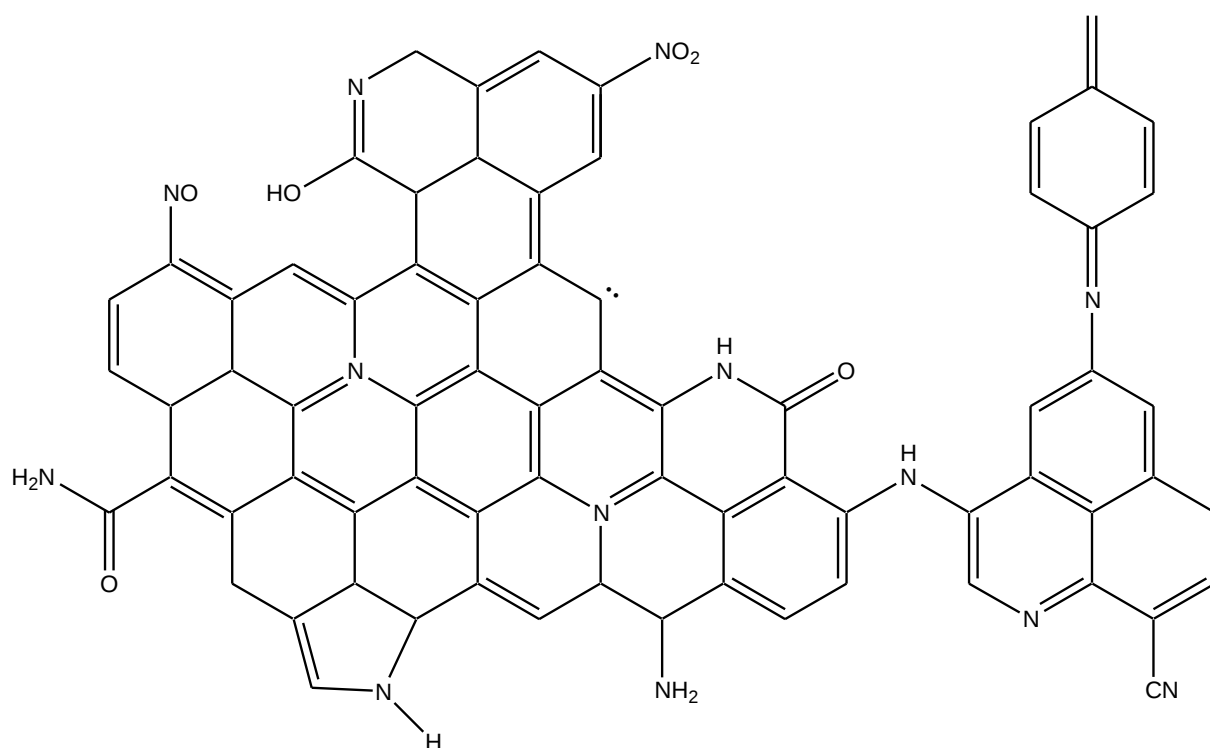
Les réactions d'hydrogénation ont été étudiées et ceci en rapport avec la bonne tenue thermique des CNT en tant que supports. Ainsi, on a étudié des réactions d'hydrogénation asymétriques utilisant des nanoparticules de Pt supportées à l'intérieur des canaux des MWCNT. L'activité et l'énantiosélectivité des nanocatalyseurs au Pt confiné à l'intérieur des nanocanaux des CNT sont énormément améliorées pour l'hydrogénation asymétrique d' $\alpha$ -cétoesters en utilisant la cinchonidine comme inducteur de chiralité [4]. Des particules de Pd de tailles de 4-6 nm supportées à l'intérieur des MWCNT ayant des diamètres intérieurs de l'ordre de 40 nm ont 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 25 h par rapport à 27 h pour un catalyseur à base de Pd/charbon actif 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, l'absence de micropores et de groupes oxygénés de surface sur le support de CNT ont été proposées pour être responsables de ces résultats [4].

En plus des métaux précieux, d'autres métaux ont été examinés. Des particules de Cu supportées sur des CNT ont été testées comme catalyseurs pour l'hydrogénation de l'acétate de méthyle (MeOAc) [4,17]. Ainsi, le catalyseur à base de Cu confiné à l'intérieur des CNT a montré des performances catalytiques plus élevées que celles du catalyseur à base de nanoparticules de Cu supportées sur l'extérieur des CNT. Cette façon de faire ouvre une remarquable voie au développement de catalyseurs plus résistants à la lixiviation par exemple. En effet, dans certaines applications de catalyse hétérogène en phase liquide, l'agressivité du milieu réactionnel est la cause essentielle qui empêche le développement de procédés industriels. Le confinement de nanoparticules à base d'oxydes actifs est susceptible de résoudre ce type de problèmes [4], en tenant compte de ces caractéristiques, les nanotubes de carbone ont été utilisés dans le traitement des eaux usées. C'est un domaine où la catalyse peut jouer un rôle majeur comme moyen efficace d'élimination des polluants [5]. Il convient de rappeler que les CNT pourraient être facilement fonctionnalisés par des groupements carbonyle et/ou hydroxyle et ces groupements pourraient en outre modifier le comportement de ces matériaux pour améliorer leur affinité d'adsorption envers certains produits chimiques spécifiques, conduisant à une "dégradation sélective" comme la dégradation des polluants. La structure poreuse uniforme des CNT réduit les limitations par transfert de masse des réactifs de la solution aux sites actifs du catalyseur. Associée à cette propriété, la bonne tenue

thermique et la résistance aux milieux acides et basiques permettent leur utilisation dans des conditions sévères comme catalyseurs de dépollution en phase liquide [5].

La photocatalyse a été depuis toujours un des moyens les plus prometteurs dans la dégradation des polluants organiques. Le photocatalyseur traditionnellement reconnu comme le meilleur est l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , mais, il souffre d'une grande largeur de bande et ne peut être excité que par la lumière ultraviolette. L'ajout de CNT à  $\text{TiO}_2$  modifie le spectre d'absorption qui s'étend au visible [5,18].

Le dopage des nanotubes de carbone par l'azote (notés N-CNT) a permis d'envisager la préparation de nouveaux matériaux caractérisés essentiellement par leur richesse en sites actifs qui peuvent avoir une influence remarquable sur leur activité superficielle. La Figure 3.2 illustre les différents sites azotés qui pourraient se développer sur les CNT dopés à l'azote (N-CNT). Les N-CNT sont plus actifs pour l'adsorption de gaz tandis que la chimisorption sur les nanotubes de carbone simples est limitée à des molécules qui peuvent présenter des liaisons avec les atomes de carbone. Par exemple, les N-CNT peuvent être utilisés comme capteurs de gaz pour le CO et l'eau tandis que les CNT purs ne sont pas sensibles à ces molécules [19-21].



**Figure 3.2 :** Les types de fonctions d'azote sur des matériaux de carbone: (a) un groupe de type pyrrole, (b) nitrile, (c) une amine secondaire, (d) un nitro, (e) un groupe nitroso, (f)

amine tertiaire, (g) amino, (h) un groupe de type pyridine, (i) une imine, (j) un amide (k) lactame, (l) pyridone, et (m) amine quaternaire.

Il est évident que le dopage augmente bien le potentiel de ces matériaux autant dans le domaine de l'adsorption que de la catalyse. On peut envisager différents sites de caractères acido-basique ou rédox, des sites d'échange, etc... Malheureusement, la maîtrise de l'orientation vers la formation privilégiée d'un des types de sites n'est pas à ce jour réalisée.

Jiang *et al.* ont montré que la présence de dopants permet de synthétiser des matériaux capables de fixer des protéines [20]. La présence d'atomes d'azote sur la surface des CNT peut également augmenter de manière significative la dispersion des métaux sur le matériau par rapport aux nanotubes de carbone purs. La dispersion du métal à la surface ou sur l'extrémité des N-CNT peut être attribuée à la modification électronique entre la surface du support dopé et le précurseur métallique ou le métal. Ces propriétés permettent d'obtenir des catalyseurs hétérogènes stables pour plusieurs réactions [21-26].

Par ailleurs, quel que soit les progrès réalisés dans la compréhension des mécanismes de synthèse et du mode d'action des CNT dopés ou non, leur application comme catalyseurs représente un tout nouveau champ d'investigation. Ainsi, les nanotubes de carbone dopés ont été utilisés comme catalyseurs pour la réaction de condensation de Knoevenagel [26]. Il a été montré que l'activité catalytique dépend de la quantité d'azote pyridinique incorporé dans la structure des N-CNT. Bien que la méthodologie utilisée ne soit pas très fiable, ce résultat a incité les chercheurs à se pencher sur le problème de sélectivité pour contrôler la nature des groupements à privilégier (Fig.2). Gong *et al.* ont également signalé que les nanotubes de carbone contenant de l'azote peuvent agir comme électrocatalyseur sans métal pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) dans les piles à combustible alcalines, avec une bonne activité électrocatalytique et une stabilité de fonctionnement à long terme [27]. Dans une autre étude, l'activité électrochimique des CNT dopés à l'azote a été explorée et comparée à des CNT commerciaux non-dopés et imprégnés avec du Pt [28]. Ces catalyseurs azotés présentent une performance comparable à celle du catalyseur à base de Pt dans la réaction ORR. Le remplacement du catalyseur métallique par des CNT dopés sans métal contribue à réduire le coût de ces catalyseurs. Ikeda *et al.* ont décrit la réaction de réduction de l'oxygène sur les N-CNT dans un travail théorique [29]. Ils montraient que les atomes de carbone adjacents aux atomes d'azote de l'extrémité des N-CNT sont de meilleurs sites d'adsorption de l'oxygène. Une réduction complète de  $O_2$  est attendue pour ces sites.

#### 3. Décomposition de l'isopropanol

La décomposition des alcools par déshydrogénation ou déshydratation est un processus très intéressant. Il est couramment utilisé pour l'étude du caractère acido-basique des catalyseurs. Plusieurs publications ont été consacrées à la recherche de corrélations entre les techniques habituellement utilisées pour caractériser les propriétés acido-basiques de catalyseurs (adsorption des bases ou des acides, DPT...) et la décomposition des alcools, y compris l'alcool isopropylique (IPA) [30-32]. En général, la décomposition des alcools conduit aux oléfines et aux éthers correspondant, par déshydratation, et aux cétones via la réaction de déshydrogénation. Il est bien établi que la déshydratation s'effectue sur des sites acides et la déshydrogénation a lieu sur des sites basiques [33-36].

Les sites acides sont toutes les configurations superficielles présentant un déficit électronique, soit :

- Ion métallique avec une sphère de coordination incomplète.
- Groupements hydroxyles.
- Cations étranger dans un réseau dont les ions n'ont pas la même valence.
- Modifications superficielles obtenues par introduction de ligands ayant une électronégativité différente de celle du réseau.

Les sites basiques sont essentiellement les ions chargés négativement ou possédant un doublet d'électrons :  $O_2^-$ ,  $OH^-$ , les espèces  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $OOH^-$ ... [37-39].

Trois mécanismes sont admis pour la déshydratation des alcools en oléfines:

- Le mécanisme E1, la coupure de la liaison C-OH, c'est un mécanisme en deux étapes dont l'étape déterminante est la formation d'un carbocation.
- Le mécanisme E2, la réaction concertée se fait en une seule étape sans intermédiaire.
- Le mécanisme E1cB : la rupture C-H se fait sur le proton le plus acide. C'est un processus en deux étapes avec la formation d'un intermédiaire, le carbocation.

Il convient de préciser que les chemins réactionnels ne sont pas souvent bien départagés et des situations intermédiaires surtout en ce qui concerne les mécanismes E1 et E2 sont envisageables [39, 40].

En présence d'un catalyseur solide, on retrouve les mêmes tendances. E1 est généralement admis en présence de catalyseurs très acides tels que les aluminosilicates. Si le site actif est un site de Bronsted, l'ion carbonium se forme à partir de l'ion oxonium [39].

Le mécanisme E2, concerté, ne donne pas lieu à la formation d'intermédiaire ionique. En effet, il a été considéré que l'alcool s'adsorbe en formant deux liaisons hydrogène qui induisent une polarisation de la liaison C-O, polarisation dont l'intensité dépend de la nature des substituants. L'orientation vers le mécanisme E1 ou E2 dépend de la nature du solide, de la nature de l'alcool et de la température de réaction. Le mécanisme E1cB intervient en présence des solides très basiques et nécessite la présence d'une paire acide base [39,40].

Pour départager ces différents mécanismes, on a souvent recours à l'analyse de la distribution des produits de réaction, le marquage isotopique ou l'empoisonnement sélectif des sites.

La formation d'éther apparaît souvent sur des catalyseurs acides. Il s'agirait d'un mécanisme concerté entre une molécule d'alcool adsorbée et une molécule d'alcool gazeux. L'explication admise est que les facteurs déterminants sont la géométrie du site d'adsorption et l'absence d'encombrement stérique de l'alcool.

La réaction de déshydrogénation a lieu selon deux mécanismes. Le premier fait intervenir un intermédiaire alkoxyde formé par adsorption dissociative de l'alcool [39]. Cet intermédiaire ressemble à celui avancé dans le cas du mécanisme E1cB. L'étape déterminante serait ensuite l'abstraction de l'hydrogène en  $\alpha$ . Le second mécanisme procède par la formation d'un intermédiaire énolate obtenu par l'abstraction de l'hydrogène en  $\beta$  [39].

Un autre mécanisme de remplacement de déshydrogénation est un processus oxydatif dans lequel les centres d'oxydo-réduction et l'oxygène moléculaire sont nécessaires. La présence de sites redox peut également promouvoir la déshydrogénation de l'IPA en présence d'oxydants [41].

Il est convenu, comme nous venons de le présenter, que la conversion de l'IPA est un bon test pour caractériser l'acido-basicité de surface. Cependant, l'oxydation des alcools en général sur divers types de catalyseurs par déshydrogénation oxydante ou non est un procédé intéressant, en raison de son application pour produire des composés carbonylés tels que le formaldéhyde ou l'acétone. Il est important de développer des processus peu dépendant des matières fossiles comme le pétrole d'une part et ne donnant pas de produits nocifs pour l'environnement.

A titre d'exemple, industriellement, l'acétone peut être produite par oxydation du cumène en hydroperoxyde. On estime qu'à l'heure actuelle, presque 85% de la capacité mondiale en acétone est basée sur l'hydroperoxyde de cumène pour la co-production d'acétone et de phénol. Environ 0,62 tonne d'acétone est produit par tonne de phénol obtenu. La production d'acétone à partir seulement du cumène exigerait un rééquilibrage du marché avec le phénol. Par conséquent, il existe un besoin de voies alternatives pour la production d'acétone autre que le procédé au cumène.

La déshydrogénation de l'IPA peut constituer un procédé potentiel pour la fabrication d'acétone. Ainsi, de nombreuses investigations sont consacrées à la production Industrielle de l'acétone à partir de l'IPA. Des conversions de l'ordre de 85 à 92% sont atteintes sous 2 bar à 350°C.

Par ailleurs, l'industrie des semi-conducteurs est d'un intérêt économique majeur. Mais elle conduit à d'importantes quantités de polluants dont l'IPA [42]. La destruction de ces polluants nécessite l'emploi de catalyseurs efficaces. La recherche de ce type de catalyseur fait appel à la conversion de l'IPA comme réaction test pour caractériser les solides. L'alcool y joue aussi le rôle de composé modèle de la matière organique volatile [42].

Plusieurs études sur l'interaction de catalyseurs métalliques ou bimétalliques avec l'IPA ont été publiées [39]. Dans la plupart de ces travaux, l'interaction IPA-métal se déroule via la formation d'isopropoxyde comme intermédiaire, les espèces isopropoxides conduisent à la formation d'acétone [42].

#### **4. Conclusion**

Dans cette introduction bibliographique, nous avons mis l'accent sur :

- Le potentiel que possèdent les CNTs à être utilisés comme matériaux pour la catalyse en insistant sur leur apport dans la production énergétique (réduction d'oxygène).
- L'importance de la décomposition des alcools en général et la conversion de l'isopropanol en tant que réaction test pour caractériser les propriétés acido-basiques des catalyseurs. Il a été établi que la déshydratation a lieu sur des sites acides alors que la déshydrogénation fait appel à un site basique. Cependant, des divergences dues à la nature des sites, les propriétés structurales des solides..., existent encore.
- La conversion de l'isopropanol peut constituer un procédé d'avenir pour la production d'acétone si l'on décide d'abandonner la voie cumène pour des raisons environnementales.

- La conversion de l'isopropanol est un bon modèle pour tester des catalyseurs d'oxydation de la matière organique volatile.
- Nous avons signalé l'intérêt de la fonctionnalisation des matériaux à base de carbone et le rôle que peut jouer la conversion de l'isopropanol comme moyen rapide et facile à mettre en œuvre pour caractériser ce type catalyseurs.

### 5. Références

1. P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Applied Catalysis A: General* 253,337–358(2003).
2. L. Chunhua, Y. Kefu, R. Dianbo, L. Ji, X. Cailu, W. Dehai, *Science in China Series E:Technological Sciences* Vol 46, N° 3 (2003) cité in ref 4.
3. S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V. Hadjiev, W. Holmes, B. Files, L. Yowell, *Carbon* 42,1783-1791(2004).
4. T. T. Nguyen, *Utilisation de nanotubes de carbone pour la préparation de catalyseurs confinés*, Doctorat de l'Université de Toulouse, 2013.
5. X. Liu, M. Wang, S. Zhang, B. Pan, *Journal of Environmental Sciences* , 25(7), 1263–1280(2013).
6. M.Oubenali, *Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur catalytique(CCVD) de nanostructures de carbone et leurs applications en catalyse et pour des matériaux composites*, Doctorat en cotutelle de l'Université de Toulouse et de Rabat, 2011.
7. J. Tessonier, L. Pesant, G. Ehret, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A: Gen.* 288,203-210(2005).
8. D.R. Minett, J.P. O'Byrne, M.D. Jones, V.P. Ting, T.J. Mays, D. Mattia, *Carbon* 51,327-334(2013).
9. J.P. O'Byrne, , R.E. Owen, D.R. Minett, S.I. Pascu, P.K. Plucinski, M.D. Jones, D. Mattia, *Catalysis Science & Technology* 3,1202-2017(2013).
10. M. Trépanier, A. Tavasoli, A.K Dalai, N.Abatzoglou, *Fuel Process. Technol.* 90 367-374(2009).
11. X. Pan, Z. Fan, W. Chen, Y. Ding, H. Luo, X. Bao, *Nat. Mater.* 6,507-511(2007).
12. C. Pham-Huu, N. Keller, G. Ehret, L. Charbonni`ere, R. Ziessel, M.J. Ledoux, J. *Mol. Catal. A: Chem.* 170,155(2001).

13. C. Pham-Huu, N. Keller, L. Charbonnière, R. Ziessel, M.J. Ledoux, *Chem. Commun.* 19,1871(2000).
14. C. Zhou, W. Deng, X. Wan, Q. Zhang, Y. Yang, and Ye Wang, *ChemCatChem* 7,2853 – 2863(2015).
15. H. Yu, F. Peng, J. Tan, X. Hu, H. Wang, J. Yang, W. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50,3978-3982(2011).
16. R. Zhao, D. Ji, G.M. Lv, G. Qian, L. Yan, X.L. Wang, J.S. Suo, *Chem. Commun.* 904-905(2004).
17. M. Dugal, G. Sankar, R. Raja, J.M. Thomas, *Angew. Chem.* 112,2399-2402(2000).
18. D. Wang, G. Yang, Q. Ma, M. Wu, Y. Tan, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *ACS Catal.* 2, 1958-1966(2012).
19. Y. Cong, X.K. Li, Y. Qin, Y. Z.J. Dong, G.M. Yuan, Z.W. Cui, *Applied Catalysis B: Environmental*, 107(1-2),128–134(2011).
20. K. Jiang, L.S. Schadler, R.W. Siegel, X. Zhang, H. Zhang, M. Terrones, *Journal of Materials Chemistry* 14,37-39(2004).
21. J.P. Tessonnier, L. Pesant, G. Ehret, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Applied Catalysis A: General* 288 203-210(2005).
22. H. Vu, F. Gonçalves, R. Philippe, E. Lamouroux, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, P. Kalck, P. Serp, *Journal of Catalysis* 240,18-22(2006).
23. H. Ma, L. Wang, L. Chen, C. Dong, W. Yu, T. Huang, Y. Qian, *Catalysis Communications* 8,452-456(2007).
24. M.M. Bailey, J. M. Heddlestone, J. Davis, L. Jessica, *Nano Research*, 7, 3,390-398,(2014)
25. G. Xianmo, W. Qi, X. Xu, Z. Sun, L. Zhang, W. Liu, X. Pan, D. Su, *Nanoscale*, 6,6609-6616(2014).
26. S. V. Dommele, P. Krijn, H. Bitter, *Chem. Commun.*, 4859–4861(2006)
27. K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science* 323,760-764(2009).
28. Y. Tang, B.L. Allen, D.R. Kauffman, A. Star, *Journal of the American Chemical Society* 131,13200-13201(2009).

29. T. Ikeda, M. Boero, S.-F.Huang, K. Terakura, M. Oshima, J.i. Ozaki, *The Journal of Physical Chemistry C* 112,14706-14709(2008).
30. J.Z. Luo, L.Z. Gao, Y.L. Leung, C.T. Au, *Catalysis Letters* 66 ,91-97(2000).
31. A. Gervasini, A. Auroux, *Journal of Catalysis*, 131,190-198(1991).
32. X. Chen, G. Clet, K. Thomas , M. Houalla, *Journal of Catalysis*, 273,236–244(2010).
33. A. S. Araujo, M. J. B. Souza, V. J. Fernandes Jr., J. C. Diniz, *Reac. Kinet.and Catal. Lett.*, 66,141-146(1999).
34. G. C. Bond, S. J. F., P. Jubb, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *Journal of Catalysis*, 293,158–164(2012).
35. V. Calsavara, N. R. C. F. Machado, J. L. Bernardi Jr and E. F. Sousa-Aguiar, *Braz. J. Chem.Eng.* 17,1, 91-98(2000).
36. Y. Fakuda, H. Hattori, K.Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51,3150(1987).
37. D. Kulkarni, I. Wachs, *Applied Catal A: General*, 237,121-137(2002).
38. F. Figueras, D. Tichit, M. Bennani Naciri, R. Ruiz, F.E. Herkes, *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, New York, (1998) 37.
39. A. Ouqour, *Conversion de l’isopropanol. Réaction test d’acido-basicité. Application aux catalyseurs oxydes*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, 1991.
40. M. Armendia, A. Borau,V. Jimenez, C. Marinas, J.M. Porras, A. Urbano,*Journal of Catalysis*161,829(1996).
41. C. Lahousse, J. Bachelier, J. Lavalley, C. Lauron-Pernot, H.A. Govic, *J. Mol. Catal.* 87,329(1994).
42. J. Leclercq, *Dépollution de l'air intérieur par catalyse économe en énergie sur catalyseurs en film mince chauffés par leur support métallique*, thèse Université Claude Bernard, Lyon 1, 2006.

***Chapitre IV :***  
***Isopropanol decomposition on***  
***nitrogedopedcarbon nanotubes***

**Sommaire**

|                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------|-----|
| Abstract .....                                                  | 118 |
| 1. Introduction .....                                           | 118 |
| 2. Materials and methods .....                                  | 119 |
| 2.1 Catalyst preparation .....                                  | 119 |
| 2.2 Characterization.....                                       | 119 |
| 2.3 Catalytic test .....                                        | 120 |
| 3. Results and discussion.....                                  | 120 |
| 3.1. Material characterization .....                            | 120 |
| 3.2 Decomposition of isopropyl alcohol on CNTs and N-CNTs ..... | 123 |
| 4. Conclusion .....                                             | 131 |
| 5. References .....                                             | 131 |

**Abstract**

Three types of purified nitrogen doped CNTs were tested for isopropyl alcohol conversion under nitrogen or air atmosphere, and compared to undoped CNTs. The N-doped CNTs differ from their nitrogen content and from the presence or not of undoped section in their structure. The reaction lead to the formation of acetone as the sole product on catalysts presenting no nitrogen or low nitrogen content ( $< 2.8\%$  w/w), pointing to the presence of basic sites. At higher nitrogen content, N-doped catalysts lead to the formation of acetone and propene, highlighting the presence of both basic and acidic sites on such material. XPS characterization allow us to propose that the basic sites consist in pyridinic surface groups and the acidic sites in sulfonic surface groups formed during the purification of these material with sulfuric acid.

**1. Introduction**

Carbon based materials continue to raise the attention of researchers worldwide due to their outstanding properties [1]. The carbon nanotubes (CNTs) are the most studied carbon based material in the latter twenty years and multiple reviews were published [2]. Both theoretical and experimental studies seem to indicate that these nanomaterials hold several great promises for numerous potential applications, including catalysis [3], compared to those usually obtained on the traditional material. Functionalization of CNTs by heteroatom doping could be further used as a method to synthesize new solids for various applications [4]. For example, electronic modification induced by the foreign element doping, increases their sensitivity towards different gaseous molecules compared to the pristine CNTs [5]. The most studied solids are the nitrogen doping CNTs, since the introduction of nitrogen leads to the formation of different kind of nitrogen functional groups with specific properties [6]. Indeed, the influence of nitrogen has been the focus of many recent studies regarding the increase in oxygen reduction reaction (ORR) activity [7]. This increased activity is mostly correlated to the pyridinic-type nitrogen functionality [8, 9]. It was found that the existence of pyridinic functionalities in the N-doped materials may be one of the reasons for facilitating reductive  $O_2$  adsorption. Other researchers reported the influence of nitrogen concentration in the N-doped CNTs on the electronic, structural, and electrochemical properties. Thus, Wiggins-Camacho and Stevenson reported the increase in bulk electrical conductivity, work function, and the density of states at the Fermi level with the increased nitrogen doping in CNTs [10]. This may stem from the existence of an electron-rich nitrogen site, for example, pyridinic nitrogen, which possesses a lone pair of electrons in addition to an electron donated to the conjugated  $\pi$ -bond system (mixed  $\sigma$ - $\pi$  valence states) [9].

On the other hand, nitrogen doping of nanostructured carbon is shown to be a promising strategy to obtain new catalysts with desirable performance and without catalytic metals on it [11]. In a previous publication, we showed the influence of nitrogen doped CNT support on the conversion of isopropanol on ruthenium and palladium catalysts [12]. Nitrogen-doped CNT supported catalysts show enhanced catalytic activity and acetone selectivity due to the presence of basic sites on the support. Many issues still need further investigation in order to obtain catalysts with targeted activity and durability; for example, the exact nature of the enhanced catalytic activity with N-doping, the interaction between the catalytic metals and different type of nitrogen atoms, and the nature of the catalytic sites in non-metal catalysts.

This work is devoted to the preparation, characterization and comparison of three samples of nitrogen-doped CNTs with a non doped sample. The first one, consists of completely nitrogen-doped CNTs. The second and the third ones consist in hybrid CNTs containing on the same tube a nitrogen-doped section and a section that is not [13]. These samples differ by their preparation method. The catalytic activity of these materials was evaluated using isopropyl alcohol (IPA) conversion as the probe reaction.

## **2. Materials and methods**

### **2.1 Catalyst preparation**

Undoped and nitrogen-doped CNTs were synthesized by a catalytic CVD process in a fluidized bed reactor using ethylene as carbon source and acetonitrile as carbon/nitrogen source [14]. A Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was pre-reduced in hydrogen during 30 min at 650°C. A typical experiment to produce hybrid CNTs was carried out initially with ethylene (600 mL.min<sup>-1</sup>) to produce pure CNTs. After this first reaction stage, the gas inlet was switched to acetonitrile/N<sub>2</sub> in order to continue the nanotube growth doped with nitrogen. Four material samples were produced: (i) using C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> only during 30 min (E30); (ii) using CH<sub>3</sub>CN only during 30 min (A30); (iii) using C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> for 10 min, followed by CH<sub>3</sub>CN for 20 min (E10A20); and (iv) CH<sub>3</sub>CN for 20 min, followed by C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> for 10 min (A20E10). The CNTs were purified by aqueous solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50 vol.%) under reflux for 3 h to facilitate the total dissolution of alumina and elimination of exposed iron-molybdenum particles present in the nanotubes.

### **2.2 Characterization**

The synthesized materials were characterized using transmission electronic microscopy (TEM-FEI Tecnai-G2-20-FEI 2006, at 200 kV), CHN Perkin-Elmer elemental analyzer, Raman spectroscopy (SENTERRA at 633 nm), and TG/DTA Shimadzu, under air (10°C

min<sup>-1</sup> to 900°C). The textural characterization, BET surface areas, of the materials was based on the N<sub>2</sub> adsorption isotherms determined at -196°C with a Quantachrome Autosorb apparatus. EELS measurements for the K-edge absorption for C and N were used to estimate the stoichiometry of the doped and non doped nanotubes. EELS experiments have been performed with a Philips CM200 microscope. The samples were also analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a VG Escalab MKII spectrophotometer, which operated with a non monochromatized Mg K source (1253.6 eV).

### 2.3 Catalytic test

Conversion of isopropyl alcohol was used as probe reaction test. It was performed at atmospheric pressures, in a silica fixed bed microreactor placed inside a vertical furnace. Prior to the tests, the catalyst (0.1 g) was treated between 200 and 400°C under nitrogen at 60 mL.min<sup>-1</sup> for 2h, then cooled to the reaction temperature. IPA at a partial pressure of 1.2 kPa was supplied to the reactor by a saturator fed with N<sub>2</sub> or air at a total flow rate of 60 mL.min<sup>-1</sup>. Reaction products were analyzed on-line using: i) a ATI Unicam 610 chromatograph equipped with a flame ionization detector and a 4 m column packed with Chromosorb PAW coated with 15% of carbowax 1500 for 2-propanol, acetone, propene and ether separation, and ii) a Shimadzu GC-8A equipped with a silica gel column and TCD detector for CO<sub>x</sub> analyses. The reaction features were defined as follows:

$$Conversion = \frac{IPA_{in} - IPA_{out}}{IPA_{in}} \times 100$$

$$Product Yield = \frac{Fraction\ of\ IPA\ converted\ to\ product}{IPA_{in}} \times 100$$

$$Product Selectivity = \frac{Product Yield}{Conversion} \times 100$$

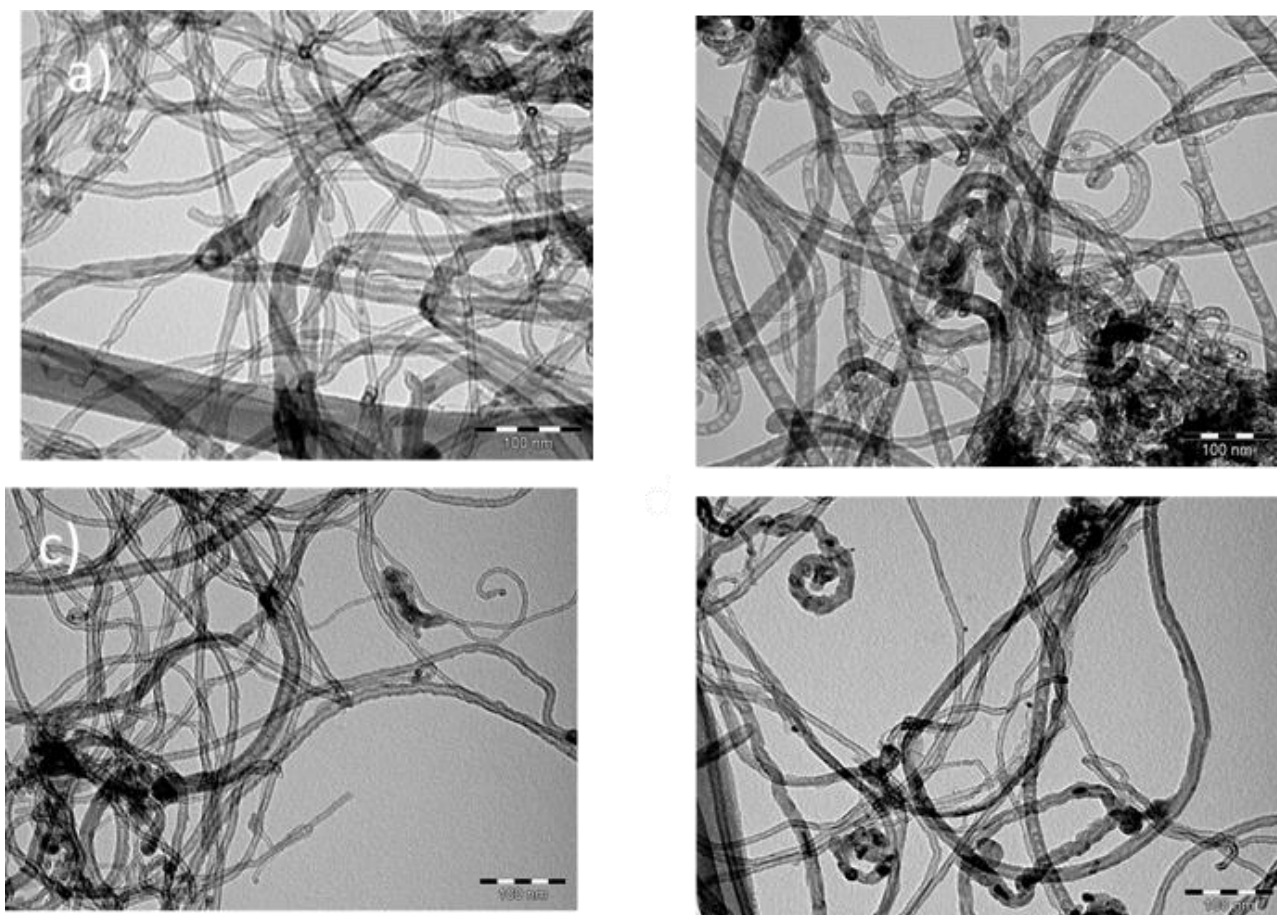
$$Turnover\ frequency\ (TOF)\ (min^{-1}) = \frac{Total\ feed\ (mol.min^{-1})}{Azote\ Loading\ (mol)} \times Conversion\ (\%)$$

## 3. Results and discussion

### 3.1. Material characterization

In order to confirm the formation of CNTs, TEM characterizations were performed (Fig. 4.1a-d). TEM images of the E30 sample showed the presence of very regular multi-walled CNTs with an average diameter of ca. 8 nm (Fig. 4.1a). Sample A30 presented the “bamboo-like”

structure of N-doped CNTs, with larger diameters (*ca.* 14 nm, Fig. 4.1b). For E10A20 and A20E10 samples, hybrid structures with two different sections in the same CNT were observed (Fig. 4.1c and d). As TEM is a very local probe technique, we may wonder if most CNTs are really a hybrid of undoped/doped segments or if N-doped CNTs simply grow independently and separately from all C-CNTs.



**Figure 4.1:** TEM images of CNTs: a) E30; b) A30; c) E10A20; and d) A20E10. Scale bar = 100 nm.

To verify this hypothesis we carefully check the outer diameter size distribution (SI.1). Indeed, if two populations of tubes were present (only carbon and only nitrogen-doped) we should observe a bimodal distribution (centred at 8 nm for only carbon, and at 14 nm for only nitrogen-doped) resulting from these two populations. The mean diameters of the hybrid structures were 9 and 11.5 nm for E10A20 and A20E10, respectively, and it is obvious from the SI.1 figure that the population corresponding to N-doped CNTs between 13 and 22 nm is noticeably absent for samples E10A20 and A20E10. We have also independently checked that for a single carbon source (ethylene or acetonitrile) the mean outer diameter of the CNTs does not change with reaction time. Table 4.1 presents the elemental analysis results and the

textural and structural characterization of the CNTs. The sample E30 showed 94.6% carbon with no nitrogen or hydrogen being detected. For E10A20, the nitrogen content increased slightly to 1.0%, which should correspond to ~18% of N-doped section in the sample. On the other hand, for the sample A20E10 the nitrogen content reached 2.8% (~52% of N-doped section in the sample), which further increased to 5.4% for A30. The C + N content ranged between 94.6% (E30) and 84% (A30), with intermediate values (90.2%) for E10A20 and A20E10. BET measurements showed surface areas of *ca.* 280 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> for the samples E30 and A30, higher than the ones of E10A20 (219 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) and A20E10 (206 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

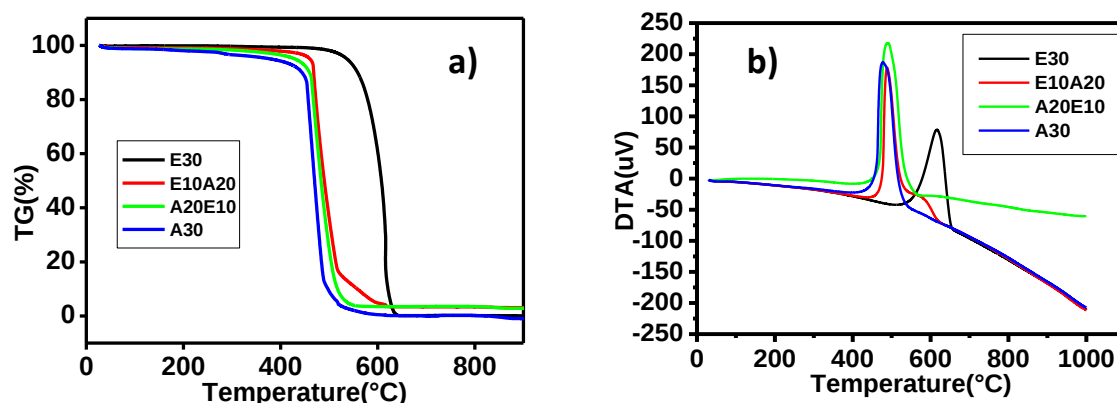
**Table 4.1:** Surface and structural characterization of the CNTs.

| Sample        | Yield                                            | Diam. | d <sub>002</sub> | S <sub>BET</sub>                  | Pore vol.                          | Pore diam. | %C     | %N     |
|---------------|--------------------------------------------------|-------|------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------|--------|--------|
|               | (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) | (nm)  | (Å)              | (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | (nm)       | (wt.%) | (wt.%) |
| <b>E30</b>    | 4.8                                              | 8     | 3.378            | 278                               | 1.99                               | 30.0       | 94.6   | 0      |
| <b>E10A20</b> | 1.5                                              | 9     | 3.384            | 219                               | 1.08                               | 21.9       | 89.2   | 1.1    |
| <b>A20E10</b> | 1.3                                              | 11.5  | 3.382            | 206                               | 0.83                               | 18.2       | 87.5   | 2.8    |
| <b>A30</b>    | 1.1                                              | 14    | 3.555            | 284                               | 0.89                               | 14.8       | 78.6   | 5.4    |

The relative high surface area of the A30 sample, which shows the larger tube diameter might be related to the smaller pore diameter (inter tube voids). The spacing between adjacent graphene layers (d<sub>002</sub>) is increasing with the nitrogen content, to reach a value of 0.355 nm for the A30 sample, which is consistent with reported values for N-doped CNTs [15].

DTA and TGA analyses under air (Fig. 4.2) for E30 showed a well-defined peak at 615°C related to the oxidation of a well-organized carbon structure. In comparison, sample A30 showed an oxidation peak at 467°C, which suggests the presence of more defective and reactive carbon. The sample A20E10 presents a single peak at 477°C, suggesting the presence of a majority of N-doped sections, likewise the sample E10A20 showed one peak at 500°C due to the presence of N-doped section. It should be noted that the position of the peak is also related to the amount of remaining catalyst in the carbon structure that is known to catalyze carbon decomposition. Furthermore, in order to verify if N-doped CNTs could grow independently and separately from all C-CNTs, we prepared a physical mixture of E30 and A30, which correspond to the theoretical percentages present in sample A20E10 (50%, w/w all-C and 50%,w/w N-doped). It is clear from the DTA results (SI.2) that A20E10 cannot be a

mixture of N-doped and all-C CNTs simply grows independently and separately from all C-CNTs.

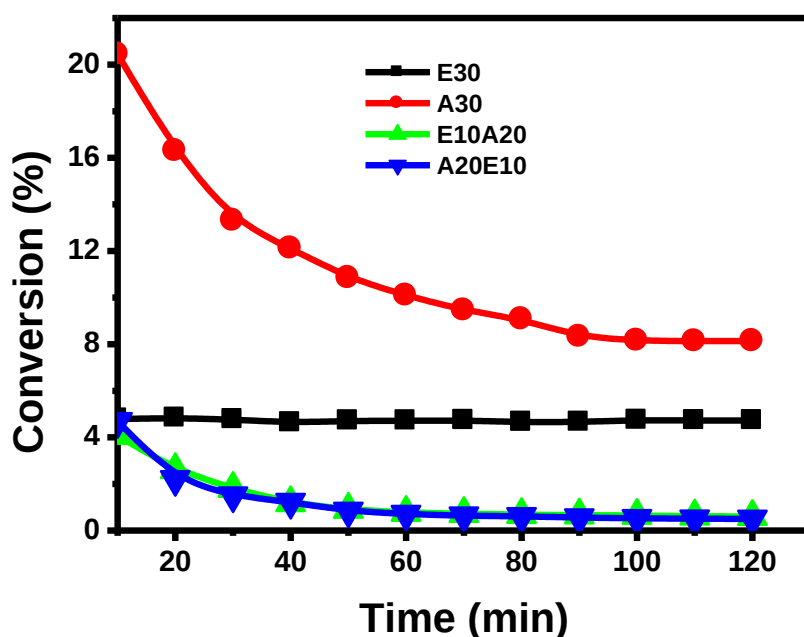


**Figure 4.2:** TGA/DTA analyses: a) TGA, b) DTA of catalysts samples.

### 3.2 Decomposition of isopropyl alcohol on CNTs and N-CNTs

The decomposition of IPA was studied as a method to characterize the influence of nitrogen doping on their acid-base properties. It is known that the results obtained using static methods, such as  $\text{NH}_3$  or  $\text{CO}_2$  TPD or adsorption of basic probe molecules (pyridine, deuterated acetonitrile) coupled with IR spectroscopy, agree very well with those obtained with dynamic studies, as demonstrated in the case of the decomposition of IPA. The conversion of IPA in the absence of oxygen is widely used as a chemical probe reaction. In that case, the selectivity in the conversion of IPA into propene by dehydration, and acetone by dehydrogenation has been employed to determine the balance between surface acidity and basicity. It has been shown that conversion of IPA to propene is due to acid sites (Lewis or Brønsted), whereas the formation of acetone is due to the presence of basic sites [16-19]. The extent of IPA oxidative dehydrogenation to acetone is a measure of the surface redox potential of the catalyst or of its activity as a selective oxidation catalyst. In that case, acetone is obtained by oxidative dehydrogenation of isopropanol, and propylene by dehydration of the alcohol. A discussion on the nature of redox sites and their relation with basic sites was reported [18]. For carbon materials, it has been reported that: i) acidic carbon catalysts show higher isopropanol conversions than basic carbon catalysts; ii) in the absence of oxygen acidic carbon catalysts dehydrate selectively isopropanol to propylene; iii) in basic carbon catalysts, isopropanol dehydrogenates to acetone and dehydrates to propylene; and iv) in the presence of oxygen, the acidic carbons yield also a low amount of acetone [20]. The catalytic activity of the prepared materials was measured under differential conditions using IPA conversion versus time, in the presence or not of oxygen in the reaction mixture after an activation step

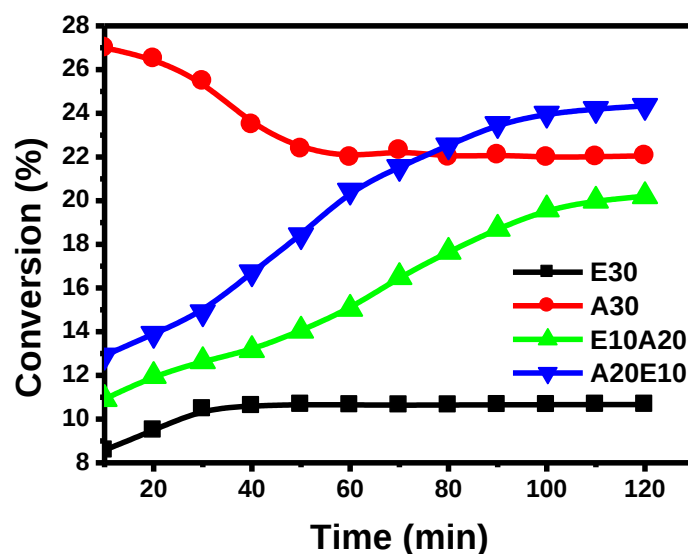
between 200 and 400 °C. Figure 4.3 displays the variation of the IPA conversion versus time on stream at 220°C, in absence of oxygen, for E30, A30, E10A20 and A20E10 samples activated at 400°C. We independently checked that the activation temperature has no significant effect on the course of the reaction (see SI.3). The first observation is that acetone is the main reaction product over all the catalysts (Table 4.2), and catalysts E30, E10A20 and A20E10 are extremely selective.



**Figure 4.3:** IPA conversion in the absence of oxygen on undoped and nitrogen-doped CNT catalysts

These three catalysts should thus present only basic surface sites. In the case of E30, which do not contain nitrogen, the basicity can arise from oxygen-containing groups like  $\gamma$ -pyrone-type, chromene, diketone or quinone groups, on the one hand, and delocalized  $\pi$ -electrons of the basal planes, on the other [21]. It should also be noticed that only the A30 sample is active in dehydration reaction (Table 4.2), and should thus present both basic and acidic sites. The second observation is that the presence of nitrogen in the CNTs may enhance the conversion and modify the shape of the curve conversion vs time. The conversion decreases with time to reach a plateau, except over the E30 catalyst, for which the conversion remains constant. The observed conversion decrease for catalysts A30, E10A20 and A20E10 could be due to the fact that some surface active sites were reduced by IPA [20, 22, 23].

Introduction of oxygen in the reaction mixture leads to the results displayed in Figure 4.4. In that case, the behavior of the catalysts changes significantly. The main reaction product remains acetone and like in the first set of experiments, propene formation appears with the A30 catalyst only (Table 4.2); in that case however the selectivity towards acetone is higher. It should be noted that the presence of oxygen contributes to exalt the redox properties of the catalysts [18, 24]. Additionally, for the nitrogen doped E10A20 and A20E10 catalysts, characterized by a hybrid character, the initial activity was lower than for the A30 catalyst, but it increases significantly with time with a net advantage for the sample A20E10. The activity of the E30 catalyst was improved in the presence of oxygen but remain lower to that observed over the nitrogen-doped CNTs. The A30 catalyst presents high activity in the presence of oxygen but the activity decreases before to reach a stationary value. The three basic catalysts E30, E10A20 and A20E10 are also the more resistant towards air oxidation (see TGA results). For these catalysts, it is possible that the presence of air in the reactant mixture cleaned some of carbon surface sites, increasing the dehydrogenation activity [20]. The formation of new basic surface sites by reaction with oxygen cannot be completely excluded. On the other hand, the initial activity decrease of the acido-basic A30 catalyst might be due to a deactivation of the acidic sites during the reaction. Table 4.2 summarizes the values of the activation energy for all the catalysts. Values from 43 to 104 kJ/mol have been obtained, which are in the same range than those previously obtained for carbon based acid catalysts [20, 25, 26] or for other systems [18], with a significant decrease in the presence of air in the reaction mixture. In the N-doped series, the lower activation energy were obtained on the E10A20 sample.



**Figure 4.4:** IPA conversion vs time in the presence of oxygen on undoped and nitrogen-doped CNT catalysts

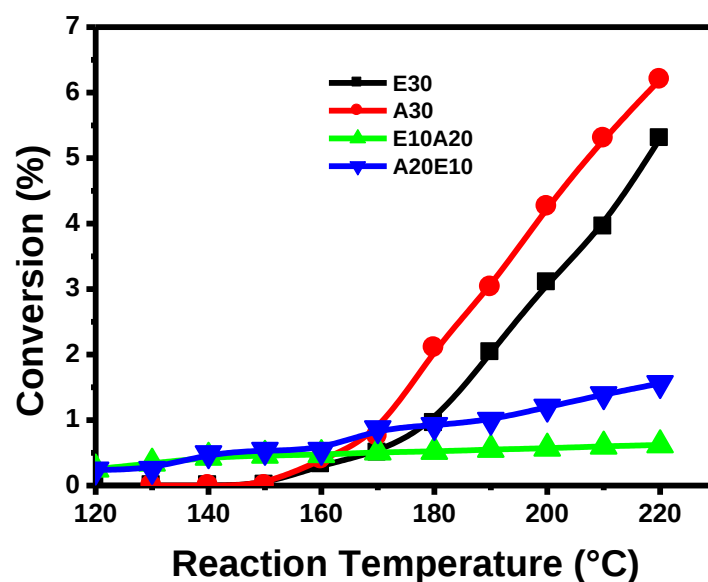
The observed behavior in the presence or not of oxygen is similar to that observed for metal oxides or on other carbon materials in same reaction [18, 26]. The presence of oxygen produces a higher reaction rate; and a change in the product distribution for the acido-basic catalyst. These results are very important because a large spectrum of carbon based materials that can be potentially doped with nitrogen or other heteroatom exists, and their properties could be improved. On the other hand, unlike most metal oxides, carbon materials have a large surface area and an easily controllable porosity.

**Table 4.2:** Catalytic behavior of the catalysts

| Catalyst | %N<br>(wt.%) | IPA<br>Conversion<br>(%) |      | Acetone<br>selectivity<br>(%) |      | Propene<br>selectivity<br>(%) |      | Ea <sup>a</sup><br>(kJ.mol <sup>-1</sup> ) |      | Ea <sup>b</sup><br>(kJ.mol <sup>-1</sup> ) |      |
|----------|--------------|--------------------------|------|-------------------------------|------|-------------------------------|------|--------------------------------------------|------|--------------------------------------------|------|
|          |              | N <sub>2</sub>           | air  | N <sub>2</sub>                | air  | N <sub>2</sub>                | air  | N <sub>2</sub>                             | air  | N <sub>2</sub>                             | air  |
| E30      | 0            | 4.8                      | 10.5 | 97.5                          | 96.8 | -                             | -    | 104                                        | 42.7 | -                                          | -    |
| E10A20   | 1.1          | 5.4                      | 20.2 | 95.5                          | 98.8 | -                             | -    | 83.3                                       | 52.8 | -                                          | -    |
| A20E10   | 2.8          | 6.0                      | 24.3 | 93.5                          | 99.7 | -                             | -    | 91.0                                       | 60.9 | -                                          | -    |
| A30      | 5.4          | 16.3                     | 25.5 | 49.8                          | 74.3 | 46.0                          | 24.3 | 98.7                                       | 60.2 | 79.9                                       | 56.5 |

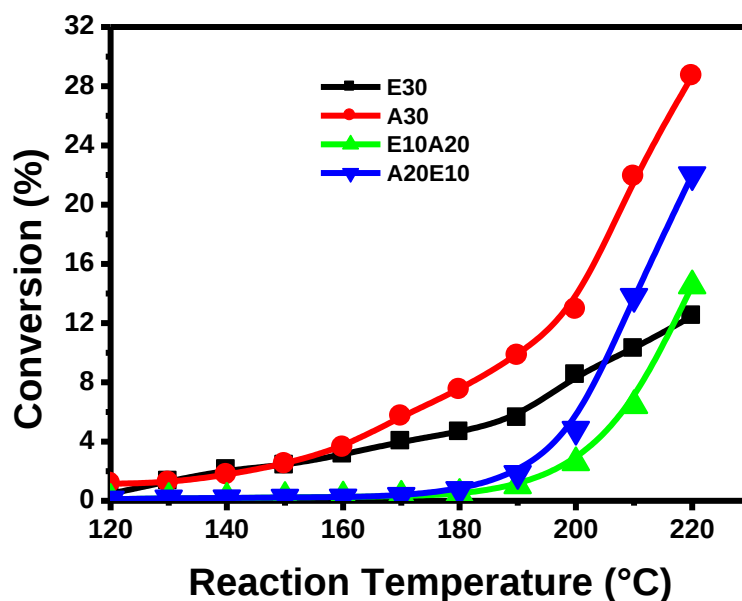
a) Dehydrogenation; b) Dehydration

Figures 4.5 and 4.6 show the evolution of the stationary IPA conversion over the CNT catalysts versus reaction temperature in the absence or presence of oxygen in the reaction mixture, respectively. It is important to note that the activity was determined under differential conditions (conversion < 20%).



**Figure 4.5:** Isopropanol alcohol conversion vs reaction temperature in the absence of oxygen on non doped and nitrogen doped carbon nanotubes catalysts.

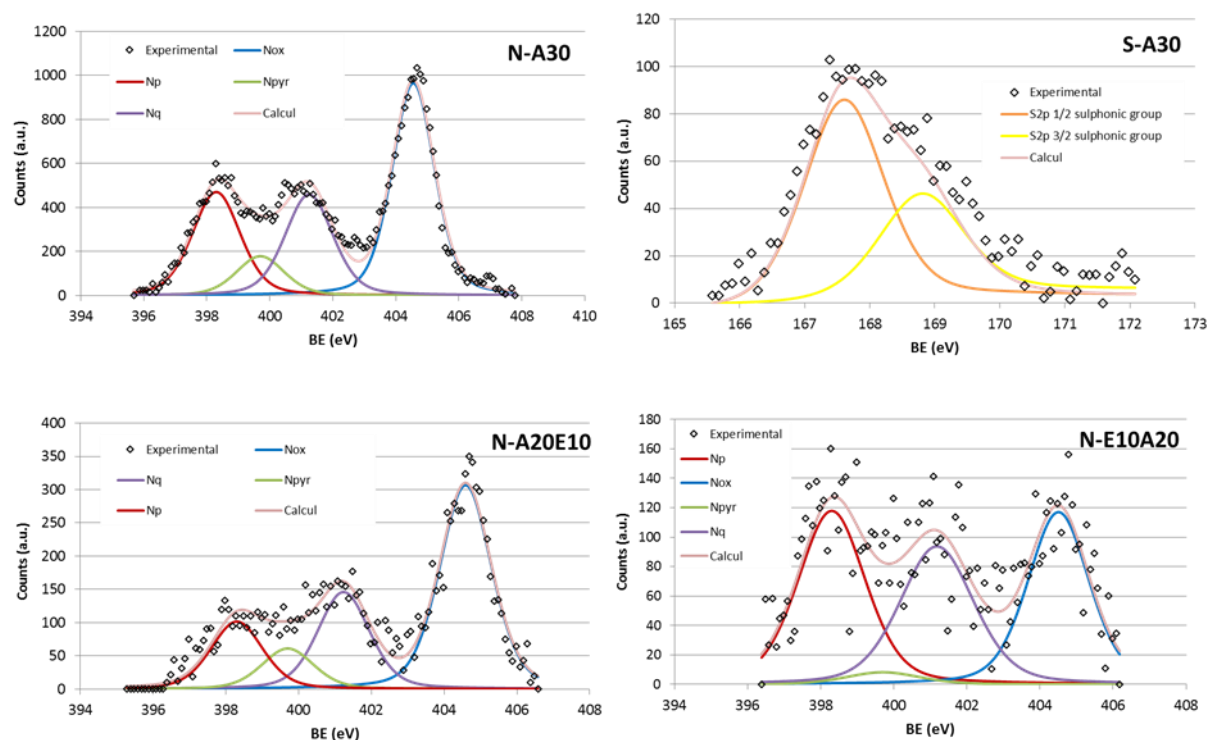
According to the IPA conversion and selectivity results, in the absence of oxygen in the reactor feed, the basic character of the CNTs is improved by nitrogen doping. However, whatever the reactor feed, the nitrogen-doped sample A30 is the only dehydration catalyst. The formation of acetone and that of propene increased significantly in the presence of oxygen.



**Figure 4.6:** IPA conversion vs reaction temperature in the presence of oxygen on non doped and nitrogen doped carbone nanotubes catalysts.

The dehydrogenation activity in the presence of oxygen involves basic or/and redox sites. It should be noted that the influence of the nitrogen content on the acido-basic properties has been studied in the case of oxides and phosphates. Thus, oxynitridesaluminophosphates (ALPON) have been reported in the literature [27, 28]. Increasing the nitrogen content results in a reduction of the acidity and an increase of the redox character [28, 29]. As a whole, the addition of oxygen to the reaction mixture improved the conversion, particularly the dehydrogenation activity. Both undoped and nitrogen-doped CNTs exhibited comparable behavior. However, the selectivity, which constituted the response of the catalyst structures, differed.

In order to get more information on the nature of the surface basic and/or acidic sites, XPS analyses have been performed on the N-doped CNTs. There are four types of nitrogen present in nitrogen doped CNTs (Figure 4.7): pyridinic nitrogen ( $N_P$   $398.6 \pm 0.3$  eV), pyrrolic nitrogen ( $N_{Pyr}$   $399.4 \pm 0.3$  eV), quaternary nitrogen ( $N_Q$   $401.3 \pm 0.2$  eV), and nitrogen oxides ( $N_{Ox}$   $404.5 \pm 0.4$  eV). Some differences exist between the nitrogen-doped CNTs. The surface (Table 4.3) and bulk elemental composition (Table 4.2) as determined by XPS and elemental analysis, respectively, shows that there is no clear evidence of surface enrichment of nitrogen functional groups.



**Figure 4.7:**  $N_{1s}$ , and  $S_{2p}$  XPS spectra of N-doped CNTs.

Moreover, this is not the high nitrogen concentration in the CNTs but the relative abundance (Table 4.3) and the chemical environment of these N-containing groups that are expected to determine the acid/base and/or redox CNT properties. Of the four types of groups, the  $sp^2$  hybridized  $N_Q$ , substituting a carbon atom of the graphitic matrix, is under-coordinated and contributes to one electron to the conjugated  $\pi$  system of the aromatic carbon matrix. The result of this is the delocalization of the electrons of the nitrogen atoms. Therefore removing an electron from this nitrogen, *i.e.* the uptake of  $H^+$  by the nitrogen atom, will decrease the aromaticity of the system, which is energetically unfavorable. Therefore these nitrogen are not expected to display any basic behavior, and the  $N_Q$  does not contribute to the basicity of the nitrogen-CNTs. The  $sp^3$  hybridized nitrogen atom in pyrrole is also part of an aromatic network. Protonation of the nitrogen atom requires electron donation to the  $H^+$  ion, and results in a loss of aromaticity of the fivefold ring, which is energetically unfavorable. Therefore  $N_{pyr}$  will have an acidic character rather than a basic one, as was also experimentally established [30]. The  $N_{ox}$  species, essentially being an oxidized form of pyridinic N, have been reported to have acidic character also [31].  $pK_a$  values below 3 were found for pyridine N-oxides and comparable compounds, determined from protonation experiments. However  $N_{pyr}$  and  $N_{ox}$  sites are not responsible of the dehydration activity observed for the sample A30, since these groups are also present in samples A20E10 and E10A20, which do not produce propene. With

its electron lone pair pyridinic nitrogen can act as both a Lewis base and a Brønsted base and thus can interact with a proton. Therefore, of all the N types mentioned above, only the N<sub>p</sub> type is expected to present a basic character. Nevertheless, the presence of amine species cannot be ruled out. Several authors report on amine species, found in nitrogen incorporated carbon depositions, by XPS analysis with a binding energy around 399.4 eV [32]. With XPS however, the amine peak is difficult to discern from adjacent overlapping peaks, viz. pyridinic N and pyrrolic N. Looking at the TOF values calculated according to the different type of nitrogen containing surface species (Table 4.4), it is obvious that sample E10A20 performs well. If the nature of the basic site on doped and undoped CNTs is quite clear, the nature of the acidic site on the A30 catalyst should not arise from the N-doping, since the same nitrogen surface groups are present on the three samples of N-doped CNTs. However, it has been reported reaction of undoped CNT with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at high temperature (300°C) can produce sulfonic surface groups [33]. The possibility of a reaction with the sulfuric acid used for CNT purification was evaluated by looking at the presence of sulfur on the CNT surface. On E10A20 and A20E10, which are less reactive than A30 (see TGA results), the sulfur surface concentration detected by XPS was 0.9 and 0.12 % at., respectively. On A30 CNTs, which are more reactive, the sulfur concentration was 0.21% at. The existence of S was demonstrated by the doublet of S<sub>2p</sub> peak. For the sample A30 one component proved sufficient to fit the S<sub>2p</sub> core level as shown in Fig. 4.7. The binding energies of S<sub>2p1/2</sub> at 168.9 eV and S<sub>2p3/2</sub> at 167.7 eV can be assigned as SO<sub>3</sub> and SO<sub>4</sub> species [34]. We therefore suspect that this is the presence of this surface groups in sufficient concentration and/or accessibility that explain the acidic behavior of the A30 catalyst. On sulfonic group containing catalysts, the dehydration reaction mechanisms are suggested to involve concerted proton transfers within cyclic hydrogen-bonded networks incorporating –SO<sub>3</sub>H groups which surround and conform to alcohol molecules [35]. On such catalysts, no or very low amount of di-isopropyl ether formation is expected.

**Table 4.3:** Elemental composition as determined by XPS and concentration of each nitrogen group present in the N-CNT sample.

| Sample | %N (at.) | %N <sub>p</sub> | %N <sub>pyr</sub> | %N <sub>Q</sub> | %N <sub>Ox</sub> |
|--------|----------|-----------------|-------------------|-----------------|------------------|
| A30    | 4.1      | 23.9            | 9.1               | 23.4            | 43.7             |
| A20E10 | 1.2      | 16.5            | 9.9               | 23.8            | 49.8             |
| E10A20 | 0.8      | 35              | 2.7               | 30.5            | 31.8             |

**Table 4.4:** Turnover frequency obtained with the N-CNT samples.

| Catalyst | %N<br>(wt.%) | TOF ( $10^{-2}\text{s}^{-1}$ ) |      | TOF ( $10^{-2}\text{s}^{-1}$ ) |      |
|----------|--------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|
|          |              | Acetone                        |      | Propene                        |      |
|          |              | N <sub>2</sub>                 | air  | N <sub>2</sub>                 | air  |
| E10A20   | 1.1          | 8.37                           | 31.5 | -                              | -    |
| A20E10   | 2.8          | 6.34                           | 25.4 | -                              | -    |
| A30      | 5.4          | 4.96                           | 9.1  | 0.80                           | 0.65 |

#### 4. Conclusion

CNTs and three nitrogen doped CNT samples have been prepared by CVD and used as catalyst in isopropyl alcohol conversion. While undoped CNTs produce only acetone (basic sites), nitrogen-doped samples showed a behavior that depends on the nitrogen concentration and probably on the presence of surface sulfonic group arising from the purification procedure. Indeed, catalyst A30 produces both acetone and propene (basic and acidic sites). The nitrogen doping induces the appearance of redox properties, which appear when oxygen is present in the reaction mixture. In contrast, E10A30 and A20E30 supports lead only to dehydrogenation product in the presence of oxygen as carrier gas. The use of these latter materials as catalysts allow to reach significant turnover frequencies with 100% selectivity towards acetone formation; thus providing an alternative acetone production routes by either dehydrogenation or oxidative dehydrogenation.

#### 5. References

1. A. Krueger, Carbon Materials and Nanotechnology, WILEY-VCH, Weinheim, 2010.
2. N.M. Dirk M. Guldi, Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
3. P. Serp, B. Machado, Nanostructured Carbon Materials for Catalysis, The Royal Society of Chemistry Cambridge, 2015.
4. M. Monthieux, Introduction to the Meta-Nanotube Book, in: Carbon Meta-Nanotubes, John Wiley & Sons, Ltd, 2011, pp. 1-5.

5. W.-D. Zhang, W.-H. Zhang, Carbon Nanotubes as Active Components for Gas Sensors, *Journal of Sensors*, 2009 (2009) 16.
6. P. Ayala, R. Arenal, M. Rümeli, A. Rubio, T. Pichler, The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications, *Carbon*, 48 (2010) 575-586.
7. Q. Wei, X. Tong, G. Zhang, J. Qiao, Q. Gong, S. Sun, Nitrogen-Doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions, *Catalysts*, 5 (2015) 1574.
8. T. Sharifi, G. Hu, X. Jia, T. Wågberg, Formation of Active Sites for Oxygen Reduction Reactions by Transformation of Nitrogen Functionalities in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes, *ACS Nano*, 6 (2012) 8904-8912.
9. C.V. Rao, C.R. Cabrera, Y. Ishikawa, In Search of the Active Site in Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Electrodes for the Oxygen Reduction Reaction, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (2010) 2622-2627.
10. J.D. Wiggins-Camacho, K.J. Stevenson, Effect of Nitrogen Concentration on Capacitance, Density of States, Electronic Conductivity, and Morphology of N-Doped Carbon Nanotube Electrodes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 19082-19090.
11. CHAPTER 6 Doped Nanostructured Carbon Materials as Catalysts, in: *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis*, The Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 268-311.
12. A. Benyounes, M. Kacimi, M. Ziyad, P. Serp, Conversion of isopropyl alcohol over Ru and Pd loaded N-doped carbon nanotubes, *Chinese Journal of Catalysis*, 35 (2014) 970-978.
13. A.D. Purceno, B.F. Machado, A.P.C. Teixeira, T.V. Medeiros, A. Benyounes, J. Beausoleil, H.C. Menezes, Z.L. Cardeal, R.M. Lago, P. Serp, Magnetic amphiphilic hybrid carbon nanotubes containing N-doped and undoped sections: powerful tensioactive nanostructures, *Nanoscale*, 7 (2015) 294-300.
14. M. Corrias, B. Caussat, A. Ayral, J. Durand, Y. Kihn, P. Kalck, P. Serp, Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 4475-4482.
15. C. Ducati, K. Koziol, S. Friedrichs, T.J.V. Yates, M.S. Shaffer, P.A. Midgley, A.H. Windle, Crystallographic Order in Multi-Walled Carbon Nanotubes Synthesized in the Presence of Nitrogen, *Small*, 2 (2006) 774-784.

16. D.E. Mears, M. Boudart, The dehydrogenation of isopropanol on catalysts prepared by sodium borohydride reduction, *AIChE Journal*, 12 (1966) 313-321.
17. A. Gervasini, J. Fenyvesi, A. Auroux, Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition, *Catalysis Letters*, 43 (1997) 219-228.
18. J.C. Védrine, G. Coudurier, A. Ouqour, P.G. Pries de Oliveira, J.C. Volta, Niobium oxide based materials as catalysts for acidic and partial oxidation type reactions, *Catalysis Today*, 28 (1996) 3-15.
19. J.M. Campelo, A. Garcia, J.F. Herencia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, Conversion of Alcohols ( $\alpha$ -Methylated Series) on  $AlPO_4$  Catalysts, *Journal of Catalysis*, 151 (1995) 307-314.
20. J. Bedia, J.M. Rosas, D. Vera, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Isopropanol decomposition on carbon based acid and basic catalysts, *Catalysis Today*, 158 (2010) 89-96.
21. M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez, E. Fuente, On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview, *Carbon*, 42 (2004) 1219-1225.
22. G.C. Grunewald, R.S. Drago, Carbon molecular sieves as catalysts and catalyst supports, *Journal of the American Chemical Society*, 113 (1991) 1636-1639.
23. F. Carrasco-Marín, A. Mueden, C. Moreno-Castilla, Surface-Treated Activated Carbons as Catalysts for the Dehydration and Dehydrogenation Reactions of Ethanol, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 9239-9244.
24. T. Yasu-eda, S. Kitamura, N.-o. Ikenaga, T. Miyake, T. Suzuki, Selective oxidation of alcohols with molecular oxygen over  $Ru/CaO-ZrO_2$  catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 323 (2010) 7-15.
25. J. Bedia, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, A kinetic study of 2-propanol dehydration on carbon acid catalysts, *Journal of Catalysis*, 271 (2010) 33-42.
26. J. Bedia, J.M. Rosas, J. Márquez, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol, *Carbon*, 47 (2009) 286-294.

27. H. Wiame, C. Cellier, P. Grange, Identification of the Basic Site on the Aluminovanadate Oxynitride Catalysts, *Journal of Catalysis*, 190 (2000) 406-418.
28. A. Massinon, J.A. Odriozola, P. Bastians, R. Conanec, R. Marchand, Y. Laurent, P. Grange, Influence of nitrogen content on the acid-base properties of aluminophosphate oxynitrides, *Applied Catalysis A: General*, 137 (1996) 9-23.
29. P. Grange, P. Bastians, R. Conanec, R. Marchand, Y. Laurent, Influence of nitrogen content of a new aluminophosphate oxynitride catalyst: A1PON in Knoevenagel condensation, *Applied Catalysis A: General*, 114 (1994) L191-L196.
30. I. Shimoyama, G. Wu, T. Sekiguchi, Y. Baba, Study of electronic structure of graphite-like carbon nitride, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 114–116 (2001) 841-848.
31. M. Balón, M.C. Carmona, M.A. Muñoz, J. Hidalgo, The acid-base properties of pyrrole and its benzologs indole and carbazole. A reexamination from the excess acidity method, *Tetrahedron*, 45 (1989) 7501-7504.
32. S. Kundu, W. Xia, W. Busser, M. Becker, D.A. Schmidt, M. Havenith, M. Muhler, The formation of nitrogen-containing functional groups on carbon nanotube surfaces: a quantitative XPS and TPD study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 4351-4359.
33. H. Yu, Y. Jin, Z. Li, F. Peng, H. Wang, Synthesis and characterization of sulfonated single-walled carbon nanotubes and their performance as solid acid catalyst, *Journal of Solid State Chemistry*, 181 (2008) 432-438.
34. J.P. Boudou, Surface chemistry of a viscose-based activated carbon cloth modified by treatment with ammonia and steam, *Carbon*, 41 (2003) 1955-1963.
35. R. Thornton, B.C. Gates, Catalysis by matrix-bound sulfonic acid groups: Olefin and paraffin formation from butyl alcohols, *Journal of Catalysis*, 34 (1974) 275-287.

***Chapitre V :***

***Decomposition of isopropyl alcohol on Ru  
and Pd supported on nitrogen-doped CNTs***

**Sommaire**

|                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------|-----|
| Abstract .....                                                      | 137 |
| 1. Introduction .....                                               | 137 |
| 2. Experimental .....                                               | 138 |
| 2.1 CNT synthesis.....                                              | 138 |
| 2.2 Ru/CNT and Pd/CNT catalyst preparation .....                    | 139 |
| 2.3 Characterization.....                                           | 139 |
| 2.4 Catalytic test .....                                            | 139 |
| 3. Results and discussion.....                                      | 140 |
| 3.1 Material synthesis and characterization.....                    | 140 |
| 3.2 Decomposition of isopropyl alcohol on CNTs and N-CNTs .....     | 145 |
| 3.3 Decomposition of isopropyl alcohol on supported catalysts ..... | 150 |
| 4. Conclusion.....                                                  | 156 |
| 5. References .....                                                 | 156 |

**Abstract**

Ruthenium and palladium supported catalysts (2% w/w) were prepared on pristine (NTCs) and nitrogen-doped carbon nanotubes (N-NTCs), and evaluated for the reaction of decomposition of isopropyl alcohol as probe reaction. The presence of nitrogen functionalities (pyridinic, pyrrolic and quaternary nitrogen) on the nitrogen doped support induces a higher metal dispersion: 1.8 nm (Pd/N-CNT) < 4.9 nm (Pd/CNT), and 2.4 nm (Ru/N-CNT) < 3.0 nm (Ru/CNT). The activity of the support was first evaluated. Decomposition of isopropyl alcohol yields acetone on CNT and dehydration and dehydrogenation products on N-CNT. At 210°C and in the presence of air, the isopropyl alcohol conversion was higher on the N-CNT support (25%) than on the CNT one (11%). As far as the supported catalysts are concerned, the palladium ones were more active and more selective than the ruthenium ones. At 115°C, the Pd catalysts were 100% selective towards acetone for a conversion of 100%, whereas Ru catalysts lead to dehydration and dehydrogenation products. The nitrogen doping induces the appearance of redox properties, which appear when oxygen is present in the reaction mixture.

**1. Introduction**

Decomposition of alcohols by dehydrogenation or dehydration is a very interesting process, commonly used for studying the acid/basic character of catalyst surfaces, either oxide-based [1-3], or carbon-based [4-8]. Several publications have been dedicated to the search for correlations between the techniques commonly used to characterize the acid-base properties of catalysts (adsorption of bases or acids, TPD ...) and the decomposition of alcohols, including isopropyl alcohol (IPA) [9-11]. In general, alcohols undergo dehydration to olefins and ethers over acidic sites and dehydrogenation to aldehydes or ketones over basic or redox sites. This transformation can occur through different mechanisms depending on the nature of the studied materials [12]. Concerning the dehydration reaction, most primary and secondary alcohols react through a bimolecular elimination E2 concerted mechanism, involving both acid and basic sites of the solid, and leading to olefin and ether formation. However, alcohol dehydration can also proceed through the unimolecular elimination mechanism E1cB involving an intermediate carbanion on solids which possess acid/base sites with imbalanced strength. On the other hand, the dehydrogenation reaction occurs over strongly basic solid catalysts through mechanism involving the same intermediate carbanion that forms olefins, but in this case, the ketone is formed by  $\alpha$ -hydrogen abstraction. Another alternative mechanism for dehydrogenation is an oxidative process in which redox centers and molecular or lattice oxygen are required. When converting IPA on acidic or basic solid, three parallel

reactions can occur, and the possible reaction products are propene, di-isopropyl ether, and acetone. The intramolecular dehydration of IPA to propene characterizes the surface acidity or acid-base properties of the studied catalyst. The dehydrogenation reaction in acetone characterizes the basic properties of the catalyst.

The presence of redox sites can also promote dehydrogenation of IPA in the presence of oxidants [13].

The third reaction, which rarely occurs and depends on the strength of the sites, the intermolecular dehydration of two molecules of alcohol, yields di-isopropyl ether. Dehydrogenation of IPA is also considered as an excellent test of metal supported catalysts. Indeed, decomposition of alcohols on various types of catalysts via dehydration or via dehydrogenation is an interesting process, because of its application to produce alkenes and carbonyl compounds such as formaldehyde or acetone. Several studies on the interaction of metallic or bimetallic catalysts with IPA were published [4, 14-19]. In most of these investigations, IPA-metal interaction proceeds via the formation of isopropoxide (alkoxide) intermediate. This result was confirmed by a variety of techniques of surface characterization. Therefore, isopropoxide species leads to the formation of acetone [20].

The acidity and basicity of carbons material or carbon based catalysts are two factors that influence their activity and selectivity, not only in typical acid-base reactions but also in many other, including redox transformations. In particular, recent studies have shown that nitrogen-doped nanostructured carbon materials show enhanced anion exchange properties and catalytic activity in redox reactions. So far, it has been demonstrated that the presence of nitrogen can be a key parameter for the performance of carbon materials as catalyst supports and for the catalytic activity [21-23].

In this study we report on the synthesis and characterization of ruthenium and palladium catalysts supported on pristine and nitrogen-doped carbon nanotubes (CNTs). The catalytic features of the supports and their modification by the Pd and Ru incorporation were investigated using IPA conversion as a probe reaction.

## **2. Experimental**

### **2.1 CNT synthesis**

The hybrid carbon nanotubes were synthesized by catalytic-CVD in a fluidized bed reactor using ethylene as carbon source and acetonitrile/N<sub>2</sub> as carbon/nitrogen source. The Fe catalyst supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was pre-reduced under hydrogen during 30 min at 650°C. A typical

experiment was carried out initially with ethylene ( $600 \text{ mL min}^{-1}$ ) for 30 min to produce CNTs. N-CNTs were produced from acetonitrile/ $\text{N}_2$  for 30 min. The produced carbon nanotubes were purified by aqueous solution of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50 vol.%) under reflux for 3h to facilitate the total dissolution of alumina and partial elimination of exposed iron particles contained in the nanotubes.

## **2.2 Ru/CNT and Pd/CNT catalyst preparation**

In order to prepare the supported metal catalysts, the desired amounts of palladium(II) nitrate ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) and ruthenium(III) nitrosyl nitrate solution ( $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y$ ) were added to an acetone solution (20mL) containing 0.5 g of nanotubes, as to introduce 2 wt.% of metal phase. After stirring overnight at ambient temperature, the catalysts were filtered, washed with acetone and dried in an oven at  $120^\circ\text{C}$ . The catalysts were then reduced at  $300^\circ\text{C}$  for 2 hours in a horizontal oven under an argon and hydrogen flow (20 vol.%  $\text{H}_2$ ).

## **2.3 Characterization**

The hybrid nanostructures were characterized using transmission electronic microscopy (TEM-FEI Tecnai-G2-20-FEI 2006, at 200 kV), CHN Perkin-Elmer elemental analyzer, Raman spectroscopy (SENTERRA at  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ), and TG/DTA Shimadzu, under air ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$  to  $900^\circ\text{C}$ ). Particle size distribution was determined using the ImageJ software on at least 300 nanoparticles. The textural characterization (BET surface areas,  $S_{\text{BET}}$ ) of the materials was based on the  $\text{N}_2$  adsorption isotherms determined at  $-196^\circ\text{C}$  with a Quantachrome Autosorb apparatus. EELS measurements for the K-edge absorption for C and N were used to estimate the stoichiometry of the nanotubes. EELS experiments have been performed with a Philips CM200 microscope. The samples were also analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a VG Escalab MKII spectrophotometer, which operated with a nonmonochromatized Mg  $\text{K}\alpha$  source (1253.6 eV).

## **2.4 Catalytic test**

The activities of the catalysts were measured by the decomposition of IPA performed at atmospheric pressures, in a pyrex fixed bed microreactor placed inside a vertical furnace. Prior to the tests, the catalyst (0.1 g) was treated at  $400^\circ\text{C}$  under  $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  of nitrogen then cooled to the reaction temperature. IPA at a partial pressure of 1.2 kPa was supplied to the reactor by a saturator fed with  $\text{N}_2$  or air at a total flow rate of  $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Reaction products were analyzed by on-line gas chromatography using an ATI Unicam 610 chromatograph equipped with a flame ionization detector and a 4 m column packed with Chromosorb PAW

coated with 15% of carbowax 1500 for 2-propanol, acetone, propene and ether separation, and the other one Shimadzu GC-8A equipped with a silica gel column and TCD detector for CO<sub>x</sub> analyses. The reaction features were defined as follows:

$$\text{Conversion} = \frac{IPA_{in} - IPA_{out}}{IPA_{in}} \times 100$$

$$\text{Product Yield} = \frac{\text{Fraction of IPA converted to product}}{IPA_{in}} \times 100$$

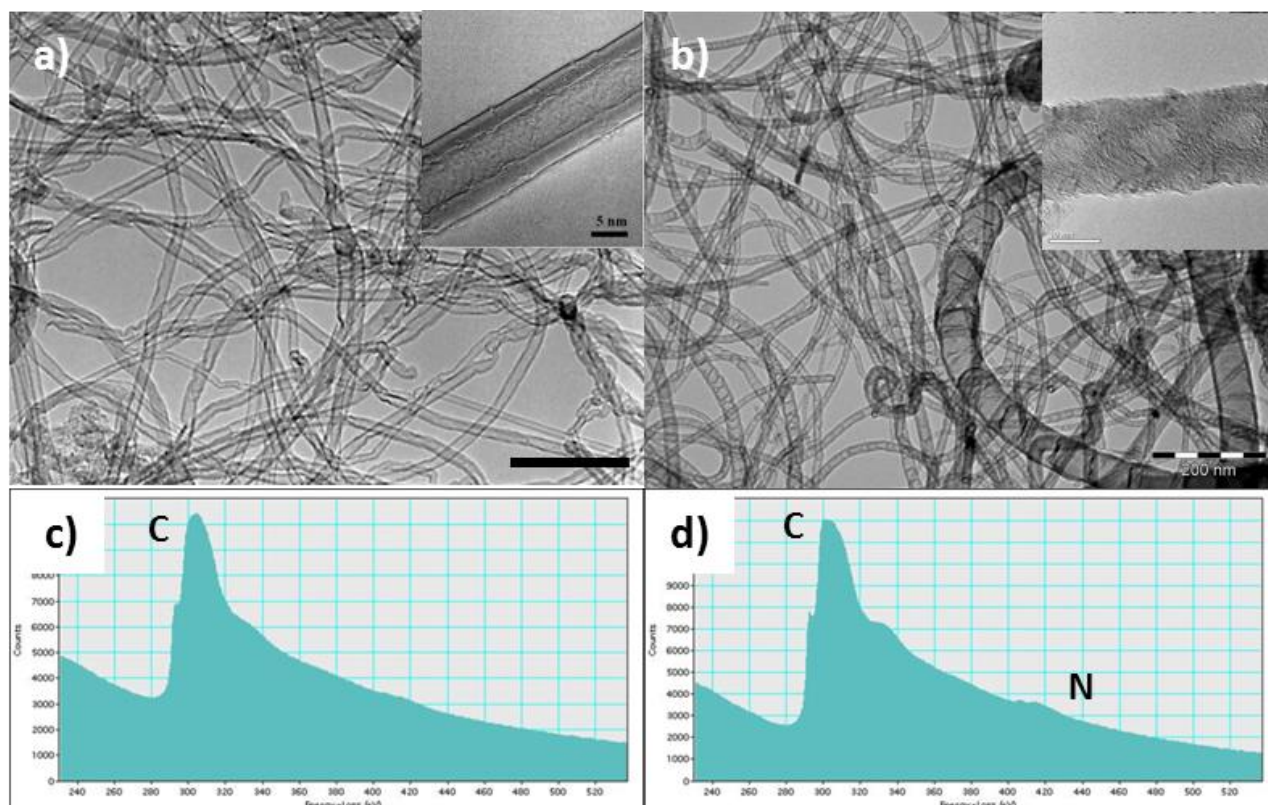
$$\text{Product Selectivity} = \frac{\text{Product Yield}}{\text{Conversion}} \times 100$$

$$\text{Turnover Frquency (TOF)} (\text{min}^{-1}) = \frac{\text{Total feed (mol.min}^{-1})}{\text{Metal loading (mol)}} \times \text{Conversion}$$

### **3. Results and discussion**

#### **3.1 Material synthesis and characterization**

The CNTs were synthesized by CVD using ethylene as C source (CNTs) and acetonitrile as C/N source (N-CNTs). TEM images of the CNTs sample showed the presence of very regular multi-walled CNTs with an average external diameter of ca. 12 nm (Figure 5.1-a). On the other hand, the sample N-CNTs showed the classical “bamboo-like” structure of N-doped CNTs, and larger diameters of ca.18 nm (Figure 5.1-b). N-doped nanotube structures show several defects and tends to form arches in the graphene layers as intern caps due to the shorter length of the N-C bonds [24]. Nitrogen is preferentially incorporated inside the transversal bended arches in the CNT structure, whereas the curled arches have a relatively low nitrogen incorporation [25]. In all these works, the N atoms are distributed throughout the CNT structure.



**Figure 5.1:** TEM images of a) CNTs (scale bar = 200 nm); b) N-CNTs (scale bar = 200 nm); c) EELS spectrum of CNTs; and d) EELS spectrum of N-CNTs.

The introduction of nitrogen also induces a significant decrease of the yield of the reaction (Table 5.1); presumably due to different growth mechanisms [26]. The production of such defective CNTs has already been reported, when acetonitrile was used as carbon and nitrogen source [27, 28]. The N content in each sample was determined by elemental analyses and the results are shown in Table 5.1.

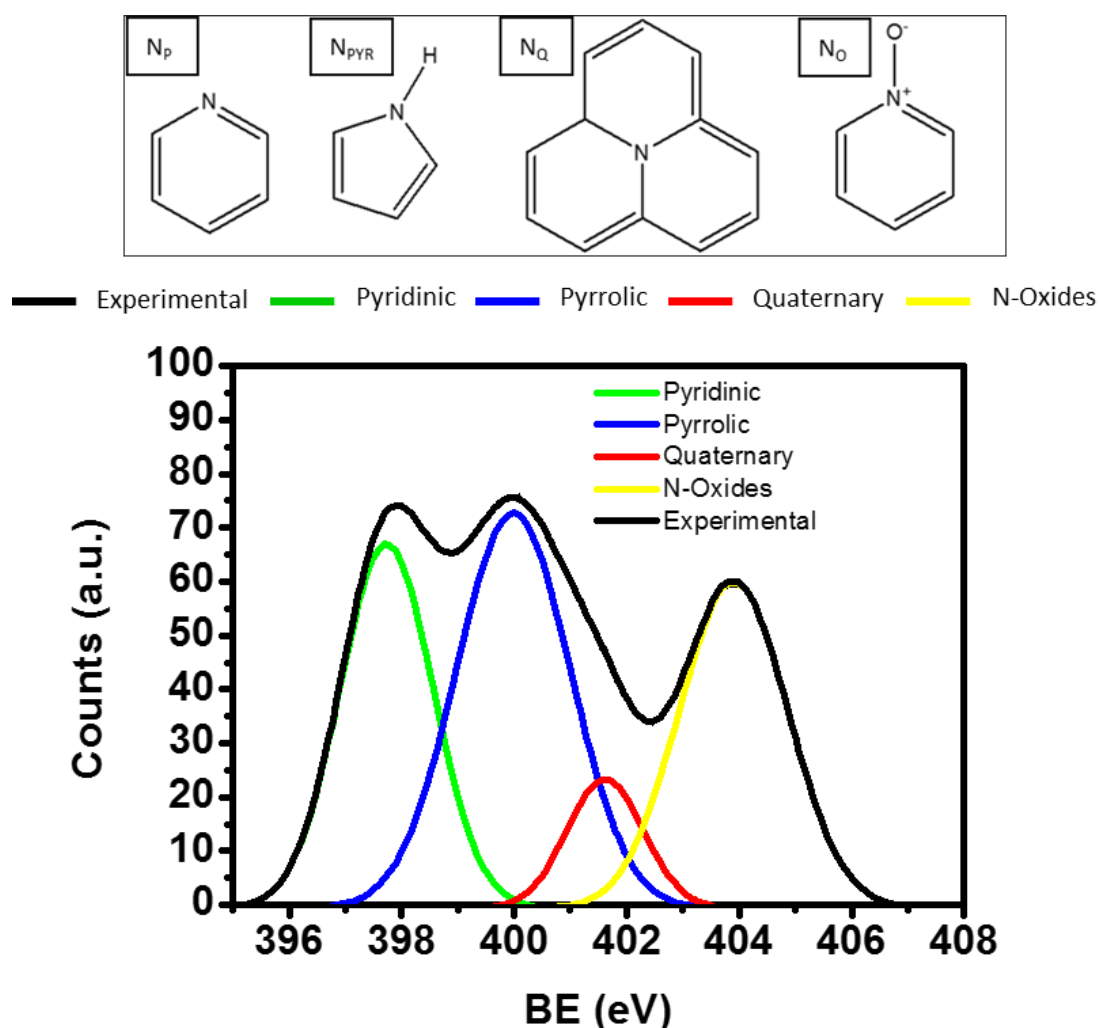
**Table 5.1:** Yield, BET surface area, and C and N content for the produced CNTs.

| Sample | Yield                    | $d_{002}$ | $d_{Ext}$ | $S_{BET}$          | C      | N      | $I_D/I_G$ | $I_{G'}/I_G$ |
|--------|--------------------------|-----------|-----------|--------------------|--------|--------|-----------|--------------|
|        | ( $g_C \ g_{cat}^{-1}$ ) | (nm)      | (nm)      | ( $m^2 \ g^{-1}$ ) | (wt.%) | (wt.%) |           |              |
| CNTs   | 4.8                      | 0.343     | 12        | 258                | 94.6   | 0      | 0.6       | 0.2          |
| N-CNTs | 1.1                      | 0.336     | 18        | 194                | 76.9   | 6.1    | 0.8       | 0.1          |

The sample CNTs showed 94.6% carbon and no nitrogen nor hydrogen. The remaining 5.4% is likely related to some oxygen and mainly encapsulated iron particles present inside the CNTs. On the other hand, for the N-CNTs sample the N content increased to 6.1%. These

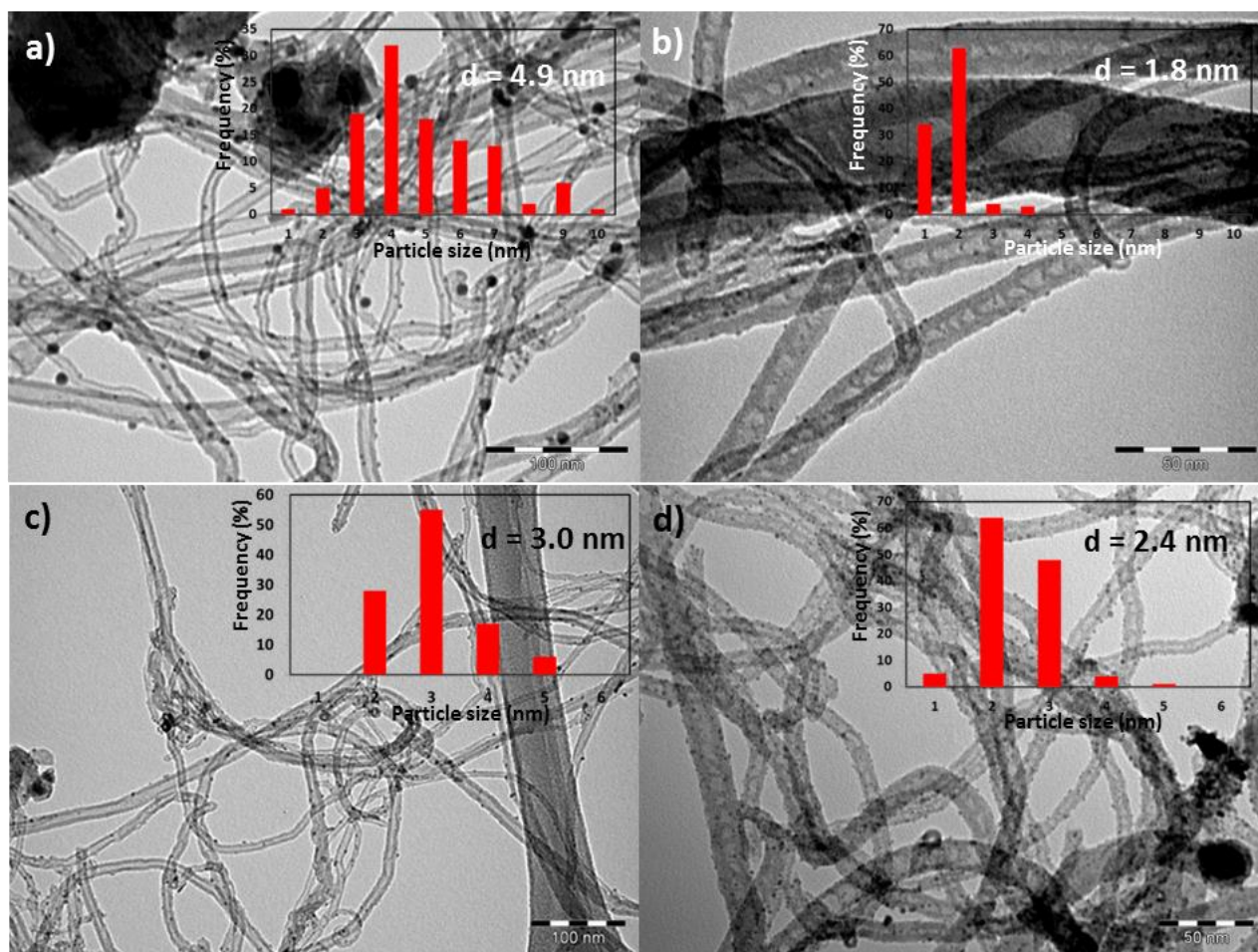
results were confirmed by EELS analyses (see Figure 5.1). A nitrogen content of 6.1% corresponds to a C/N bulk atomic ratio of *ca.* 15 in the CNT composition. On the other hand, XPS analyses for the sample N-CNTs (see Figure 5.2) showed a 96/4 C/N ratio suggesting a lower N concentration on the surface. At least three types of nitrogen species are found in N-doped CNTs: pyridinic, pyrrolic and quaternary nitrogen. Nitrogen peak deconvolution indicated the presence of 29% pyridinic nitrogen, 31% of pyrrolic nitrogen, 12% of quaternary nitrogen, and 28% of nitrogen oxides.

XRD analyses of the samples showed a slight decrease of the  $d_{002}$  distance with the nitrogen content, i.e. from 3.43 Å for CNTs to 3.36 Å for N-CNTs. Such a phenomenon has already been reported for N-doped carbon nanostructures [29]. TGA/DTA analyses under air (not shown) for CNTs showed a well-defined peak near 600°C related to the oxidation of a well-organized carbon structure. On the other hand, sample N-CNTs showed an oxidation temperature of *ca.* 465°C, which suggests the presence of more defective and reactive carbon. BET measurements showed that the surface areas tend to be larger for CNTs compared to the samples N-CNTs (Table 5.1), in accordance with the larger measured external mean diameter for the nitrogen rich samples. Raman spectra (not shown) showed the presence of one strong first order peak at  $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$  (G-band) and three second order features at  $\sim 1330\text{ cm}^{-1}$  (D-band),  $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$  (G'-band) and  $\sim 2940\text{ cm}^{-1}$ , typical of multi-walled CNTs [30]. The second-order peak around  $2940\text{ cm}^{-1}$  is a combination of the D and G bands [31]. The ratio of D and G band intensities can be used to evaluate defects in the CNTs structures. The influence of nitrogen in the CNTs can also be evaluated by the ratio of G' and G intensities (Table 5.1). It can be observed two effects as N content in the CNTs increases: the  $I_D/I_G$  ratio increase and the relative intensity of the G' band decreases. These results are consistent with the presence of N in the CNT structure, *i.e.* there is an increased of defects in the CNT structure in the presence of nitrogen [30-32].



**Figure 5.2:** N 1s XPS spectrum of N-CNTs

We also investigated the potential use of these CNTs as support for ruthenium or palladium catalysts. Indeed, high metal dispersions have already been reached on N-doped CNTs [33-36]. A series of Ru and Pd catalysts were prepared by wetness impregnation from  $[Ru(NO)(NO_3)_3]$  and  $[Pd(NO_3)_2(H_2O)_2]$ , respectively. TEM micrographs and particle size distribution are shown on Figure 5.3.



**Figure 5.3:** TEM micrographs and particle size distribution of the catalysts: a) Pd/CNT (scale bar = 100 nm); b) Pd-N-CNT (scale bar = 50 nm); c) Ru/CNT (scale bar = 100 nm); and d) Ru/N-CNT (scale bar = 50 nm).

It is clear that the metal dispersion increases with the nitrogen content in the CNTs. For the palladium catalysts, the mean Pd particle size was 4.9 nm (Pd/CNT) > 1.8 nm (Pd/N-CNT). The same tendency has been observed for the Ru catalysts, for which the mean particle size was 3 nm (Ru/CNT) > 2.4 nm (Ru/N-CNT). The higher dispersion obtained on Ru/CNT compared to Pd/CNT can be attributed to the higher energy of the Ru-C bond (4.43 eV) compared to the Pd-C bond (1.90 eV) [37]. As far as metallic particle location is concerned (exohedral vs endohedral grafting), the nature of the support as well as the impregnation procedure should favor exohedral particle grafting.

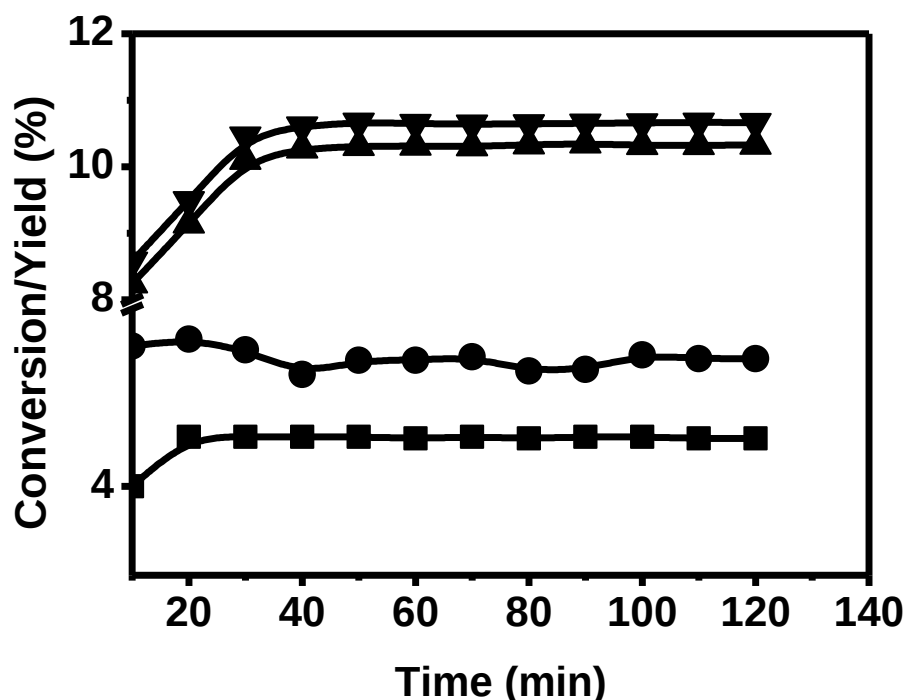
Thus, for N-CNTs, their structure (absence of open inner cavity) precludes any endohedral grafting. For CNTs, the absence of oxidative treatment on purified CNTs (for example with  $\text{HNO}_3$ ) that allows CNT opening is not favorable to metallic particle grafting.[38]

**3.2 Decomposition of isopropyl alcohol on CNTs and N-CNTs**

The decomposition of isopropanol was applied to these systems as a method of characterizing the influence of nitrogen and/or metallic function on the acid-base properties. It is known that results obtained in the acid characterization of solids by using static methods, such as  $\text{NH}_3$ -TPD and adsorption of basic probe molecules (pyridine, deuterated acetonitrile) coupled to IR spectroscopy, agree very well with those obtained by dynamic studies, as demonstrated in the case of the decomposition of IPA, where the most active catalysts are that which exhibits the highest acidity. For activated carbon, it is known that the acidic carbons show higher steady state conversions for IPA decomposition than those corresponding to the basic carbons.[39] Carbon oxidation with oxidants in the liquid or gas phase, which introduces carboxylic acid surface groups, leads to an increased catalytic activity of carbon materials and the dominant process is dehydration of the alcohol.[40, 41] Activated carbon modification by contact with ammonia results in a decrease in the catalytic activity and a significant increase in the contribution of dehydrogenation of IPA[40].

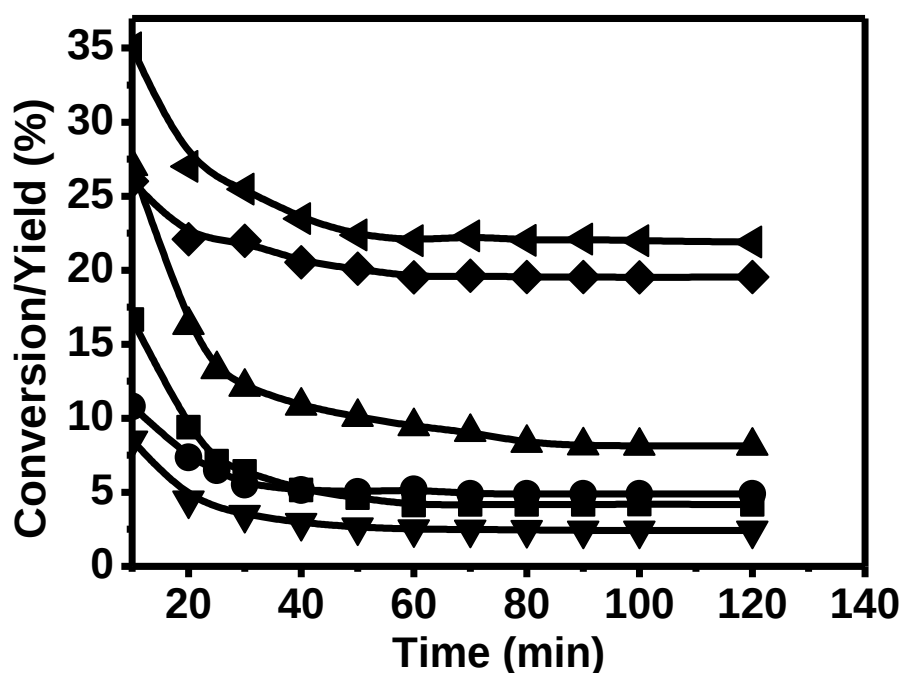
The results presented in Figures 5.4 and 5.5 show clearly the effect of the modification of CNTs by nitrogen. Figure 5.4 displays the evolution of isopropanol conversion and acetone yield versus the time on stream at 210°C on CNTs, a support presenting very few functional groups. Experiments were conducted either in the absence ( $\text{N}_2$ ) or in the presence of oxygen (air) in the reaction mixture. It should be noted that the presence of oxygen contributes to exalt the basic properties of the catalysts [13]. We note the total absence of dehydration products in the case of non-modified CNTs. We observe the formation of acetone reflecting the basic character of this material. Furthermore, the basic character of the studied catalysts is improved by oxygen addition in the reaction mixture. Although, there is a general agreement about the type of surface functionalities that determines the acidic character of a carbon material, the nature carbon basic surfaces remains controversial and open for investigation [42]. Generally speaking oxygen-containing functionalities (*i.e.*, chromene, pyrone, ketones, quinones) and non-heteroatomic Lewis base sites, characterized by regions of  $\pi$  electron density on the carbon basal planes govern carbon basicity [43, 44]. In general, air oxidation yields carbons possessing a less acidic surface and consequently, more easily distinguishable amphoteric properties than those of carbons oxidized with nitric acid. It has been demonstrated that oxidation of activated carbon in the gas phase increases mainly the concentration of hydroxyl and carbonyl surface groups[44]. Oxidation of carbons with hot air

resulted in a greater proportion of relatively weak acidic surface functional groups (*i.e.*, phenolic) [45].



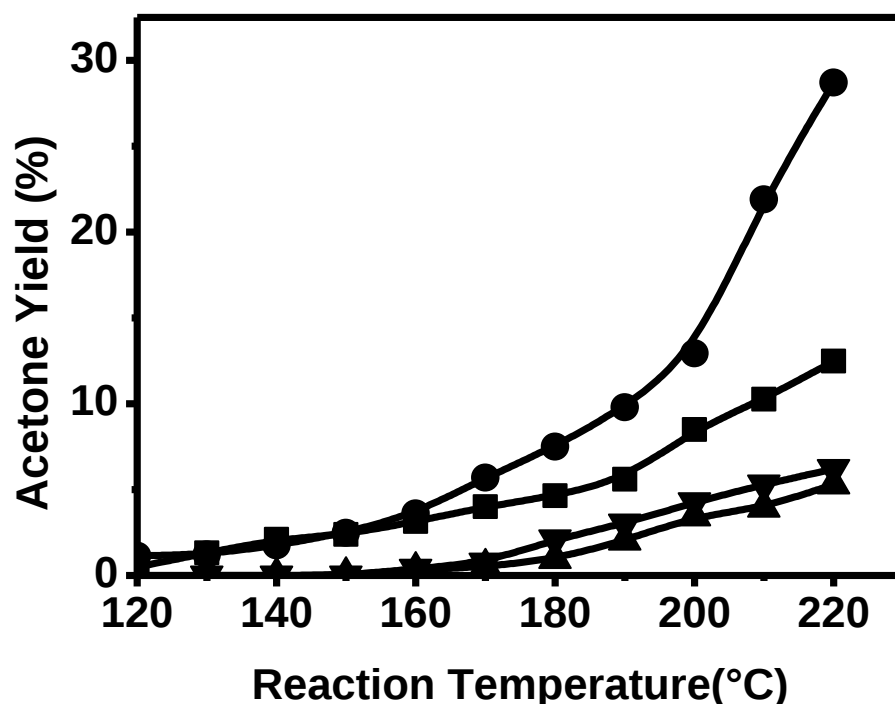
**Figure 5.4:** Catalytic activity of CNTs *versus* time at 210° C. Acetone Yield (■), IPA conversion (●) in absence of air. Acetone yield (▲) and IPA conversion (▼) in presence of air.

In contrast to CNTs, N-CNTs are active in dehydration and dehydrogenation (Fig. 5.5). We measured a steady 8.3% conversion under nitrogen. The formation of acetone and that of propene increased significantly in the presence of oxygen. The introduction of nitrogen changed both the acidic and basic properties. The dehydrogenation activity involves basic or redox sites in the presence of oxygen. It should be noted that the influence of the nitrogen content on the acid-base properties has been studied in the case of oxides or phosphates. Thus, oxynitri-desalumino-phosphates (ALPON) have been reported in the literature [46-50]. Increasing the nitrogen content results in a reduction of the acidity and increase the basic character [49,50]. The appearance of the dehydrating activity after modification is due to the appearance of basic sites that participate to propene formation. This finding is corroborated by the absence of any dehydrating activity on CNTs in the selected operating conditions.

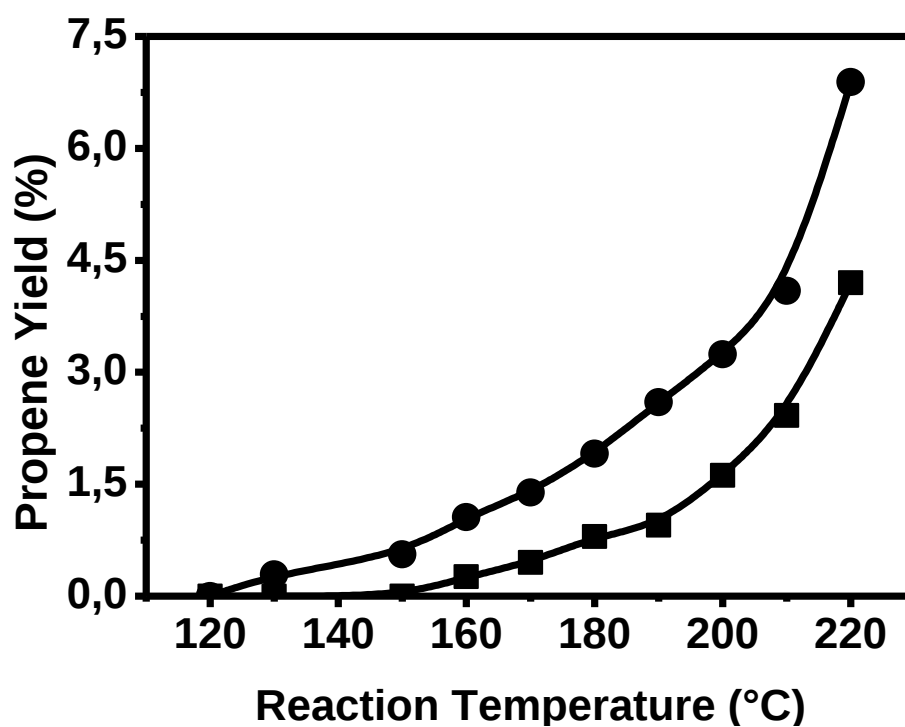


**Figure 5.5:** Catalytic activity of N-CNTs *versus* time at 210 °C. Propene yield (▼), acetone yield (●), and IPA conversion (▲) in absence of air; propene yield (■), acetone yield (◆), and IPA conversion (◄) in presence of air.

Figure 5.6 shows the evolution of the dehydrogenating activity over the CNTs and N-CNTs catalysts *versus* reaction temperature in absence and presence of oxygen in the reaction mixture. Comparison of the obtained acetone yield values shows that the formation of acetone is promoted by CNT nitrogen doping, and remarkably improved in the presence of oxygen. Furthermore, Figure 5.7 shows the evolution of the dehydrating activity of N-CNTs according to the temperature, in absence and in presence of oxygen in the reaction mixture.



**Figure 5.6:** Acetone yield *versus* reaction temperature over the CNTs catalysts in absence (▲) and presence (■) of air; and over N-CNTs in absence (▼) and presence (●) of air.



**Figure 5.7:** Propene yield *versus* reaction temperature over N-CNTs catalysts in the absence (■) and presence (●) of air.

Despite the low activity observed, the influence of doping CNTs with nitrogen is clearly shown since the dehydration reaction is almost nonexistent in the case of pristine CNTs. This result can be rationalized either by the presence of new acid sites or by a change in the mechanism of the reaction and the participation of new basic sites created by the introduction of nitrogen. As shown by XPS analysis there are four types of nitrogen present in the N-CNTs (29% pyridinic nitrogen, 31% of pyrrolic nitrogen, 12% of quaternary nitrogen, and 28% of nitrogen oxides). The relative abundance and the chemical environment of these N-containing groups are expected to determine the acid/base properties of the nanotubes. Therefore it is imperative to understand the electron donor/acceptor properties of these groups. Of these four types, the  $sp^2$  hybridized quaternary N, substituting a carbon atom of the graphitic matrix, is under-coordinated and contributes to one electron to the conjugated  $\pi$  system of the aromatic carbon matrix. The result of this is the delocalization of the electrons of the nitrogen atoms. Therefore removing an electron from this nitrogen, *i.e.* the uptake of  $H^+$  by the nitrogen atom, will decrease the aromaticity of the system, which is energetically unfavorable. Therefore these nitrogen are not expected to display any basic behavior, and the quaternary nitrogen does not contribute to the basicity of the N-CNTs. The  $sp^3$  hybridized nitrogen atom in pyrrole is also part of an aromatic network. Protonation of the nitrogen atom requires electron donation to the  $H^+$  ion, and results in a loss of aromaticity of the fivefold ring, which is energetically unfavorable. Therefore pyrrole will have an acidic character rather than a basic one, as was also experimentally established [51]. The N-O species, essentially being an oxidized form of pyridinic N, have been reported to have acidic character [52]. pKa values below 3 were found for pyridine N-oxides and comparable compounds, determined from protonation experiments. With its electron lone pair pyridinic nitrogen can act as both a Lewis base and a Brønsted base and thus can interact with a proton. Therefore, of all the N types mentioned above, only the pyridinic type is expected to present a basic character. Nevertheless, the presence of amine species cannot be ruled out. Several authors report on amine species found in nitrogen incorporated carbon depositions by XPS analysis with a binding energy around 399.4 eV [53]. With XPS however, the amine peak is difficult to discern from adjacent overlapping peaks, *viz.* pyridinic N and pyrrolic N.

As far as the presence of air is concerned, it induces a decrease of the selectivity of the N-CNTs towards propene and an increase of acetone selectivity. Such a phenomenon has already been reported for acidic carbon catalysts, for which in the absence of oxygen, the

catalysts dehydrate isopropanol to propylene. In the presence of oxygen, the acidic carbons show higher conversion values and part of the isopropanol suffers oxidative dehydrogenation yielding acetone as well as propylene, although at high isopropanol steady state conversion values only propylene is obtained [39].

The values of apparent activation energies are shown in Table 5.2.

**Table 5.2:** Activation energies of the catalysts.

| Catalyst  | Gas            | Ea <sup>a</sup> (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | Ea <sup>b</sup> (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | Acetone TOF<br>(s <sup>-1</sup> ) | Propene<br>TOF<br>(s <sup>-1</sup> ) |
|-----------|----------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| CNTs      | N <sub>2</sub> | 104                                     | -                                       |                                   |                                      |
| N-CNTs    | N <sub>2</sub> | 98.7                                    | 79.9                                    |                                   |                                      |
| CNTs      | air            | 42.7                                    | -                                       |                                   |                                      |
| N-CNTs    | air            | 60.2                                    | 56.5                                    |                                   |                                      |
| Pd/CNTs   | N <sub>2</sub> | 78.3                                    | -                                       | 186                               |                                      |
| Pd/N-CNTs | N <sub>2</sub> | 77.08                                   | -                                       | 380                               |                                      |
| Pd/CNTs   | air            | 44.2                                    | -                                       | 443                               |                                      |
| Pd/N-CNTs | air            | 104.5                                   | -                                       | 594                               |                                      |
| Ru/CNTs   | N <sub>2</sub> | 99.34                                   | 52.4                                    | 36                                | 8                                    |
| Ru/N-CNTs | N <sub>2</sub> | 63.2                                    | -                                       | 97                                |                                      |
| Ru/CNTs   | air            | 44.9                                    | -                                       | 34                                |                                      |
| Ru/N-CNTs | air            | 73.8                                    | -                                       | 101                               |                                      |

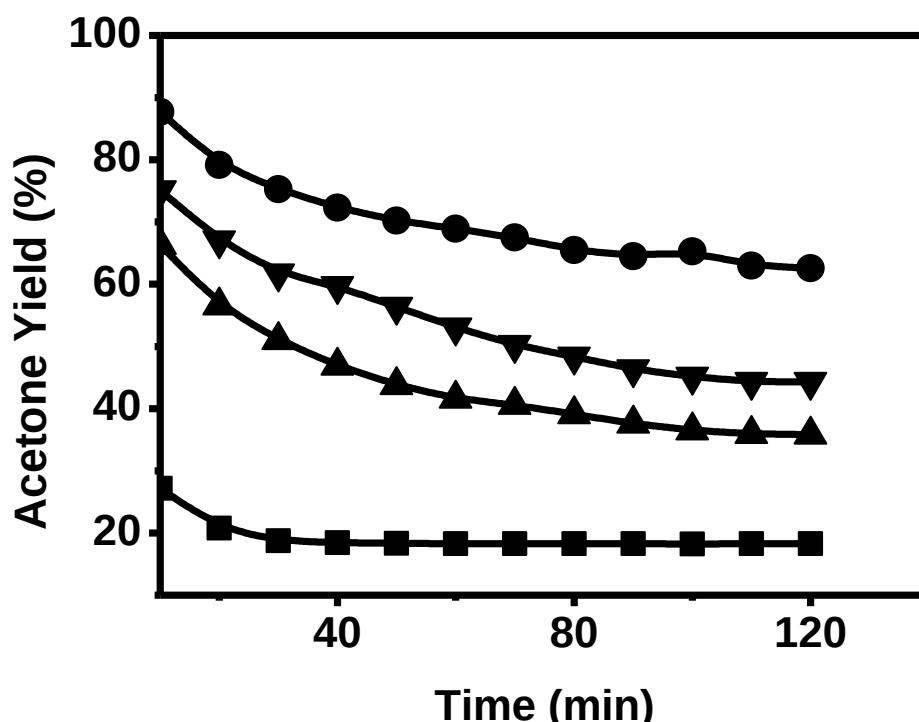
a) Dehydrogenation; b) Dehydration

We note that the values obtained are in good agreement with the values usually obtained by other authors [54], with a significant decrease in the presence of air in the reaction mixture.

### 3.3 Decomposition of isopropyl alcohol on supported catalysts

The Ru and Pd loading on CNTs and N-CNTs alter their catalytic behavior. A promoting effect is particularly obvious as regards to the formation of acetone. Figure 5.8 shows the

evolution of the formation of acetone as a function of time on the Pd and Ru supported on CNTs and N-CNTs. Activity is measured in the absence of air in the reaction mixture and at 210 °C.

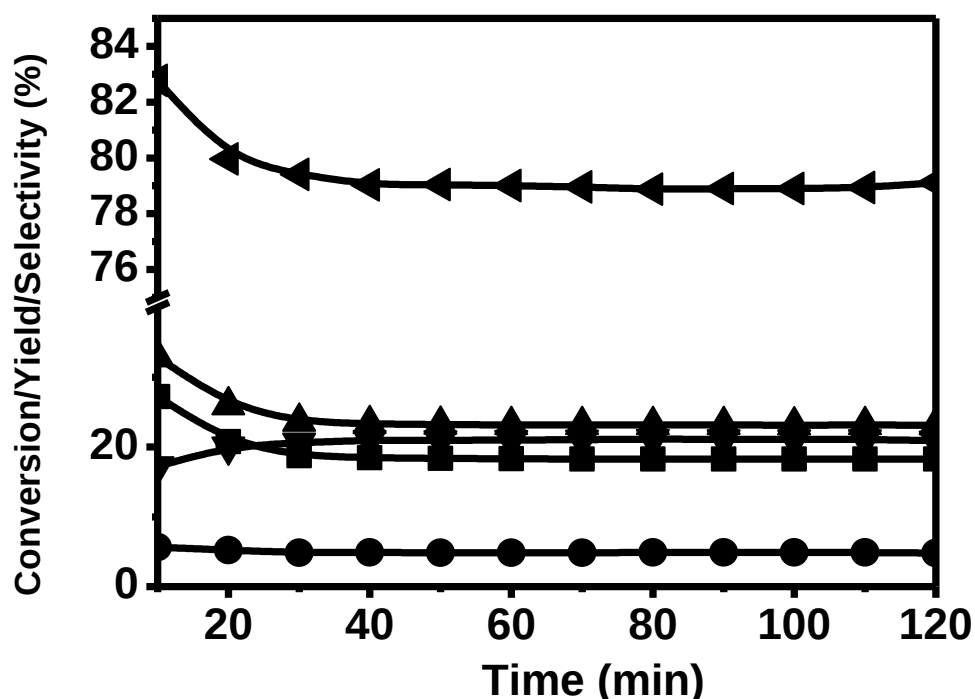


**Figure 5.8:** Acetone yield *versus* time in the absence of air over Ru/CNTs (■); Pd/CNTs (▲); Ru/N-CNTs (▼); and Pd/N-CNTs (●). Reaction temperature: 210°C.

Whatever the support, the use of palladium catalyst results in a much higher activity (Table 5.2). The presence of N-CNTs plays an important role in promoting the formation of acetone on the two metals used. The TOF obtained with the Pd/N-CNTs are comparable to the higher reported up to day in the literature [55].

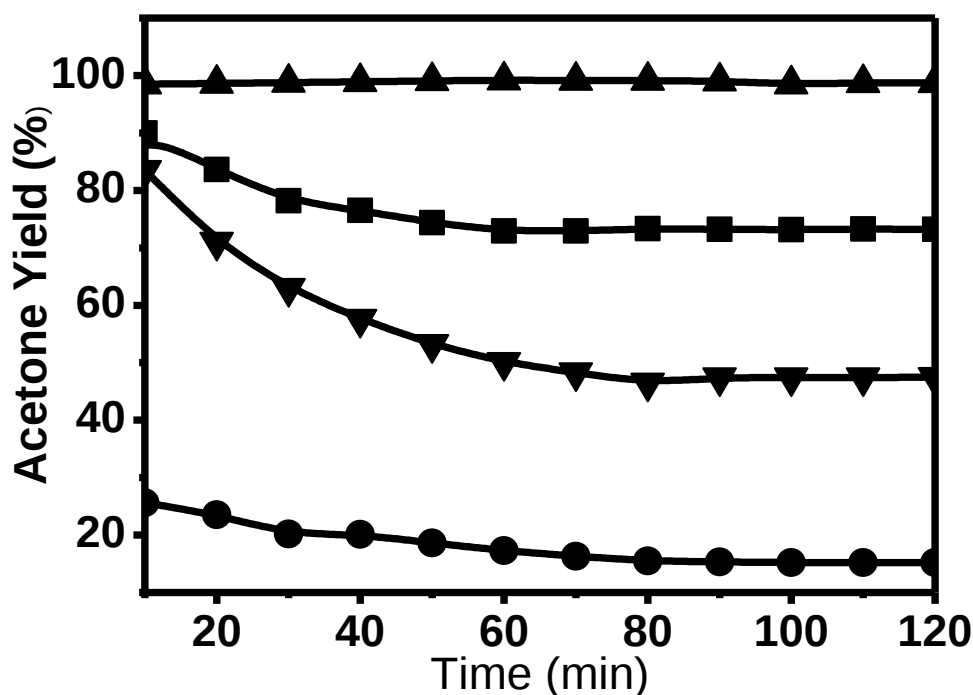
However, it is also noteworthy that the selectivity changes depending on the metal and the support. In the case of palladium, whatever the support, the selectivity is 100 % in acetone. In the case of ruthenium, in the presence CNTs, selectivity to acetone was lower because of the formation of propene and propane (about 1 %) (Fig. 5.9). The most plausible interpretation is the appearance of acid sites of different strengths due to the presence of ruthenium. Considering the small particle size measured it seems reasonable to propose that Ru nanoparticles should be oxidized at least on their surface, and that Lewis  $\text{RuO}_2$  or Brönsted/Lewis Ru-OH sites should be present on the Ru catalysts [56]. Palladium, which present a much higher redox potential than Ru ( $E^0 = 0.951 \text{ V Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ ,  $E^0 = 0.455 \text{ V Ru}^{2+}/\text{Ru}^0$ ,

$E^0 = 0.951 \text{ V Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ ) should be present mainly in the metallic state on carbon supports. Spontaneous oxidation of Ru/CNT catalyst in air has recently been reported by some of us.[57] We can rationalize the propene formation on Ru catalysts because of the presence of Brönsted-type acid centers (Ru-OH). Indeed, it has been shown that a higher surface acidity, because of the presence of Brönsted-type acid centers, favors the dehydration of IPA [58]. Propane is generally obtained on catalysts presenting Brönsted sites [59].



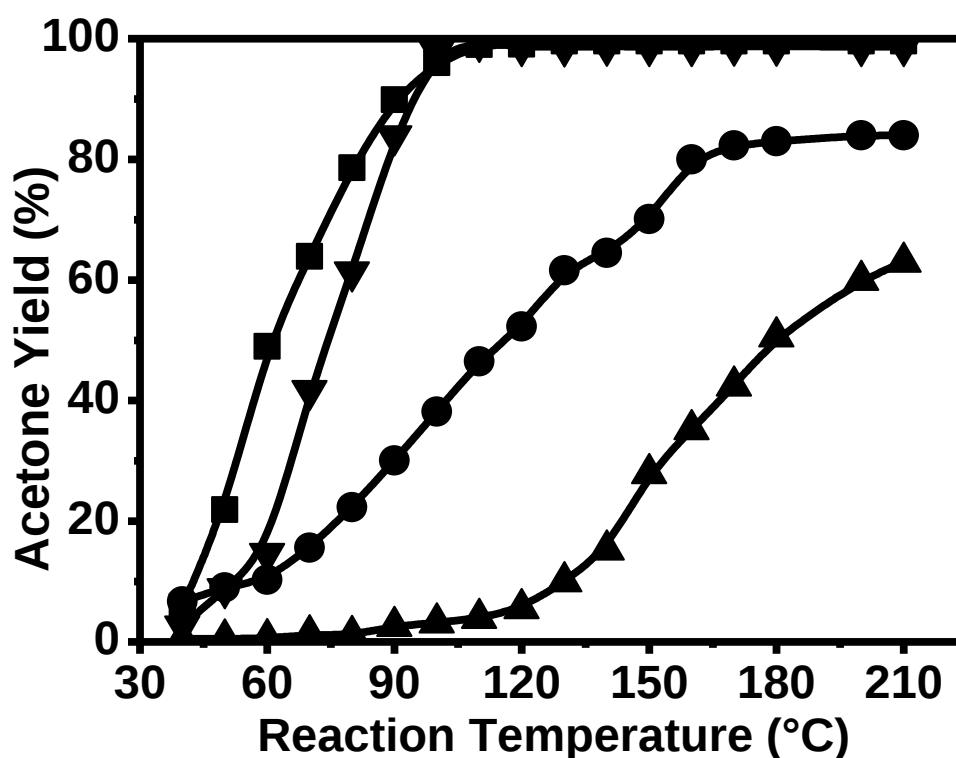
**Figure 5.9:** Propene yield (●), acetone yield (■), IPA conversion (▲), propene selectivity (▼), acetone selectivity (◄), over Ru/N-CNTs *versus* time in absence of oxygen at 210°C.

Figure 5.10 displays the results obtained on the same Pd and Ru catalysts supported on the two supports with air into the reaction mixture at 115 °C. We note that the Pd-containing catalysts are very stable under these operating conditions, and more active than the Ru ones. It should also be noted that the metals supported on N-CNTs are more active. No CO<sub>2</sub> production was observed under the experimental conditions used. The results obtained confirm the basicity of the catalysts prepared, which appears more pronounced in the presence of oxygen. The metal sites act through activation of oxygen and the formation of negatively charged oxygen species[60].



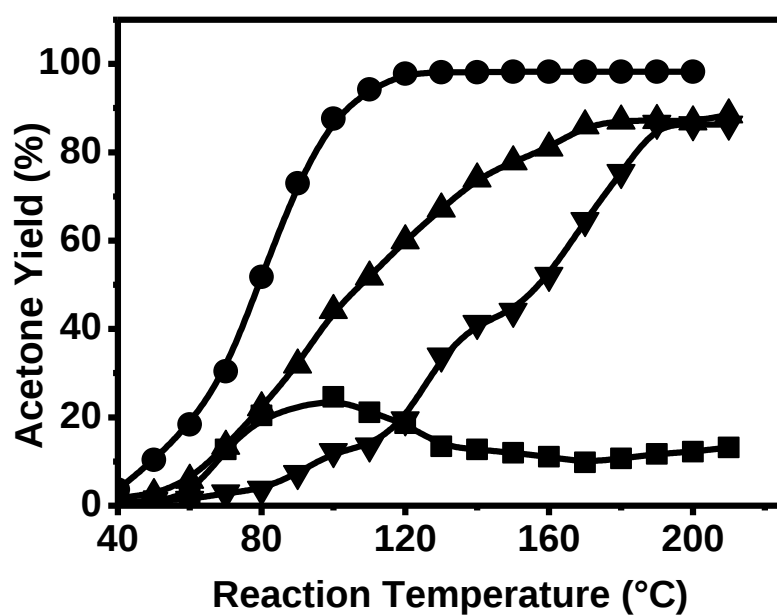
**Figure 5.10:** Acetone yield variation *versus* time on stream in the presence of air at 115°C over Ru/CNTs (●), Ru/N-CNTs (▼), Pd/CNTs (■), and Pd/N-CNTs (▲)

As already reported above, the best catalytic performances are obtained for the metal catalysts supported on N-CNTs. This trend is well confirmed by measuring changes in activity as a function of the reaction temperature. Thus, Figure 5.11 shows the evolution of the catalytic activity of Pd catalysts supported on CNTs and N-CNTs in the presence and absence of oxygen as a function of temperature. We note that in the absence of air, the nature of the support has some influence since the activity is more important for the Pd supported on N-CNTs. In the presence of air in the reaction mixture, the activity does not seem to depend on the nature of support.



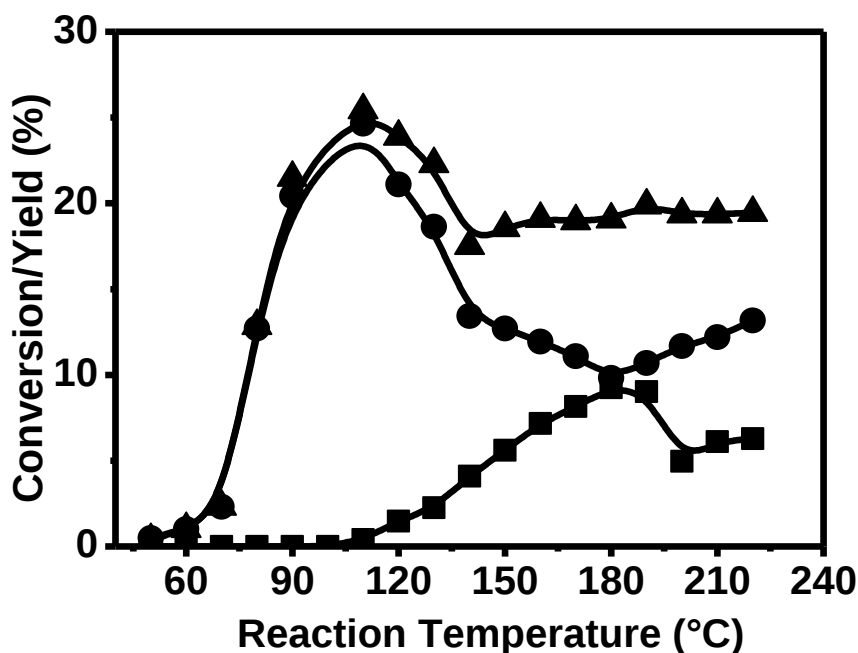
**Figure 5.11:** Acetone yield over Pd/CNTs catalysts *versus* reaction temperature in absence (▲) and presence (▼) of air, and over Pd/N-CNTs in absence (●) and in presence (■) of air.

Similarly, Figure 5.12 shows the evolution of the catalytic activity of the Ru supported on CNTs and N-CNTs according to the reaction temperature in the presence and absence of air in the reaction mixture. Unlike the case of Pd catalysts, the Ru catalysts activity depends on the nature of the support in the presence of air. Thus, the Ru/N-CNTs catalyst is more active than the Ru/CNTs catalyst. However, the most remarkable result is that obtained with Ru/CNTs in the absence of air.



**Figure 5.12:** Acetone yield versus reaction temperature, over Ru/CNTs catalysts, in absence (■) and presence (▼) of air, and over Ru/N-CNTs in absence (▲) and presence (●) of air.

As it was mentioned earlier, this is the only catalyst that led to a significant amount of propene (Figure 5.13).



**Figure 5.13:** Isopropanol conversion, (▲), propene yield (●), and acetone yield (■) variation versus reaction temperature in absence of air.

Note that increasing the dehydrating activity corresponds to the decrease in the dehydrogenation activity. In this case, we can assume that the two reactions have a common intermediate or involve at least one common type of sites[61].

### 4. Conclusion

CNTs and nitrogen doped CNTs have been prepared by CVD and used as support for palladium and ruthenium deposition. Higher dispersions were obtained on the N-doped nanotubes. N-CNTs are more active than the relatively inert CNTs for IPA decomposition. While CNTs produce only acetone (basic sites), N-CNTs produce both acetone and propene (basic and acidic sites). The nitrogen doping induces the appearance of redox properties, which appear when oxygen is present in the reaction mixture. The dehydrogenation of IPA over N-doped CNTs and CNT supported Pd and Ru catalysts revealed that Pd was much more active than Ru, and Pd catalysts were selective towards acetone when supported on the two used supports. In contrast, Ru supported on similar supports lead to dehydration and dehydrogenation products, mainly in presence of nitrogen as carrier gas. The use of Pd/N-CNTs catalyst allow to reach turnover frequencies as high as  $600\text{ s}^{-1}$  with 100% selectivity towards acetone formation.

### 5. References

1. Lauron-Pernot, H., *Evaluation of Surface Acido-Basic Properties of Inorganic-Based Solids by Model Catalytic Alcohol Reaction Networks*. Catalysis Reviews, 2006. **48**(3): p. 315-361.
2. Turek, W. and A. Krowiak, *Evaluation of oxide catalysts' properties based on isopropyl alcohol conversion*. Applied Catalysis A: General, 2012. **417–418**(0): p. 102-110.
3. Gervasini, A. and A. Auroux, *Acidity and basicity of metal oxide surfaces II. Determination by catalytic decomposition of isopropanol*. Journal of Catalysis, 1991. **131**(1): p. 190-198.
4. Rioux, R.M. and M.A. Vannice, *Dehydrogenation of isopropyl alcohol on carbon-supported Pt and Cu–Pt catalysts*. Journal of Catalysis, 2005. **233**(1): p. 147-165.

5. Moreno-Castilla, C., et al., *Group 6 metal oxide-carbon aerogels. Their synthesis, characterization and catalytic activity in the skeletal isomerization of 1-butene*. Applied Catalysis A: General, 1999. **183**(2): p. 345-356.
6. Moreno-Castilla, C., et al., *Dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by oxidized activated carbons with varying surface acidic character*. Carbon, 2001. **39**(6): p. 869-875.
7. Bedia, J., et al., *Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol*. Carbon, 2009. **47**(1): p. 286-294.
8. Carrasco-Marín, F., A. Mueden, and C. Moreno-Castilla, *Surface-treated activated carbons as catalysts for the dehydration and dehydrogenation reactions of ethanol*. Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(46): p. 9239-9244.
9. Al-Daous, M.A., A.A. Manda, and H. Hattori, *Acid–base properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported gold nanoparticles*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012. **363–364**(0): p. 512-520.
10. Ogo, S., A. Onda, and K. Yanagisawa, *Hydrothermal synthesis of vanadate-substituted hydroxyapatites, and catalytic properties for conversion of 2-propanol*. Applied Catalysis A: General, 2008. **348**(1): p. 129-134.
11. Campelo, J.M., et al., *Conversion of Alcohols ( $\alpha$ -Methylated Series) on ALPO<sub>4</sub> Catalysts*. Journal of Catalysis, 1995. **151**(2): p. 307-314.
12. Gervasini, A., J. Fenyvesi, and A. Auroux, *Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition*. Catalysis Letters, 1997. **43**(1-2): p. 219-228.
13. Yasu-eda, T., et al., *Selective oxidation of alcohols with molecular oxygen over Ru/CaO–ZrO<sub>2</sub> catalyst*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010. **323**(1–2): p. 7-15.
14. Mears, D.E. and M. Boudart, *The dehydrogenation of isopropanol on catalysts prepared by sodium borohydride reduction*. AIChE Journal, 1966. **12**(2): p. 313-321.
15. Rioux, R.M. and M.A. Vannice, *Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation over copper catalysts*. Journal of Catalysis, 2003. **216**(1–2): p. 362-376.

16. Pepe, F., et al., *Catalytic behavior and surface chemistry of copper/alumina catalysts for isopropanol decomposition*. Journal of Catalysis, 1985. **91**(1): p. 69-77.
17. Alvarez-Merino, M.A., et al., *Tungsten catalysts supported on activated carbon: I. Preparation and characterization after their heat treatments in inert atmosphere*. Journal of Catalysis, 2000. **192**(2): p. 363-373.
18. Moreno-Castilla, C., et al., *Influence of carbon–oxygen surface complexes on the surface acidity of tungsten oxide catalysts supported on activated carbons*. Carbon, 2003. **41**(6): p. 1157-1167.
19. Zawadzki, J., et al., *IR study of adsorption and decomposition of propan-2-ol on carbon and carbon-supported catalysts*. Carbon, 2001. **39**(2): p. 187-192.
20. Han, Y., J. Shen, and Y. Chen, *Microkinetic analysis of isopropanol dehydrogenation over Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2001. **205**(1–2): p. 79-84.
21. Wang, H., T. Maiyalagan, and X. Wang, *Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications*. ACS Catalysis, 2012. **2**(5): p. 781-794.
22. Liu, G., et al., *A review of the development of nitrogen-modified carbon-based catalysts for oxygen reduction at USC*. Catalysis Science & Technology, 2011. **1**(2): p. 207-217.
23. Boehm, H.-P., *Catalytic Properties of Nitrogen-Containing Carbons*, in *Carbon Materials for Catalysis*. 2008, John Wiley & Sons, Inc. p. 219-265.
24. Koós, A.A., et al., *Effect of the experimental parameters on the structure of nitrogen-doped carbon nanotubes produced by aerosol chemical vapour deposition*. Carbon, 2009. **47**(1): p. 30-37.
25. Florea, I., et al., *3D Analysis of the Morphology and Spatial Distribution of Nitrogen in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes by Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy Tomography*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(23): p. 9672-9680.
26. O'Byrne, J.P., et al., *Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes: Growth, Mechanism and Structure*. ChemPhysChem, 2011. **12**(16): p. 2995-3001.

27. Yadav, R., et al., *Effect of Growth Temperature on Bamboo-shaped Carbon-Nitrogen (C-N) Nanotubes Synthesized Using Ferrocene Acetonitrile Precursor*. Nanoscale Research Letters, 2008. **4**(3): p. 197 - 203.
28. He, M., et al., *CVD Growth of N-Doped Carbon Nanotubes on Silicon Substrates and Its Mechanism*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(19): p. 9275-9279.
29. Geng, D., et al., *Nitrogen doping effects on the structure of graphene*. Applied Surface Science, 2011. **257**(21): p. 9193-9198.
30. Dresselhaus, M.S., et al., *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. Physics Reports, 2005. **409**(2): p. 47-99.
31. Bulusheva, L.G., et al., *Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes*. physica status solidi (b), 2008. **245**(10): p. 1971-1974.
32. Sharifi, T., et al., *Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion*. Carbon, 2012. **50**(10): p. 3535-3541.
33. Mabena, L., et al., *Nitrogen-doped carbon nanotubes as a metal catalyst support*. Applied Nanoscience, 2011. **1**(2): p. 67-77.
34. Vinayan, B.P. and S. Ramaprabhu, *Platinum-TM (TM = Fe, Co) alloy nanoparticles dispersed nitrogen doped (reduced graphene oxide-multiwalled carbon nanotube) hybrid structure cathode electrocatalysts for high performance PEMFC applications*. Nanoscale, 2013. **5**(11): p. 5109-5118.
35. Chen, Y., et al., *Nitrogen Doping Effects on Carbon Nanotubes and the Origin of the Enhanced Electrocatalytic Activity of Supported Pt for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(9): p. 3769-3776.
36. Abate, S., et al., *On the Nature of Selective Palladium-Based Nanoparticles on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for the Direct Synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. ChemCatChem, 2013. **5**(7): p. 1899-1905.
37. Nakada, K. and A. Ishii, *Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation*. Solid State Communications, 2011. **151**(1): p. 13-16.
38. Trang Nguyen, T. and P. Serp, *Confinement of Metal Nanoparticles in Carbon Nanotubes*. ChemCatChem, 2013. **5**(12): p. 3595-3603.

39. J. Bedia, et al., *Isopropanol decomposition on carbon based acid and basic catalysts*. Catalysis Today, 2010. **158**(1–2).
40. Jasińska, E., B. Krzyżyńska, and M. Kozłowski, *Activated Carbon Modified with Different Chemical Agents as a Catalyst in the Dehydration and Dehydrogenation of Isopropanol*. Catalysis Letters, 2008. **125**(1-2): p. 145-153.
41. Andrew R. Ferensa, et al., *Selective decomposition of isopropanol using as prepared and oxidized graphite nanofibers*. Carbon, 2012. **50**(1): p. 192–200.
42. Fuente, E., et al., *Basic Surface Oxides on Carbon Materials: A Global View*. Langmuir, 2003. **19**(8): p. 3505-3511.
43. Montes-Morán, M.A., et al., *On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview*. Carbon, 2004. **42**(7): p. 1219-1225.
44. Shafeeyan, M.S., et al., *A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010. **89**(2): p. 143-151.
45. Strelko Jr, V., D.J. Malik, and M. Streat, *Characterisation of the surface of oxidised carbon adsorbents*. Carbon, 2002. **40**(1): p. 95-104.
46. Wiame, H., C. Cellier, and P. Grange, *Identification of the Basic Site on the Aluminovanadate Oxynitride Catalysts*. Journal of Catalysis, 2000. **190**(2): p. 406-418.
47. Busca, G., et al., *FT-IR study of the surface properties of silicon nitride*. Materials Chemistry and Physics, 1986. **14**(2): p. 123-140.
48. Lednor, P.W. and R. de Ruiter, *The use of a high surface area silicon oxynitride as a solid, basic catalyst*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1991(22): p. 1625-1626.
49. Massinon, A., et al., *Influence of nitrogen content on the acid-base properties of aluminophosphate oxynitrides*. Applied Catalysis A: General, 1996. **137**(1): p. 9-23.
50. Grange, P., et al., *Influence of nitrogen content of a new aluminophosphate oxynitride catalyst: A1PON in Knoevenagel condensation*. Applied Catalysis A: General, 1994. **114**(2): p. L191-L196.

51. Iwao Shimoyama, et al., *Study of electronic structure of graphite-like carbon nitride*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2001. **114–116**: p. 841–848.
52. M. Balón, et al., *The acid-base properties of pyrrole and its benzologs indole and carbazole. A reexamination from the excess acidity method*. Tetrahedron, 1989. **45(23)**: p. 7501-7504.
53. Kundu, S., et al., *The formation of nitrogen-containing functional groups on carbon nanotube surfaces: a quantitative XPS and TPD study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12(17)**: p. 4351-4359.
54. Povarova, E.I., A.I. Pylinina, and I.I. Mikhaleenko, *Catalytic dehydrogenation of propanol-2 on Na-Zr phosphates containing Cu, Co, and Ni*. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2012. **86(6)**: p. 935-941.
55. Deepak Kulkarni and I.E. Wachs, *Isopropanol oxidation by pure metal oxide catalysts: number of active surface sites and turnover frequencies*. Applied Catalysis A: General, 2002. **237(1-2)**: p. 121–137.
56. Oishi, T., K. Yamaguchi, and N. Mizuno, *An Efficient One-Pot Synthesis of Nitriles from Alcohols or Aldehydes with NH<sub>3</sub> Catalyzed by a Supported Ruthenium Hydroxide*. Topics in Catalysis, 2010. **53(7-10)**: p. 479-486.
57. Bruno F. Machado, et al., *Understanding the surface chemistry of carbon nanotubes: Toward a rational design of Ru nanocatalysts*. Journal of Catalysis, 2014. **309**: p. 185–198.
58. A.F. Pérez-Cadenas, et al., *Tungsten oxide catalysts supported on activated carbons: effect of tungsten precursor and pretreatment on dispersion, distribution, and surface acidity of catalysts*. Journal of Catalysis, 2003. **217** p. 30–37.
59. Rouimi, M., M. Ziyad, and J. Leglise, *Characterization and activity of CoMo/AlPO<sub>4</sub> catalysts* Phosphorus Research Bulletin, 1999. **10**: p. 418-423.
60. Meira, D.M., et al., *Vanadium oxides supported on hydrotalcite-type precursors: the effect of acid-base properties on the oxidation of isopropanol*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2006. **23**: p. 351-358.

61. K. Tanabe, et al., *Studies in surface science and catalysis*. New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties, ed. M.M. K. Tanabe, H. Hattori, Y. Ono. Vol. 51. 1990, Amsterdam: Elsevier.

***Chapitre VI :***  
***Green alcohol oxidation on palladium  
catalysts supported on amphiphilic hybrid  
carbon nanotubes***

**Sommaire**

|                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abstract .....                                                                                            | 165 |
| 1. Introduction .....                                                                                     | 165 |
| 2. Material and methods .....                                                                             | 166 |
| 2.1 CNT synthesis.....                                                                                    | 166 |
| 2.2 Pd/CNT catalyst preparation .....                                                                     | 166 |
| 2.3 Characterization.....                                                                                 | 166 |
| 2.4 Catalytic test .....                                                                                  | 167 |
| 3. Results and discussion.....                                                                            | 167 |
| 3.1 Magnetic amphiphilic hybrid carbon nanotube synthesis, functionalization and<br>characterization..... | 167 |
| 3.2 Alcohol oxidation .....                                                                               | 175 |
| 4. Conclusion.....                                                                                        | 181 |
| 5. References .....                                                                                       | 181 |

### **Abstract**

In this work, unique amphiphilic magnetic hybrid carbon nanotube that contain on the same nanotube two different sections: a hydrophobic undoped part connected to a hydrophilic N-doped segment are synthesized and used as tensioactive supports for palladium catalysts. These new Pd-supported catalysts have been used in the alcohol oxidation reaction using molecular oxygen in the liquid phase. The oxidation of 2-heptanol produces selectively the ketone, the oxidation of benzyl alcohol is very selective towards the aldehyde, and ethanol oxidation produces selectively acetic acid.

### **1. Introduction**

The oxidation of alcohols to aldehydes and ketones is one of the predominant reactions in organic chemistry, since aldehydes and ketones serve as starting material for a multitude of other reactions, but these compounds do not have the same broad commercial availability or stability of alcohols [1]. The synthesis of aldehydes may entails a selectivity problem - namely, their further oxidation to carboxylic acids - which can only be overcome through the selection of an appropriate oxidant. The application of heterogeneous catalysis and molecular oxygen (or hydrogen peroxide) to oxidation reactions offers a green alternative to traditional, toxic chemical oxidants [2]. The advantage of using such oxidants lies in the formation of water as the sole co-product and the low cost of the oxygen/air. Additionally, the use of water as a solvent and air as the oxidant makes the reaction interesting from both an economic and environmental point of view. Different catalysts, both homogeneous and heterogeneous, have been investigated in the alcohol oxidation reaction using molecular oxygen or hydrogen peroxide in the liquid phase [3,4]. Many examples of homogeneous systems make use of palladium, copper, or ruthenium complexes, typically in toluene as solvent, and very few report deal with water soluble homogeneous systems [5]. However, if these oxidations could be performed in water, they would be considerably safer, cheaper, and more environmentally friendly than many of the processes in use today [6]. Supported noble metals, such as palladium or platinum on carbon, are known to catalyze the aerobic oxidation of alcohols in an aqueous medium, but the method is generally limited to water-soluble substrates, such as carbohydrates [7]. Resasco *et al.* have recently shown that catalytic oxidation reactions can be performed at the water/oil interface provided amphiphilic nanohybrid catalysts are used [8,9]. Thus, composites based on hydrophobic carbon nanomaterials supported on hydrophilic oxide particles have been used to stabilize water-oil emulsions and catalyze reactions at the liquid-liquid interface. However, the mechanical fragility of the nanocomposite may lead to its

collapse, *i.e.* separation of the carbon and oxide structures, during use. Catalytic oxidation of alcohol was also achieved in water under an atmospheric pressure of molecular oxygen by use of amphiphilic polymer-supported palladium nanoparticles [10], or by microgel-stabilised metal (Pd, Pt, Au) nanoclusters [11,12].

Herein, we describe the synthesis and characterization of magnetic amphiphilic N-doped CNT, and their application as support for palladium catalysts for oxidation of alcohols (heptanol-2, benzyl alcohol and ethanol). These unique hybrid amphiphilic CNT contain on the same nanotube two different sections: a hydrophobic undoped part connected to a hydrophilic N-doped segment. They show a very interesting feature: due to the combination of hydrophobic/hydrophilic tranches, they can interact with polar and apolar media and should behave like tensioactive species.

## **2. Material and methods**

### **2.1 CNT synthesis**

The hybrid carbon nanotubes were synthesized by a catalytic CVD process in a fluidized bed reactor using ethylene as carbon source and acetonitrile as carbon/nitrogen source. The FeMo catalyst supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was pre-reduced in hydrogen during 30 min at 650°C. A typical experiment was carried out initially with ethylene (600 mL min<sup>-1</sup>) to produce hydrophobic CNT. After this first reaction stage the gas inlet was switched to acetonitrile/N<sub>2</sub> in order to continue the nanotube growth doped with nitrogen. Four samples were produced: (i) ethylene alone for 30 min, (ii) acetonitrile/N<sub>2</sub> for 30 min, (iii) ethylene for 10 min, followed by acetonitrile/N<sub>2</sub> for 20 min, and (iv) ethylene for 20 min followed, by acetonitrile/N<sub>2</sub> for 10 min. The CNT were purified by aqueous solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50 vol.%) under reflux for 3h to facilitate the total dissolution of alumina and elimination of exposed iron particles contained in the nanotubes.

### **2.2 Pd/CNT catalyst preparation**

In order to prepare the supported metal catalysts, the desired amounts of palladium(II) nitrate [Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] were added to an acetone solution (20mL) containing 0.5 g of purified nanotubes, as to introduce 2 wt.% of metal phase. After stirring overnight at ambient temperature, the catalysts were filtered, washed with acetone and dried in an oven at 120°C. The catalysts were then reduced at 300°C for 2 hours in a horizontal oven under an argon and hydrogen flow (20 vol. % H<sub>2</sub>).

### **2.3 Characterization**

The hybrid nanostructures were characterized using transmission electronic microscopy (TEM-FEI Tecnai-G2-20-FEI 2006, at 200 kV), CHN Perkin-Elmer elemental analyzer, Raman spectroscopy (SENTERRA at = 633 nm), and TG/DTA Shimadzu, under air ( $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  to  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). The textural characterization (BET surface areas,  $S_{\text{BET}}$ ) of the materials was based on the  $\text{N}_2$  adsorption isotherms determined at  $-196^{\circ}\text{C}$  with a Quantachrome Autosorb apparatus. EELS measurements for the K-edge absorption for C and N were used to estimate the stoichiometry of the nanotubes. EELS experiments have been performed with a Philips CM200 microscope. The samples were also analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a VG Escalab MKII spectrophotometer, which operated with a non monochromatized Mg K $\alpha$  source (1253.6 eV).

### 2.4 Catalytic test

The oxidation reaction of 2-heptanol was performed in a 30 mL stainless steel autoclave with magnetic stirring in a silicone oil bath. In a typical run, the reaction mixture contained 0.1 g of catalyst (1-2 mol%), 2 mmol of 2-heptanol, and a solution of 10 mL toluene and 5 mL water. The reactor was then pressurized with air (5 bar) before the temperature was increased to 358 K and the reaction allowed to proceed for 3 hours. The analysis was performed in a Clarus 500 gas chromatograph, equipped with a split/splitless injector, a capillary column (Stabilwax®-DA Fused Silica 30 m, 0.25 mm i.d.,) and a flame ionization detector (FID). After the reaction, the catalyst was separated from the reaction products by filtration.

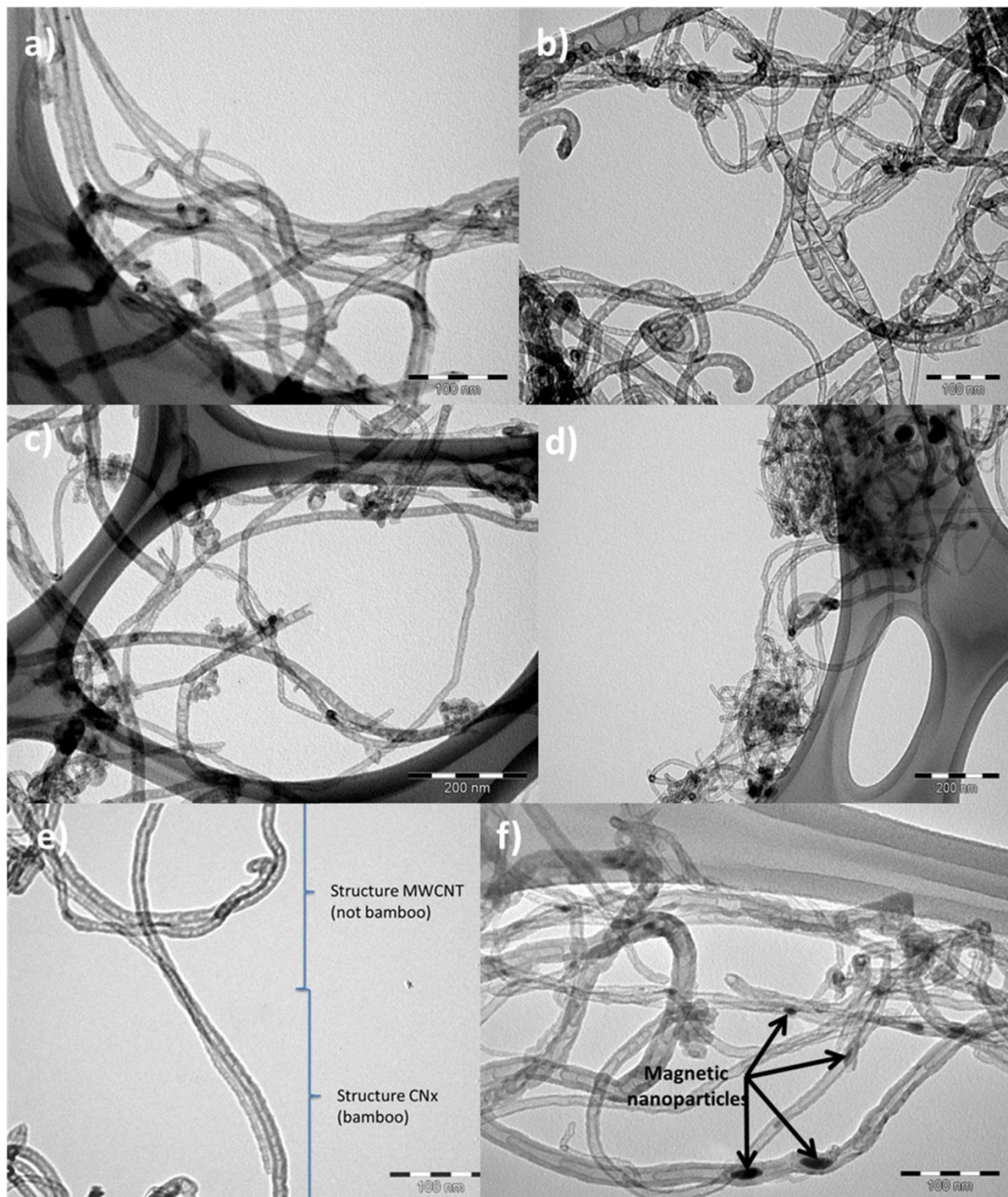
## 3. Results and discussion

### 3.1 Magnetic amphiphilic hybrid carbon nanotube synthesis, functionalization and characterization

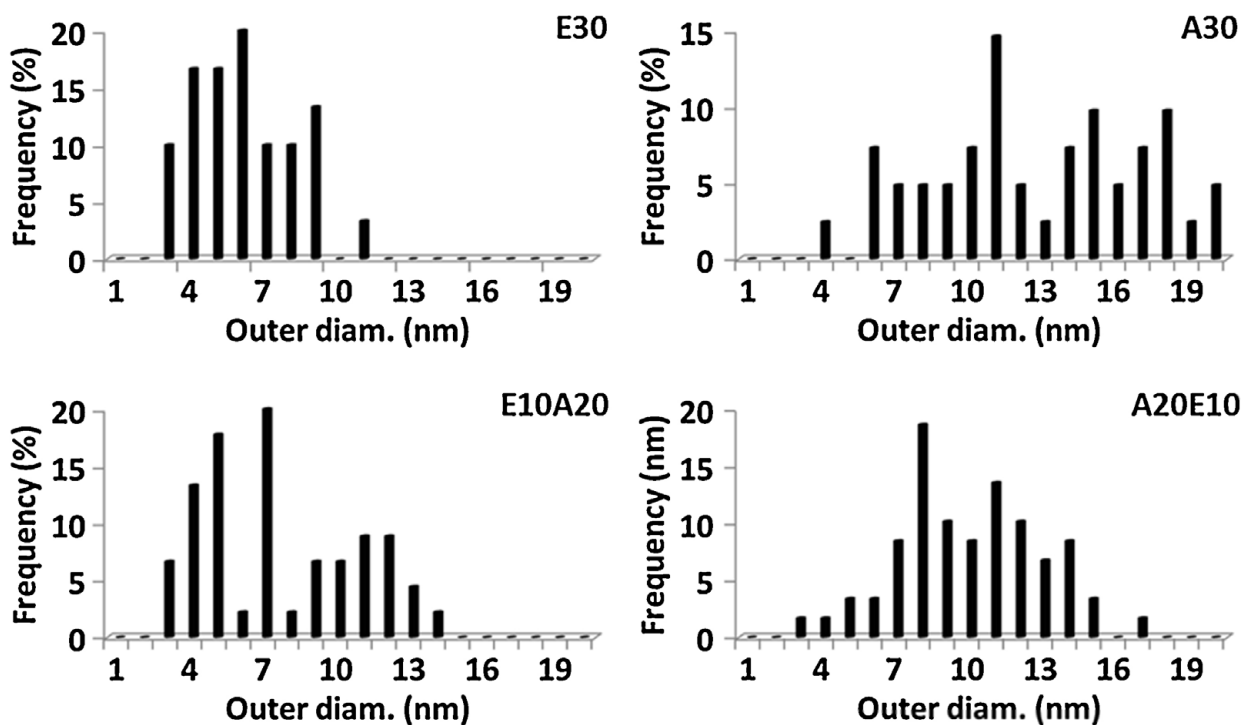
The CNT were produced by catalytic-CVD using ethylene as carbon source and acetonitrile as C/N source. Four different materials were produced: (i) using  $\text{C}_2\text{H}_4$  only during 30 min (**E30**); (ii) using  $\text{CH}_3\text{CN}$  only during 30 min (**A30**); (iii) using  $\text{C}_2\text{H}_4$  for 10 min, followed by  $\text{CH}_3\text{CN}$  for 20 min (**E10A20**); and (iv)  $\text{CH}_3\text{CN}$  for 20 min, followed by  $\text{C}_2\text{H}_4$  for 10 min (**A20E10**). TEM images of the **E30** sample showed the presence of very regular multi-walled CNT with an average diameter of *ca.* 8 nm (Figure 6.1a). Sample **A30** presented the “bamboo-like” structure of N-doped CNT, with larger diameters (*ca.* 14 nm, Figure 6.1b). For **E10A20** and **A20E10** hybrid structure with two different sections in the same CNT were observed (Figure 6.1e). The mean diameters of these hybrid structures were 9 and 11.5, respectively. The

introduction of nitrogen in the carbon structure induces a decrease of the yield of the reaction, an increase in tube diameter and in the  $d_{002}$  distance (Table 6.1).

It is also possible to observe in these heterostructures the presence of encapsulated metallic particles (Figure 6.1f). As TEM is a very local probe technique, we may wonder if most CNT are really a hybrid of hydrophobic/hydrophilic segments or if N-doped CNT simply grow independently and separately from all C-CNT. To verify this hypothesis we carefully check the outer diameter size distribution (Figure 6.2). Indeed, if two populations of tubes were present (only carbon and only nitrogen-doped) we should observe a bimodal distribution (centred at 8 nm for only carbon, and at 14 nm for only nitrogen-doped) resulting from these two populations. The mean diameters of the hybrid structures were 9 and 11.5 nm, respectively, and it is obvious from Figure 6.2 that the population corresponding to N-doped CNT between 13 and 22 nm is noticeably absent for samples **E10A20** and **A20E10**. We have also independently checked that for a single carbon source (ethylene or acetonitrile) the mean outer diameter of the CNT does not change with reaction time.



**Figure 6.1:**TEM images of CNT: (a) E30; (b) A30; (c) E10A20; (d) A20E10; (e) two sections on the same A20E10 tube; and (f) magnetic nanoparticles in A20E10.



**Figure 6.2:** Histograms of outer diameter CNT size distribution.

The introduction of nitrogen in the carbon structure induces a decrease of the yield of the reaction, an increase in tube diameter and in the  $d_{002}$  distance (Table 6.1).

**Table 6.1:** Surface and structural characterization of the CNT.

| Sample        | Yield<br>(g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) | Diam.<br>(nm) | $d_{002}$<br>(Å) | $S_{BET}$<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Pore vol.<br>(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | Pore diam.<br>(nm) | %C<br>(wt.%) | %N<br>(wt.%) |
|---------------|-----------------------------------------------------------|---------------|------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------|--------------|--------------|
| <b>E30</b>    | 4.8                                                       | 8             | 3.378            | 278                                            | 1.99                                            | 30.0               | 94.6         | 0            |
| <b>E10A20</b> | 1.5                                                       | 9             | 3.384            | 219                                            | 1.08                                            | 21.9               | 89.2         | 1.0          |
| <b>A20E10</b> | 1.3                                                       | 11.5          | 3.382            | 206                                            | 0.83                                            | 18.2               | 87.5         | 2.8          |
| <b>A30</b>    | 1.1                                                       | 14            | 3.555            | 284                                            | 0.89                                            | 14.8               | 78.6         | 5.4          |

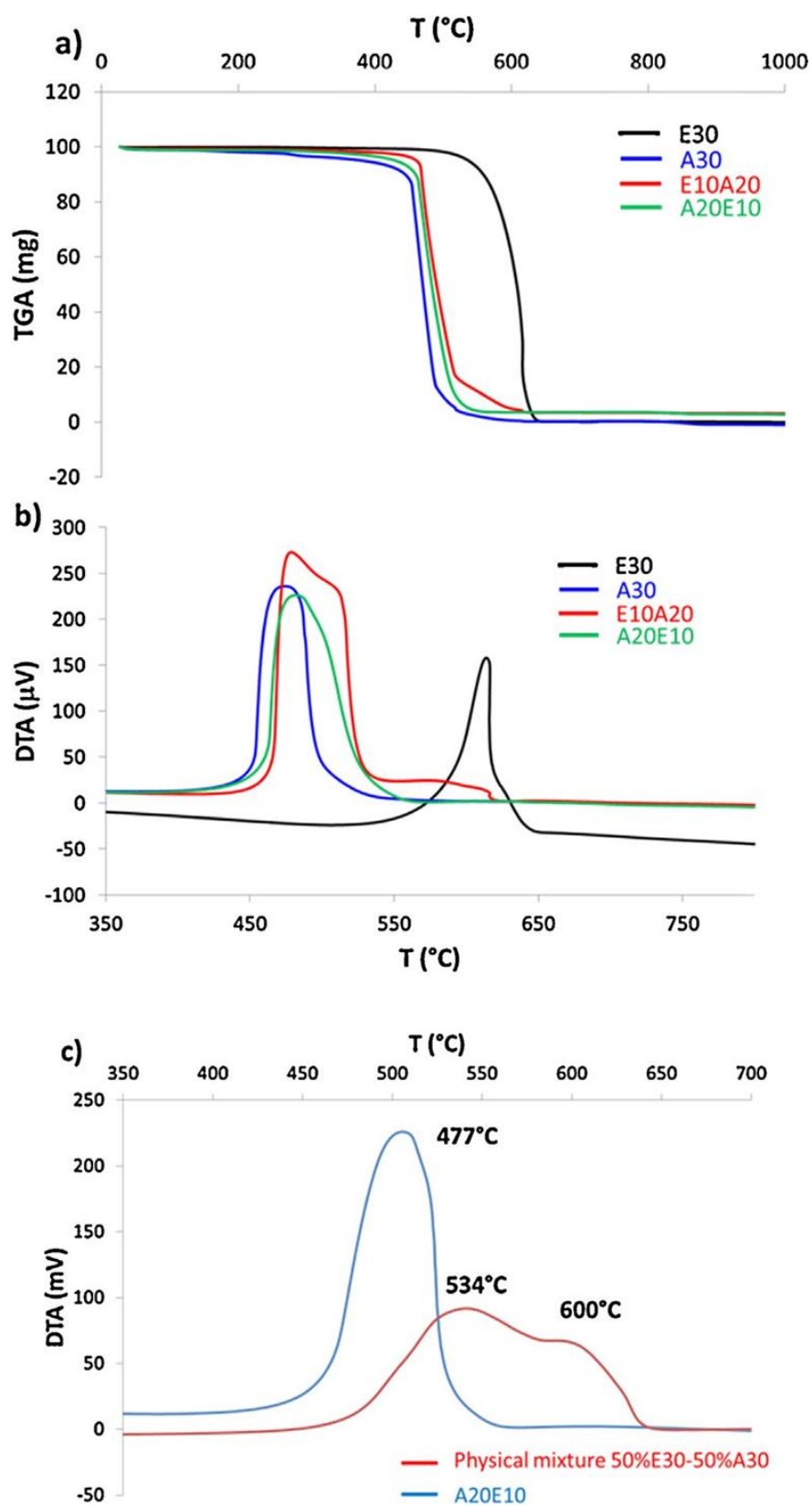
a) Outer tube diameter

Another noteworthy difference between these different types of nanotubes is related to the interstitial space between individual CNT (Por. diameter in Table 6.1). The quality and the dimension of interstitial space primarily rely on the relative position of individual CNT, which is in turn determined by the synthetic conditions. The common purification process of CNT normally involves the ultrasonic, stirring, filtration as well as other steps that may dramatically change the shape, quality and volume of the interstitial spaces. In our case, the

presence of nitrogen in the samples induces a decrease of the interstitial space between individual CNT.

The N content was determined by elemental analysis and the results are shown in Table 6.1. The sample **E30** showed 94.6% carbon with no nitrogen or hydrogen being detected. For **E10A20**, the N content increased slightly to 1.0 %. On the other hand, for the sample **A20E10** the N content reached 2.8 %, which further increased to 5.4 % for **A30**. The C+N content ranged between 94.6% (**E30**) and 84% (**A30**), with intermediate values (90.2%) for **E10A20** and **A20E10**. The remaining material should consist of some oxygen and mainly remaining catalyst particles encapsulated in the carbon structure. The presence of higher amount of remaining catalyst in nitrogen-doped CNT is explained by the lower yields obtained when acetonitrile is used during the growth process. BET measurements showed surface areas of *ca.* 280 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for the samples **E30** and **A30**, slightly higher compared to **E10A20** (219 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) and **A20E10** (206 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). The relative high surface area measured for sample **A30**, which shows the large tube diameter, might be related to the smaller pore diameter (inter tube voids).

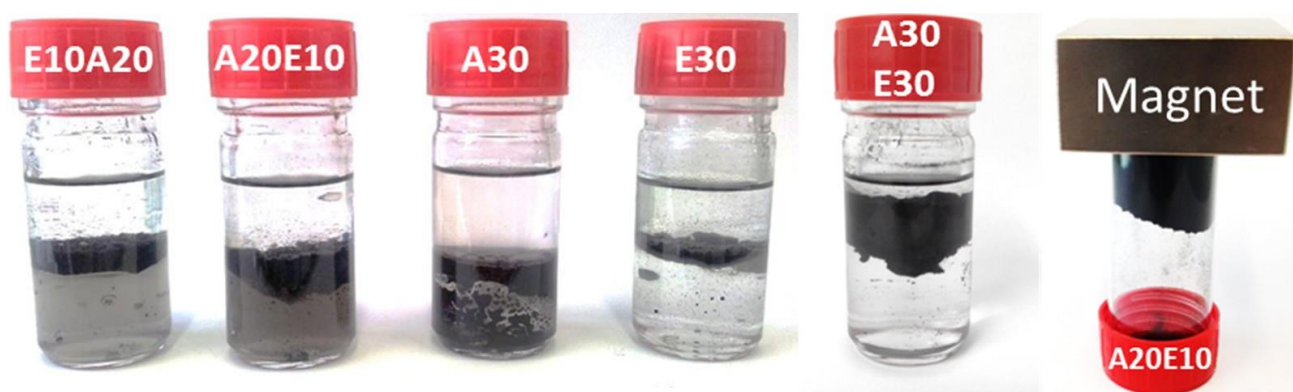
DTA and TGA analyses under air (Figure 6.3) for **E30** showed a well-defined peak at 615 °C related to the oxidation of a well-organized carbon structure. In comparison, sample **A30** showed an oxidation peak at 467 °C, which suggests the presence of more defective and reactive carbon. The sample **A20E10** presented a single peak at 477 °C, suggesting the presence of a majority of N-doped sections, whereas the sample **E10A20** showed two peaks, *i.e.* one at 611 °C related to the carbon sections of CNT and one at 500 °C related to the N-doped part. It should be noted that the position of the peaks is also related to the amount of remaining catalyst in the carbon structure that is known to catalyze carbon decomposition.



**Figure 6.3:** TGA/DTA analyses: (a) TGA; (b) DTA; and (c) DTA comparison of samples A20E10 and the corresponding physical mixture of 50% E30 and 50% A30.

There also, to check if N-doped CNT simply grow independently and separately from all C-CNT, we independently prepared a physical mixture of **E30** and **A30**, which correspond to the theoretical percentages present in sample **A20E10** (50%, w/w all-C and 50%, w/w N-doped). It is clear from the DTA curves that **A20E10** cannot be a mixture of N-doped and all-C CNT simply grows independently and separately from all C-CNT.

From the measured weight loss it is anticipated that the remaining iron content in CNT followed the order **A30** (~5%) > **E10A20**  $\approx$  **A20E10** (~3.5%) > **E30** (~2%). The magnetic character of sample **A20E10** can be clearly appreciated on Figure 6.4.



**Figure 6.4:** Photographs of water/toluene biphasic systems with **E30**, **A30**, **A20E10**, **E10A20**, and a physical mixture of **A30** (50%, w/w) and **E30** (50%, w/w); and magnetic amphiphilic **A20E10** powder.

Dispersion tests in toluene/water biphasic systems showed that after a brief sonication and 6 hours of decantation the best interphases are obtained with the amphiphilic CNT (Figure 6.4). **E30** tends to locate at the toluene/water interface and **A30** in the water phase. Again, to check if N-doped CNT simply grow independently and separately from all C-CNT, we independently prepared a physical mixture of **E30** and **A30**, which correspond to the theoretical percentages present in sample **A20E10**. The physical mixture, behaves like the **E30** sample, and tends to locate at the toluene/water interface.

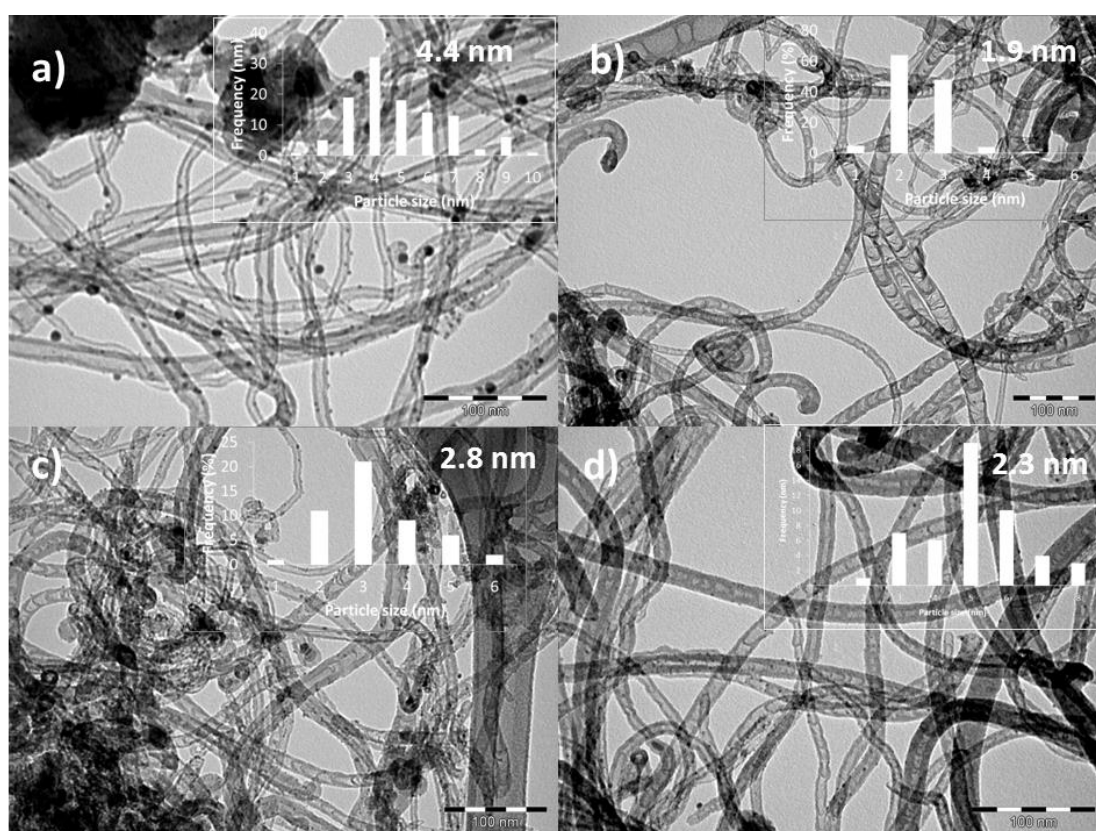
We investigated the potential of these CNT as support for palladium catalysts. Indeed, high metal dispersions have already been reached on N-doped CNT [13], [14] and [15]. 4wt.%Pd catalysts were prepared by solvent excess impregnation from  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , and characterized by ICP-MS, TEM and XRD (Table 6.2).

**Table 6.2:** Characterization of the fresh and spent palladium catalysts

| Sample           | %Pd  | Particle size -TEM<br>(nm) | Particle size - XRD<br>(nm) | Particle size -TEM<br>(nm) <sup>a</sup> |
|------------------|------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------|
| <b>Pd/E30</b>    | 3.23 | 4.4                        | 5                           | 18.3                                    |
| <b>Pd/E10A20</b> | 2.92 | 2.8                        | 3                           | 3.7                                     |
| <b>Pd/A20E10</b> | 3.30 | 2.3                        | 3                           | 3.4                                     |
| <b>Pd/A30</b>    | 4.10 | 1.9                        | 3                           | 3.3                                     |

a) Spent catalyst

TEM micrographs and particle size distribution are shown on Figure 6.5. It is clear that the Pd dispersion increases with the nitrogen content in the CNT. The mean Pd particle size was 4.4 nm for Pd/E30 > 2.8 nm for Pd/E10A20 > 2.3 nm for Pd/A20E10 > 1.9 nm for Pd/A30. For the hybrid structures **E10A20** and **A20E10**, for which the nucleation should arise preferentially on the N-doped sections, a much higher density of metallic nanoparticles is noticed on the hydrophilic sections. Additionally, the presence of nitrogen on the carbon support allows reaching a higher palladium loading.



**Figure 6.4:** TEM micrographs and Pd particle size distribution of the fresh Pd catalysts: a) Pd/E30; b) Pd/A30; c) Pd/E10A20; and d) Pd/A20E10. Scale bars = 100 nm.

### 3.2 Alcohol oxidation

The catalytic activity of the Pd catalysts was evaluated for the oxidation with molecular oxygen of various alcohols in the presence or not of a base ( $K_2CO_3$ ), and in various solvents. Palladium catalysts were reported to be active for alcohol oxidation in toluene in the presence of  $K_2CO_3$  [16]. Additionally, N-doped carbon supports were recently proven to be particularly attractive for this type of reaction, either as support for Pd [17] or directly as catalyst [18]. We choose toluene, water/toluene, or water as solvents. We first studied the oxidation of 2-heptanol to the corresponding ketone (Table 6.3). The reaction was carried out at 75 °C under 5 bar of air. We have checked independently that under these experimental conditions, the bare CNT supports alone did not show any activity for this reaction.

In pure toluene, the activity of the catalysts is directly connected to the percentage of nitrogen on the support: activity **E30** (0% N) > **E10A20** (1.0% N) > **A20E10** (2.8% N) > **A30** (5.4% N). The Pd particle size has no particular influence on the activity. Thus, we believed that it is the dispersibility of the catalyst in the organic apolar solvent that dictate the catalytic activity, the higher the hydrophilic character of the support, the lower the dispersibility. In pure water, the hydrophobic Pd/E30 shows low activity as the Pd/A30 one, and the amphiphilic catalysts performed well. The low activity of the Pd/A30 should be related to the fact that they are not amphiphilic and that the catalysis should operate at the interphase since heptanol is insoluble in water. The selectivity is high whatever the solvent or catalyst used. Under biphasic conditions, as expected, the Pd catalysts supported on amphiphilic CNT performed much better than the hydrophobic (Pd/E30) and hydrophilic (Pd/A30) ones. The addition of a base has a very beneficial effect for Pd/E30 and Pd/A30, a less pronounced effect for Pd/A20E10, and has no effect on the performances of Pd/E10A20. In fact the role of the base is still a matter of study: it seems to be involved in the first step of the oxidative process, the hydride abstraction, and promoting the formation of the corresponding carboxylate by the hydration of the aldehyde intermediate [3]. It is worth noting that nitrogen doped CNT present acido-basic properties, and have already been used as solid base catalysts [16,19,20].

**Table 6.3:** Catalytic results of 2-heptanol oxidation over Pd catalysts on different CNT supports.

| Sample                                                    | TOF<br>(h <sup>-1</sup> ) | Heptanol<br>conversion<br>(%) | Heptanone<br>selectivity<br>(%) |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| <i>Toluene(10)</i>                                        |                           |                               |                                 |
| <b>Pd/E30</b>                                             | 6.9                       | 41.4                          | 93                              |
| <b>Pd/A30</b>                                             | 2.4                       | 18.3                          | 92                              |
| <b>Pd/E10A20</b>                                          | 6.5                       | 35.3                          | 94                              |
| <b>Pd/A20E10</b>                                          | 4.8                       | 29.6                          | 93                              |
| <i>Toluene(10)/water(5)</i>                               |                           |                               |                                 |
| <b>Pd/E30</b>                                             | 5.1                       | 31.0                          | 94                              |
| <b>Pd/A30</b>                                             | 6.0                       | 46.0                          | 96                              |
| <b>Pd/E10A20</b>                                          | 10.2                      | 55.7                          | 97                              |
| <b>Pd/A20E10</b>                                          | 8.4                       | 51.8                          | 97                              |
| <i>Toluene(10)/water(5) – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i> |                           |                               |                                 |
| <b>Pd/E30</b>                                             | 10.2                      | 61.7                          | 98                              |
| <b>Pd/A30</b>                                             | 7.6                       | 58.6                          | 96                              |
| <b>Pd/E10A20</b>                                          | 10.0                      | 54.8                          | 97                              |
| <b>Pd/A20E10</b>                                          | 10.1                      | 62.2                          | 97                              |
| <i>Toluene(5)/water(10) – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i> |                           |                               |                                 |
| <b>Pd/E30</b>                                             | 7.2                       | 43.5                          | 97                              |
| <b>Pd/A30</b>                                             | 6.1                       | 46.8                          | 95                              |
| <b>Pd/E10A20</b>                                          | 10.9                      | 59.3                          | 96                              |
| <b>Pd/A20E10</b>                                          | 10.3                      | 63.5                          | 98                              |
| <i>Water(10)</i>                                          |                           |                               |                                 |
| <b>Pd/E30</b>                                             | 5.2                       | 31.2                          | 91                              |
| <b>Pd/A30</b>                                             | 5.5                       | 42.1                          | 93                              |

|                                                       |     |      |    |
|-------------------------------------------------------|-----|------|----|
| <b>Pd/E10A20</b>                                      | 8.3 | 45.2 | 96 |
| <b>Pd/A20E10</b>                                      | 8.0 | 49.5 | 95 |
| <b><i>Water(10) – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i></b> |     |      |    |
| <b>Pd/E30</b>                                         | 7.8 | 46.9 | 97 |
| <b>Pd/A30</b>                                         | 7.0 | 53.6 | 95 |
| <b>Pd/E10A20</b>                                      | 9.9 | 53.9 | 96 |
| <b>Pd/A20E10</b>                                      | 8.1 | 49.9 | 98 |

Benzyl alcohol oxidation with molecular oxygen as oxidant has already been investigated for Pd-supported catalysts, the supports used include Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> [21], MnO<sub>x</sub> [22], manganese oxide-CNT composites [23], MnCeO<sub>x</sub> mixed oxides [24], SBA-16 [25], SBA-15 [26] and TUD-1 [27] mesoporous molecular sieves, hydroxyapatite [28,29], zeolites [30], ordered mesoporous carbon [31], or hollow porous carbon spheres [32]. For Pd/SBA catalysts, it was reported that amine-functionalization remarkably improved the selectivity towards benzaldehyde [25,27]. For this primary alcohol, the results obtained on the Pd/CNT catalysts (Table 6.4) are globally better than with 2-heptanol.

**Table 6.4:** Catalytic results of benzyl alcohol oxidation over Pd catalysts on different CNT supports.

| <b>Sample</b>                                                    | <b>TOF<br/>(h<sup>-1</sup>)</b> | <b>Benzyl alcohol<br/>conversion<br/>(%)</b> | <b>Benzaldehyde<br/>selectivity<br/>(%)</b> |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|
| <b><i>Toluene(10)</i></b>                                        |                                 |                                              |                                             |
| <b>Pd/E30</b>                                                    | 8.0                             | 48.4                                         | 94                                          |
| <b>Pd/A30</b>                                                    | 7.9                             | 60.8                                         | 95                                          |
| <b>Pd/E10A20</b>                                                 | 12.6                            | 68.7                                         | 96                                          |
| <b>Pd/A20E10</b>                                                 | 13.4                            | 82.9                                         | 96                                          |
| <b><i>Toluene(10)/water(5) – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i></b> |                                 |                                              |                                             |

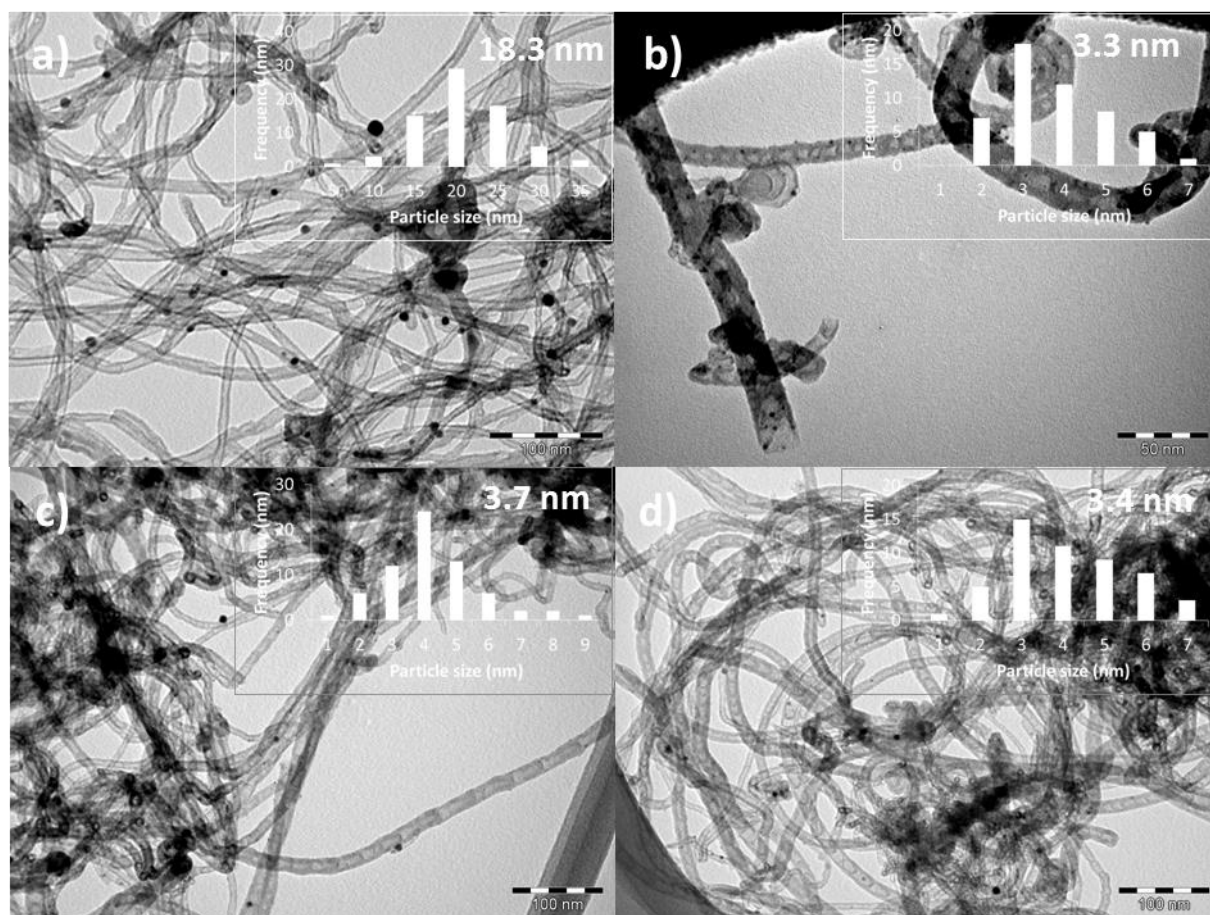
|                         |      |      |    |
|-------------------------|------|------|----|
| <b>Pd/E30</b>           | 10.3 | 62.1 | 96 |
| <b>Pd/A30</b>           | 11.2 | 85.6 | 97 |
| <b>Pd/E10A20</b>        | 15.6 | 85.3 | 97 |
| <b>Pd/A20E10</b>        | 13.5 | 83.6 | 98 |
| <b><i>Water(10)</i></b> |      |      |    |
| <b>Pd/E10A20</b>        | 12.7 | 69.6 | 89 |
| <b>Pd/A20E10</b>        | 9.8  | 60.4 | 90 |

Beside the nature of the alcohol itself, the presence of an aromatic ring on benzyl alcohol that may favour adsorption of the substrate on the carbon support, and thus create a micro-environment rich in substrate around the Pd particles can participate to the activity increase. In pure toluene, the best activities were measured for the amphiphilic CNT, presumably because of the higher Pd dispersion. The poor dispersion of Pd/E30 and the poor dispersibility of Pd/A30 should contribute to their lower activity. As benzyl alcohol is soluble in water, the amphiphilic CNT performed also well in this solvent. In biphasic toluene/water media and in the presence of base, this is also the amphiphilic CNT that gave rise to the higher activity. The major product is benzaldehyde (> 94%) whatever the support, while small quantity of benzoic acid can be detected as by-product. The reason for specifically studying the oxidation of ethanol is that ethanol could be one of the future feedstocks of the chemical industry. The annual amount of bioethanol produced currently exceeds 50 million tons per year and is increasing. In comparison, the total amount of acetic acid produced annually is around 10 million tons. Thus, a sufficient amount of bioethanol is produced to have a significant impact, even if only part of it is used as a chemical feedstock. Such reaction has already been reported for Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [33], and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-supported Au, Pt, and Pd catalysts [34,35], but to the best of our knowledge this is the first time that a carbon support is used. For ethanol oxidation to acetic acid (Table 6.5), a similar trend than for benzyl alcohol was observed in the case of toluene, with high activities for the amphiphilic nanotubes.

**Table 6.5:** Catalytic results of ethanol oxidation over Pd catalysts on different CNT supports.

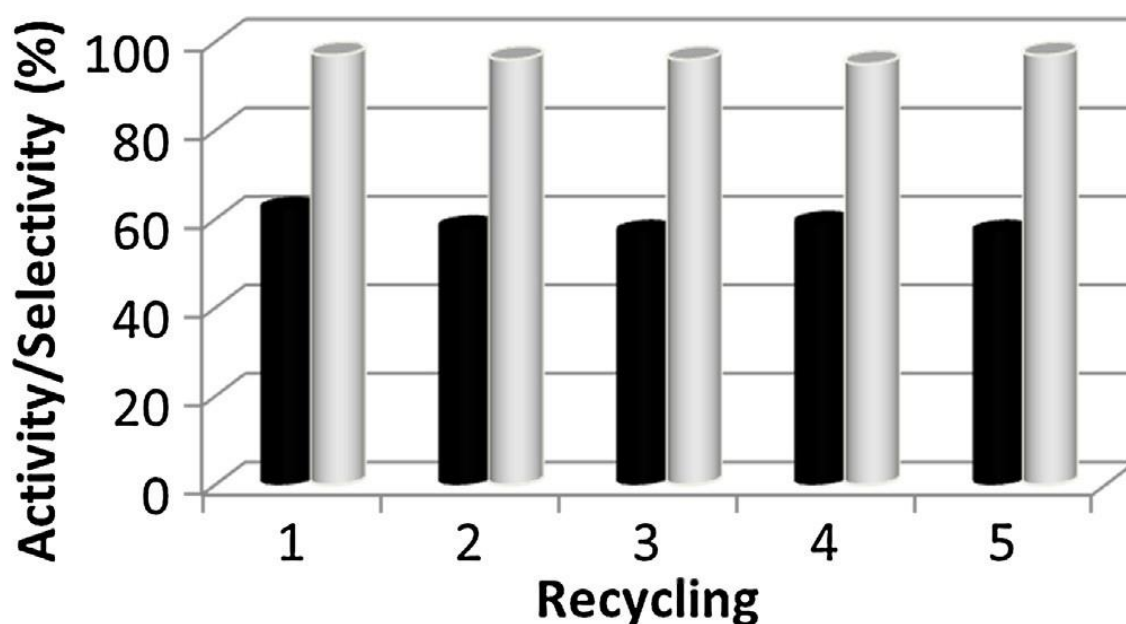
| Sample                                                    | TOF<br>(h <sup>-1</sup> ) | Ethanol<br>conversion<br>(%) | Acetic acid<br>selectivity<br>(%) |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| <i>Toluene(10)</i>                                        |                           |                              |                                   |
| <b>Pd/E30</b>                                             | 19.0                      | 13.4                         | 91                                |
| <b>Pd/A30</b>                                             | 25.7                      | 23.1                         | 95                                |
| <b>Pd/E10A20</b>                                          | 41.5                      | 26.5                         | 95                                |
| <b>Pd/A20E10</b>                                          | 45.0                      | 32.4                         | 97                                |
| <i>Toluene(10)/water(1) – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i> |                           |                              |                                   |
| <b>Pd/E30</b>                                             | 13.1                      | 9.3                          | 82                                |
| <b>Pd/A30</b>                                             | 13.2                      | 11.8                         | 85                                |
| <b>Pd/E10A20</b>                                          | 17.6                      | 11.2                         | 84                                |
| <b>Pd/A20E10</b>                                          | 14.4                      | 10.4                         | 87                                |

After catalytic tests, the spent catalysts were observed by TEM in the case of 2-heptanol oxidation (Figure 6.5). It was clearly observed that a severe sintering occurs in the case of Pd/E30, the mean particle size increasing from 4.4 to 18.3 nm. With the presence of nitrogen in the carbon structure, the sintering is clearly less pronounced: the mean particle size increasing from 2.8 to 3.7 nm for Pd/E10A20, from 2.3 to 3.4 nm for Pd/A20E10, and from 1.9 to 3.3 nm for Pd/A30. These results points to the higher stability of the palladium catalysts supported on nitrogen-doped CNT.



**Figure 6.5:** TEM micrographs and Pd particle size distribution of the spent Pd catalysts (toluene): a) Pd/E30; b) Pd/A30; c) Pd/E10A20; and d) Pd/A20E10.

The remarkable stability of the palladium catalysts supported on the amphiphilic CNT is further supported by recycling experiments performed for 2-heptanol oxidation (Toluene(10)/water(5)–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) on Pd/A20E10 (Fig. 6.7), where no significant decrease of activity and selectivity was observed after 5 consecutive runs.



**Figure 6.7:** Recycling experiments (activity: black bars, selectivity: grey bars) performed for 2-heptanol oxidation (toluene(10)/water(5)–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) on Pd/A20E10.

#### 4. Conclusion

The successful preparation of amphiphilic carbon nanotubes containing on the same tube a hydrophilic section (pure carbon) and a hydrophilic section (nitrogen doped) is reported. These new amphiphilic supports allow reaching high palladium dispersion compared to the all-carbon CNT. The as-prepared catalysts are very active for the oxidation of various alcohols, including ethanol to acetic acid, in both organic and biphasic systems. Additionally, the palladium catalysts supported on amphiphilic supports are clearly more stable than the one prepared on the all-carbon nanotubes. The results described herein with magnetic amphiphilic N-doped CNT are very promising for the development of many different applications in catalysis.

#### 5. References

1. G. Tojo and M. I. Fernandez, *Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones*, Springer, 2006.
2. S. E. Davis, M. S. Ide and R. J. Davis, *Green Chemistry*, 2013, 15, 17-45.
3. T. Mallat and A. Baiker, *Chemical Reviews*, 2004, 104, 3037-3058.
4. C. Parmeggiani and F. Cardona, *Green Chemistry*, 2012, 14, 547-564.

5. R. Kawahara, K.-i. Fujita and R. Yamaguchi, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134, 3643-3646.
6. G.-J. t. Brink, I. W. C. E. Arends and R. A. Sheldon, *Science*, 2000, 287, 1636-1639.
7. M. Besson and P. Gallezot, *Catalysis Today*, 2000, 57, 127-141.
8. J. Faria, M. P. Ruiz and D. E. Resasco, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2010, 352, 2359-2364.
9. M. P. Ruiz, J. Faria, M. Shen, S. Drexler, T. Prasomsri and D. E. Resasco, *ChemSusChem*, 2011, 4, 964-974.
10. Y. Uozumi and R. Nakao, *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42, 194-197.
11. A. Biffis and L. Minati, *Journal of Catalysis*, 2005, 236, 405-409.
12. A. Biffis, S. Cunial, P. Spontoni and L. Prati, *Journal of Catalysis*, 2007, 251, 1-6.
13. B. P. Vinayan and S. Ramaprabhu, *Nanoscale*, 2013, 5, 5109-5118.
14. L. Mabena, S. Sinha Ray, S. Mhlanga and N. Coville, *Appl Nanosci*, 2011, 1, 67-77.
15. Y. Chen, J. Wang, H. Liu, M. N. Banis, R. Li, X. Sun, T.-K. Sham, S. Ye and S. Knights, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115, 3769-3776.
16. A. Benyounes, M. Kacimi, M. Ziyad and P. Serp, *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35, 970-978.
17. P. Zhang, Y. Gong, H. Li, Z. Chen and Y. Wang, *Nat Commun*, 2013, 4, 1593.
18. Y. Cao, H. Yu, F. Peng and H. Wang, *ACS Catalysis*, 2014, 4, 1617-1625.
19. S. van Dommele, K. P. de Jong and J. H. Bitter, *Chemical Communications*, 2006, 4859-4861.
20. W. J. Lee, U. N. Maiti, J. M. Lee, J. Lim, T. H. Han and S. O. Kim, *Chemical Communications*, 2014, 50, 6818-6830.
21. X. Wang, G. Wu, N. Guan and L. Li, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 115-116, 7-15.
22. B. Qi, Y. Wang, L.-L. Lou, Y. Yang and S. Liu, *Reac Kinet Mech Cat*, 2013, 108, 519-529.

23. H. T. Tan, Y. Chen, C. Zhou, X. Jia, J. Zhu, J. Chen, X. Rui, Q. Yan and Y. Yang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 119–120, 166-174.
24. Y. Chen, H. Zheng, Z. Guo, C. Zhou, C. Wang, A. Borgna and Y. Yang, *Journal of Catalysis*, 2011, 283, 34-44.
25. Y. Chen, H. Lim, Q. Tang, Y. Gao, T. Sun, Q. Yan and Y. Yang, *Applied Catalysis A: General*, 2010, 380, 55-65.
26. C. Li, Q. Zhang, Y. Wang and H. Wan, *Catal Lett*, 2008, 120, 126-136.
27. Y. Chen, Z. Guo, T. Chen and Y. Yang, *Journal of Catalysis*, 2010, 275, 11-24.
28. N. Jamwal, M. Gupta and S. Paul, *Green Chemistry*, 2008, 10, 999-1003.
29. K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani and K. Kaneda, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126, 10657-10666.
30. F. Li, Q. Zhang and Y. Wang, *Applied Catalysis A: General*, 2008, 334, 217-226.
31. A.-H. Lu, W.-C. Li, Z. Hou and F. Schuth, *Chemical Communications*, 2007, 1038-1040.
32. T. Harada, S. Ikeda, F. Hashimoto, T. Sakata, K. Ikeue, T. Torimoto and M. Matsumura, *Langmuir*, 2010, 26, 17720-17725.
33. M. C. Greca, C. Moraes, M. R. Morelli and A. M. Segadães, *Applied Catalysis A: General*, 1999, 179, 87-92.
34. B. Jørgensen, S. Egholm Christiansen, M. L. Dahl Thomsen and C. H. Christensen, *Journal of Catalysis*, 2007, 251, 332-337.
35. C. H. Christensen, B. Jørgensen, J. Rass-Hansen, K. Egeblad, R. Madsen, S. K. Klitgaard, S. M. Hansen, M. R. Hansen, H. C. Andersen and A. Riisager, *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45, 4648-4651.

## *Conclusion Générale*

Ce travail de thèse avait pour objet la préparation et l'utilisation de nanotubes de carbone dopés à l'azote pour la préparation de catalyseurs caractérisés par des propriétés originelles. Une étude bibliographique préliminaire nous a montré que le dopage par l'azote conduit à des matériaux présentant des propriétés physiques et chimiques intéressantes. Certains nombres de modifications texturales sont dénombrées et permettent une amélioration des propriétés d'adsorption et la conductivité électrique, deux paramètres clés en catalyse. De plus, le dopage à l'azote n'est pas sélectif et peu de travaux ont été consacrés à ce point. Ce travail a été organisé autour du dopage des nanotubes de carbone et la caractérisation de leur comportement dans la décomposition de l'isopropanol (IPA).

Selon les résultats obtenus, on peut conclure qu'il est possible de faire croître des nanotubes de carbone avec différentes teneurs en azote par dopage, ce qui peut conduire à des matériaux amphiphiles comme le montre l'analyse de systèmes biphasiques. Ces CNTs amphiphiles sont constitués sur le même tube d'une partie non-dopée hydrophobe et d'une partie dopée hydrophile. L'analyse DRX a montré la diminution de la distance  $d_{002}$  avec l'augmentation de la teneur en azote. Les analyses Raman et ATG ont montré la présence de défauts structuraux, particulièrement quand la teneur en azote était la plus élevée. Les mesures de surfaces spécifiques BET n'ont pas montré d'influence significative du dopage sur la surface spécifique pour les échantillons N-CNT, mais une diminution de cette surface pour les matériaux partiellement dopés. Il ressort de cette partie que le dopage des CNT par l'azote conduit à des matériaux qui sont appelés à jouer un rôle important en catalyse par transfert de phase.

La conversion de l'IPA sur des catalyseurs à base de métaux supportés sur les nanotubes de carbone dopés ou non avec l'azote a été étudiée. L'examen du comportement des supports CNT et N-CNT montre que l'azote améliore nettement l'activité deshydrogénante des nanotubes de carbone. Il améliore aussi l'activité déshydratante. Ce résultat est observé uniquement dans le cas de ces matériaux. Il indique qu'il existe parmi les nombreuses espèces azotées, une espèce ayant un caractère acide ou l'apparition de sites basiques faibles capables de participer à la déshydrogénation. La présence d'azote sous différentes espèces (pyridinique, pyrroliques, et de l'azote quaternaire) sur le support dopé à l'azote induit une meilleure dispersion du métal: Pd/N-CNT (1,8 nm) < Pd/CNT (4,9 nm).

L'activité catalytique révèle que les catalyseurs aux Pd sont plus actifs que les catalyseurs aux Ru dans l'ordre suivant pour les supports: N-CNT > CNT. Les catalyseurs au Pd sont très sélectifs en acétone. En revanche, les catalyseurs au Ru sont actifs en déshydratation et

déshydrogénation principalement en présence d'azote dans le support. Les catalyseurs testés sont très actifs à basse température (40°C). Ils peuvent être utilisés dans la transformation de la matière organique volatile.

Comme nous l'avons signalé plus haut, des nanotubes de carbone dopés sont caractérisés par leurs propriétés amphiphiles. En plus, ces matériaux se sont avérés magnétique à cause du résidu de fer provenant du catalyseur utilisé pour leur préparation. Comme dit, ces nanotubes magnétiques amphiphiles contiennent deux sections différentes: une partie non dopée hydrophobe reliée à un segment hydrophile dopé N. Ils ont été utilisés comme supports pour des catalyseurs au palladium. Ces nouveaux catalyseurs à base de Pd supporté ont été utilisés dans la réaction d'oxydation d'alcools en utilisant de l'oxygène moléculaire en phase liquide. L'oxydation du 2-heptanol produit sélectivement la cétone, l'oxydation de l'alcool benzylique est très sélectif envers l'aldéhyde et l'oxydation de l'éthanol produit de façon sélective l'acide acétique. Ces catalyseurs à base de palladium supporté sur des supports amphiphiles sont nettement plus stables que ceux préparée sur des nanotubes de carbone non dopés. Ces résultats sont très prometteurs et ouvrent de nombreuses perspectives pour le développement de catalyseurs de nombreuses réactions catalytiques en milieu.

## *Annexe*

## **1. Techniques de caractérisation**

Le choix des techniques expérimentales a été fait dans la perspective de caractériser les composés obtenus et leurs propriétés physico-chimiques, et d'en tirer des conclusions concernant les différences fondamentales existantes entre les systèmes catalytiques étudiés et de trouver des corrélations avec leurs performances catalytiques.

### **1.1 Microscopie électronique à transmission**

Le microscope électronique à transmission permet l'étude de la structure morphologique interne et de la structure cristalline des échantillons. Compte tenu du faible pouvoir de pénétration des électrons dans la matière, l'analyse nécessite un amincissement de l'échantillon préalable à l'observation : la procédure complexe débute par un amincissement mécanique puis se termine par un amincissement ionique. Il permet d'obtenir des informations à caractère morphologique, cristallographique et chimique. 2 modes d'observations sont possibles :

Mode image : permettant une observation morphologique de l'échantillon, à l'aide du système optique, avec une image très fortement agrandie.

Mode diffraction : permettant d'atteindre les informations cristallographiques.

Cette méthode repose sur l'utilisation d'électrons dits rapides, c'est à dire de forte énergie de 10 à 100 KeV. Elle permet la formation d'images stigmatiques par focalisation grâce à des lentilles électroniques. L'onde associée aux électrons suit les lois classiques de l'optique. L'observation de l'image n'est possible que si elle présente des contrastes. En changeant la focalisation des lentilles situées après l'objectif, appelé système de projection, on obtient sur le film photographique soit une image soit un diagramme de diffraction électronique. Sur le mode image, le système de projection est mis au point sur le plan image de l'objectif appelée plan de Gauss, alors que sur le mode diffraction, le système de projection est mis au point sur le plan arrière de l'objectif appelé plan de Fourier. En l'absence de diaphragme de contraste, on observe un diagramme de diffraction qui représente une section plane du réseau réciproque de diffraction.

On définit par  $d$  la distance de résolution qui correspond à la plus petite distance entre deux points de l'objet pouvant être observés distinctement sur l'image donnée par un objet :

$$d = 0,61. \lambda / (n. \sin \alpha)$$

$n$ : indice de réfraction du milieu entre l'objet et l'objectif.

$\alpha$ : L'ouverture.

La figure 1 montre le montage en transmission du microscope. Les électrons sont produits par un canon à électrons et ensuite accélérés par des plaques de tension positives stabilisées. Cette technique nécessite un vide poussé de  $10^{-6}$  Torr pour que la propagation des électrons soit réalisable.

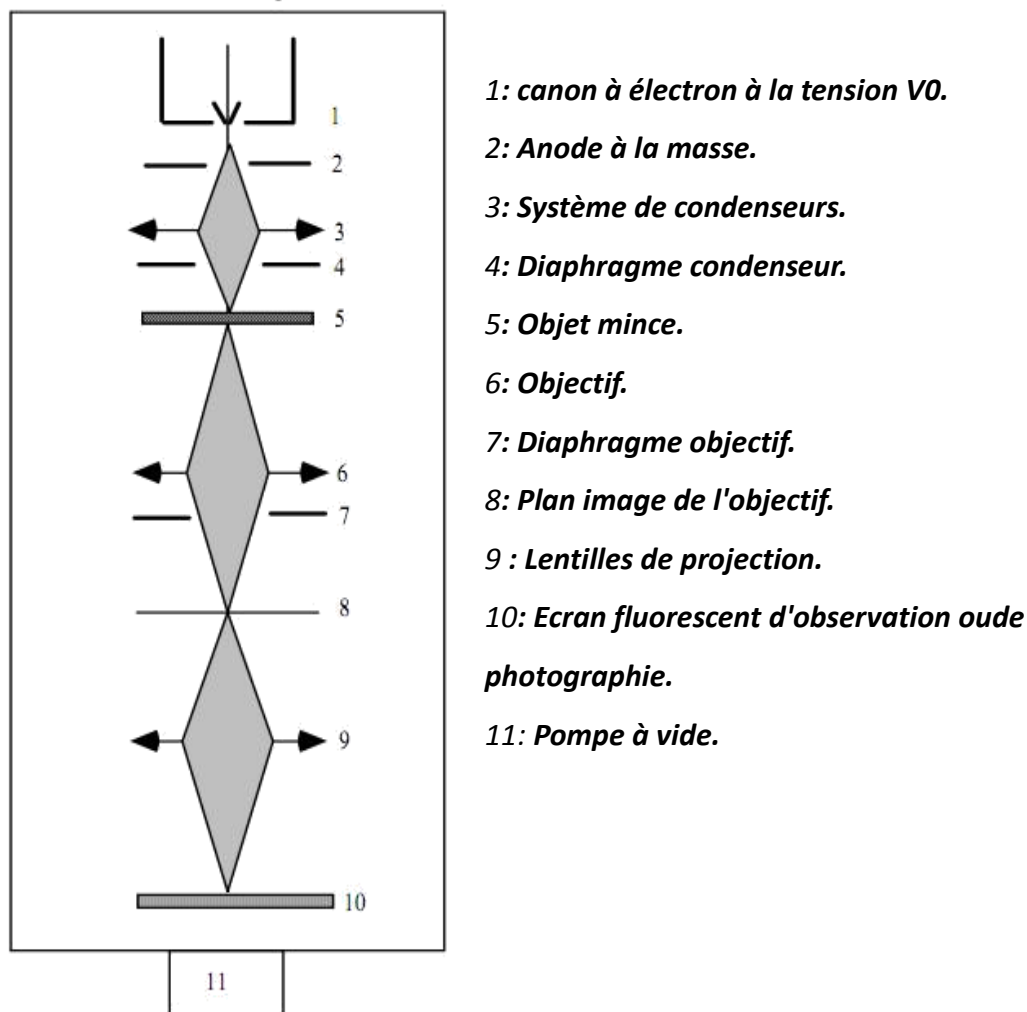


Figure 1 : Schéma d'un microscope électronique à transmission.

Les analyses ont été réalisées sur un appareil JEOL JEM 1011 auprès du Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Paul Sabatier (TEMSCAN). Les clichés ont été obtenus sur un microscope JEOL JEM 1011 caractérisé par une tension accélératrice de 100 kV et une résolution en routine de  $4,5 \text{ \AA}$ . Les échantillons de nanotubes bruts ou purifiés à observer ont été préparés en trempant une grille TEM en cuivre recouverte par un film de

carbone amorphe dans de l'éthanol absolu contenant les nanotubes. Ces solutions ont préalablement été sonifiées afin d'obtenir une bonne dispersion des nanotubes.

### ***1.2 Microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM)***

Les mesures HRTEM, HAADF (High Angular Annular Dark Field), STEM (Scanning TEM) et EFTEM (Energy Filtered TEM) ont été réalisées sur un microscope JEOL JEM-2200FS équipé d'un canon à émission de champ (200 KV), et d'un correcteur d'aberration sphérique.

### ***1.3 Analyses Thermo-Gravimétriques (ATG)***

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. De nombreux phénomènes physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse des échantillons. Le choix du gaz envoyé sur l'échantillon est très important car il détermine le type de réaction qui peut se produire : oxydation, réduction, adsorption, désorption...etc.

L'analyse thermique différentielle (ATD), permet de suivre les changements d'état physico-chimiques d'un échantillon en mettant en évidence l'énergie mise en jeu lors du chauffage de celui-ci (exothermique ou endothermique). L'ATD consiste à chauffer dans les mêmes conditions un échantillon et un matériau de référence qui est en général inerte.

Pour les nanotubes de carbone, les analyses ont été réalisées sur un thermogravimètre SETARAM 92-16.18. Une quantité connue de matériau à analyses (de l'ordre de 5 à 15 mg) est déposée dans un creuset en platine. Celui-ci est ensuite posé sur une microbalance sensible au  $\mu\text{g}$  installée dans une chambre thermo-régulée et étanche permettant un balayage gazeux. Nos tests ont été conduits sous air avec des rampes thermiques de 10 °C/minute allant de 20 à 1000 °C suivies par un palier de 30 minutes à cette température. Cette analyse nous permet de suivre la perte de masse de l'échantillon en fonction du temps, ce qui, au final, permet de calculer le taux de conversion de l'éthylène en carbone grâce à l'oxydation complète du carbone de l'échantillon en dioxyde de carbone. De plus, la courbe représentant la dérivée de la perte de masse donne une information sur la sélectivité avec la présence ou non de plusieurs paliers de décomposition sous-entendant plusieurs matériaux carbonés différents, avec des réactivités différentes vis-à-vis de l'oxydation à l'air.

### 1.4 Mesures de surfaces spécifiques

La méthode BET consiste à adsorber un gaz inerte, à sa température de liquéfaction sous 1 atmosphère, sur le catalyseur. La surface du catalyseur est ensuite calculée à partir des formules classiques de Brunauer, Emmett et Teller.

On utilise en pratique l'expression linéarisée dans le domaine de formation de la monocouche ( $0,05 < P/P_0 < 0,35$ ) :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

Le tracé  $P/V(P_0 - P)$  en fonction de  $P/P_0$  permet d'accéder à  $V_m = 1/(\alpha + \beta)$  et  $C = (\alpha/\beta) + 1$  avec

$\alpha$  : pente et  $\beta$  : ordonnée à l'origine de la droite. La surface BET est alors calculée à l'aide de la formule :

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = \frac{N A V_m 10^{-20}}{m V_M}$$

avec :

- $m$  masse de solide analysée,
- $A$  aire occupée par une molécule d'adsorbat (0,162 Å<sup>2</sup> pour N<sub>2</sub>),
- $N$  nombre d'Avogadro,
- $V_m$  volume molaire (22 414 cm<sup>3</sup>/mol).

Dans le cas de l'azote l'équation devient :

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = 4,35 V_m$$

La caractérisation des matériaux est basée sur les isothermes d'adsorption N<sub>2</sub>, obtenu avec un appareil Quantachrome NOVA 4200e à la température de -196 °C.

Les surfaces spécifiques sont ensuite automatiquement calculées en utilisant le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) et la distribution de la taille des pores est déterminée en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité non locale (NLDFT) basée sur des données fournies par le fichier du logiciel Quantachrome, dans lequel un modèle de pores cylindriques est employé

### 1.5 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, comme la spectroscopie infrarouge, donne accès aux niveaux rotationnels et vibrationnels de la molécule, mais elle est complémentaire de la spectroscopie infrarouge puisque les règles de sélection sont différentes. La spectroscopie Raman apparaît

aussi comme la seule spectroscopie capable de détecter les vibrations de l'adsorbat dans les domaines où l'adsorbant n'est pas transparent au rayonnement infrarouge.

Les photons de la radiation excitatrice, qui peuvent être choisis dans un domaine s'étendant du proche UV au proche IR, peuvent être absorbés, réfléchis ou diffusés sans changement de fréquence (effet Rayleigh) ou diffusés avec changement de fréquence (effet Raman). Dans ce dernier cas, la différence entre l'énergie du photon incident  $h\nu_0$  et celle du photon diffusé  $h\nu_D$  est indépendante de la radiation excitatrice. Elle ne dépend que des niveaux énergétiques vibrationnels (ou rotationnels) de la molécule.

Le spectre Raman d'une molécule se présente sous la forme d'une raie de diffusion principale de fréquence  $\nu_0$  (diffusion Rayleigh) entourée d'un certain nombre de raies fines des spectres Raman Stokes et anti Stokes, qui sont symétriques mais d'intensité inégale. En effet, le nombre de molécules susceptibles d'être initialement à l'état excité est très faible si bien que les raies anti Stokes sont beaucoup plus faibles que les raies Stokes. Notons que le signal Raman est exalté lorsque la fréquence de la radiation excitatrice correspond à celle d'une transition électronique de l'échantillon analysé.

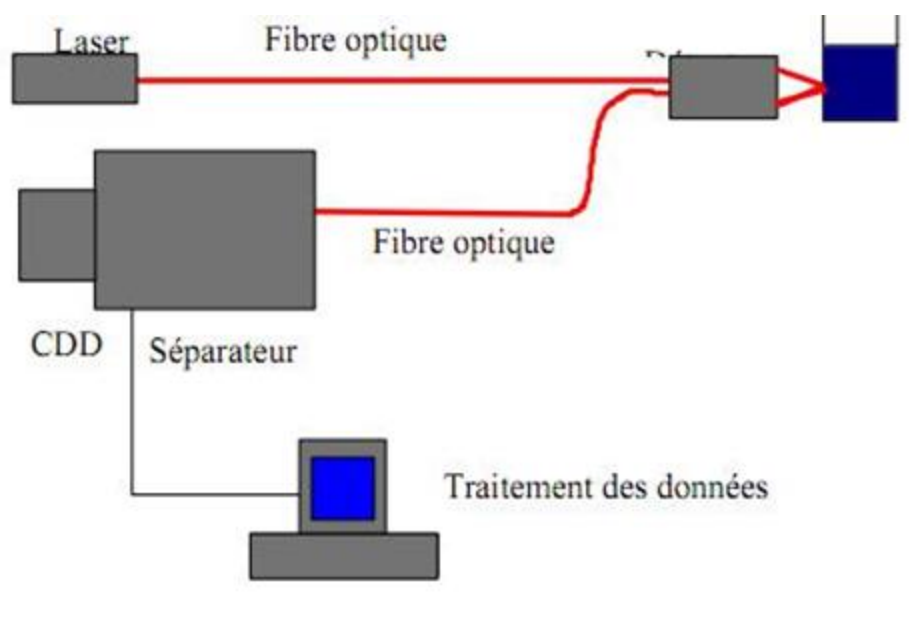


Figure 2: principe d'un spectromètre Raman

Les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur

celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement.

Les spectres Raman ont été obtenus sur un spectromètre Una Labram HR800 de Jobin et Yvon avec une longueur d'onde excitatrice de 632,82 nm et sur un appareil Perkin Elmer avec une longueur d'onde excitatrice de 785 nm. Quelques milligrammes de produit ont été posés directement sur le porte-échantillon.

### **1.6 Spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS)**

Dans le cas de la spectroscopie XPS, la surface est excitée par un rayonnement X et on analyse en énergie les électrons émis par l'échantillon. Ces électrons issus d'un processus de photoémission sont qualifiés de photoélectrons.

La spectroscopie photoélectronique de rayons X est une technique de caractérisation de surface, sensible à plusieurs couches atomiques (le libre parcours moyen des électrons peut atteindre 20 à 50 Å), et qui est devenu une technique de choix dans le domaine de la science des matériaux. En principe, l'échantillon à étudier est bombardé par un faisceau de photons X monochromatisés ou non. Sous l'effet de cet impact, des électrons des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments sont émis et analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié. L'énergie cinétique mesurée est directement reliée à l'énergie de liaison des électrons sur les différentes orbitales concernées.

Les analyses par XPS permettent d'accéder au degré d'oxydation des différents éléments contenus dans le solide à analyser à partir des énergies de liaison. La mesure des aires sous les pics des niveaux caractéristiques permet l'analyse élémentaire des différents constituants en surface (analyse exprimée sous forme de rapports atomiques).

Les spectres XPS représentent le nombre d'électrons dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Ils permettent d'accéder au degré d'oxydation des différents éléments contenus dans le solide à analyser. Chaque élément chimique ayant un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue de la mesure exacte de la position des pics et de leurs séparations en énergie. Si le matériau est un mélange de différents éléments chimiques le spectre XPS est approximativement la somme des pics des éléments constitutifs (5). L'abondance d'un élément chimique est proportionnelle à l'aire  $I$  du pic correspondant, affectée de l'inverse du facteur de sensibilité  $f$  du photoélectron.

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

### ***1.7 Analyse élémentaire***

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

### ***1.8 Dosage de métaux***

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

### ***1.9 Chromatographie en phase gazeuse***

Les produits formés après réaction d'oxydation des alcools ont été analysés sur un chromatographe en phase gazeuse GC Clarus 500 Perkin Elmer muni d'un détecteur à ionisation de flamme et relié à un ordinateur. Les conditions d'analyse ont été les suivantes :

Température du détecteur : 250 °C Injection « on column » : 0,2 mL

Colonne : Stabilwax<sup>R</sup>-0,25 mm-0,25 mm

Gaz vecteur : Helium

Pression du gaz vecteur : 1 bar

Pression de l'air : 0,5 bar

### ***1.10 Test de décomposition de l'isopropanol-2***

La réaction de décomposition de l'isopropanol -2, est devenue une technique de choix pour étudier les caractères acido-basiques des sites actifs dans les catalyseurs. De même, leurs activités déshydrogénante et déshydratante peuvent fournir des indications sur les propriétés redox des espèces actifs.

#### **Conditions opératoires :**

Une masse de 100 mg du catalyseur, de granulométrie comprise entre 125 et 180  $\mu$ m, est maintenue dans le réacteur entre deux tampons de laine de quartz.

Dans un premier temps, le catalyseur subit un prétraitement de 30 mns sous courant d'air à 450°C. Après refroidissement, on envoie à travers le lit catalytique le mélange réactionnel.

Qui contient de l'isopropanol -2 à une pression partielle de 8,7 mmHg obtenue par le passage du gaz porteur dans un saturateur contenant l'alcool à 15°C. Le débit total du mélange réactionnel est de 60 cc/mn. La détermination de l'activité du catalyseur en fonction du temps, est assurée par des analyses chromatographiques. Ces dernières sont effectuées à des intervalles de températures réguliers.

Le dispositif expérimental est composé de quatre parties principales (figure 3) :

- le système de purification des gaz : les gaz utilisés sont purifiés par passage à travers des pièges garnis de tamis moléculaires. L'azote utilisé est purifié des traces d'oxygène par passage dans des fours à cuivre maintenus à 300°C et des pièges à tamis moléculaires 5Å pour enlever l'eau.
- le saturateur : il est constitué d'un ballon de 250 cm<sup>3</sup> contenant l'isopropanol -2 (Merck. 98,5 %) et surmonté d'un réfrigérant dont la température est maintenue fixe à 10°C à l'aide d'un thermostat.
- Le réacteur : il est constitué d'un tube en Pyrex en forme de U de diamètre extérieur égal à 6 mm, dans lequel le catalyseur est placé entre deux tampons de laine de quartz.
- Le chromatographe : la séparation des produits de la réaction est effectuée grâce à un chromatographe de type Varian 3700 muni d'un détecteur à ionisation de flamme (F.I.D). il est équipé d'une colonne de séparation en acier inox de longueur 4m, garnie de chromosorb P.A.W. imprégné de 15 % de carbowax 1500.

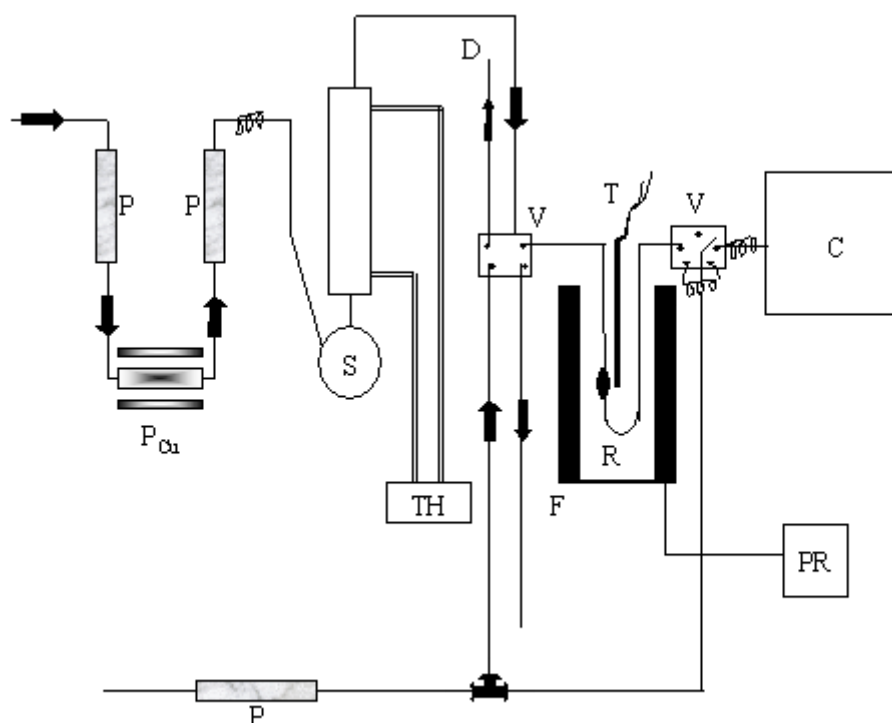


Figure 3 : Dispositif expérimental de l'étude de la réaction de décomposition de l'isopropanol -2

|                   |                           |      |                               |
|-------------------|---------------------------|------|-------------------------------|
| P :               | Piège à tamis moléculaire | R :  | Réacteur                      |
| P <sub>Cu</sub> : | Piège à cuivre            | C :  | Chromatographe                |
| S :               | Saturateur                | TH : | Thermostat                    |
| F :               | Four de réaction          | PR : | Programmateurs de température |
| V :               | Vanne à 6 voies           | T :  | Thermocouple                  |

Les valeurs des grandeurs ont été calculées en utilisant les formules suivantes :

$$\text{Conversion} = \frac{IPA_{in} - IPA_{out}}{IPA_{in}} \times 100$$

$$\text{Product Yield} = \frac{\text{Fraction of IPA converted to product}}{IPA_{in}} \times 100$$

$$\text{Product Selectivity} = \frac{\text{Product Yield}}{\text{Conversion}} \times 100$$

$$\text{Turnover Frquency (TOF)}(\text{min}^{-1}) = \frac{\text{Total feed (mol.min}^{-1}\text{)}}{\text{Metal loading (mol)}} \times \text{Conversion}$$

## 2. Réactifs

### 2.1 Gaz

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

Hydrogène Alphagaz 2 : 99,9999% H<sub>2</sub>, contenant au maximum 0,5 ppm de H<sub>2</sub>O, 0,1ppm de O<sub>2</sub>, 0,1 ppm de CO, 0,1 ppm de CO<sub>2</sub>, 0,1 ppm d'hydrocarbures et 0,1 ppm de N<sub>2</sub>.

Azote Alphagaz 1 : 99,9999 N<sub>2</sub>, contenant au maximum 3 ppm de H<sub>2</sub>O, 2 ppm de O<sub>2</sub> et 0,5 ppm d'hydrocarbures.

Ethylène N35 : 99,95% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, contenant au maximum 5 ppm de H<sub>2</sub>O, 10 ppm de O<sub>2</sub>, 5 ppm de CO<sub>2</sub>, 40 ppm de N<sub>2</sub>, 430 ppm d'hydrocarbures et 10 ppm de H<sub>2</sub>.

### 2.2 Sels et précurseurs

Nitrate de palladium hydrate (Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O) fourni par AcrosOrganics.

Nitrate de nitrosyle de ruthénium(III) [Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] fourni par Sigma Aldrich.

### 2.3 Divers

Tous les solvants utilisés (éthanol absolu, acétone, isopropanol, heptane, tétrahydro-furane, dioxane) ont été fournis par AcrosOrganics ou Sigma-Aldrich.

Acide chlorhydrique (37%) fourni par Accros Organics.

Acide sulfurique (95%) fourni par AcrosOrganics.

## 3. Synthèse de nanotubes de carbone

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

Le réacteur est composé d'une colonne de fluidisation en quartz de 2,5 cm de diamètre interne, de 1 m de longueur et dotée en son milieu d'une plaque distributrice (fritté en quartz) sur laquelle on place la quantité souhaitée de poudre catalytique. La colonne est portée à la température désirée, et contrôlée par un thermocouple à l'aide d'un four extérieur qui peut coulisser verticalement le long de la colonne de fluidisation. Le mélange gazeux réactif, contenant de l'azote, de l'hydrogène et la source de carbone, est envoyé dans la colonne de

fluidisation par le bas, à l'aide de débitmètres massiques. La partie haute de la colonne de fluidisation est raccordée de façon étanche à un piège destiné à collecter d'éventuelles particules fines entraînées par le débit de gaz, qui en sortie est envoyé à l'évent.

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

### **3.1 Purification des nanotubes de carbone**

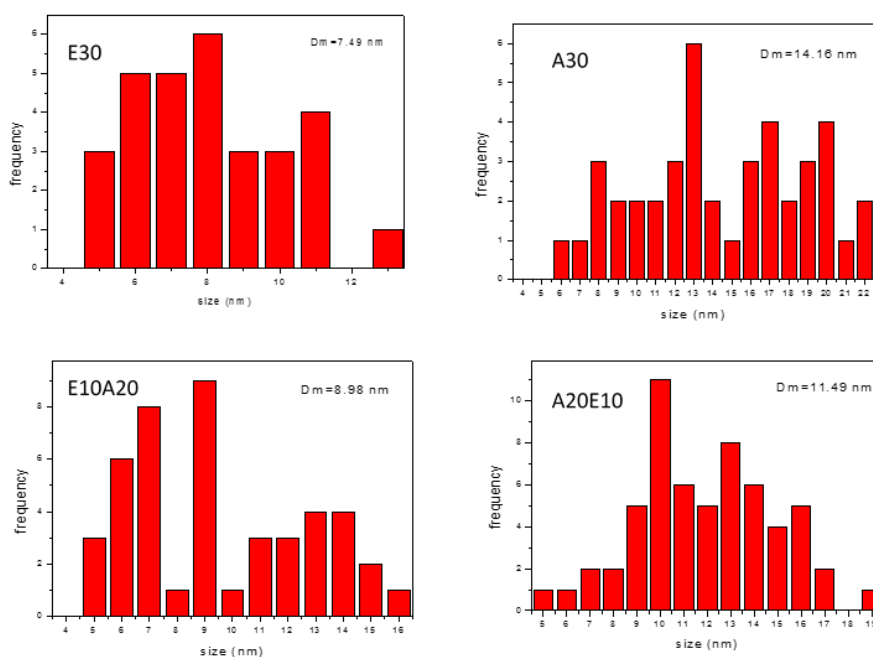
Les CNT et N-CNT (1 g) ont été mis en suspension dans 100 mL d'une solution d'acide sulfurique concentré et d'eau (1/1) et chauffés sous reflux à 140°C pendant 3h avec un agitateur magnétique. Ensuite, le mélange réactionnel a été filtré à chaud et les CNT ont été lavés avec de l'eau distillée jusqu'à neutralité du filtrat (pH = 6) et séchés dans une étuve à 110°C pendant 48h.

### **3.2 Préparation des systèmes catalytiques**

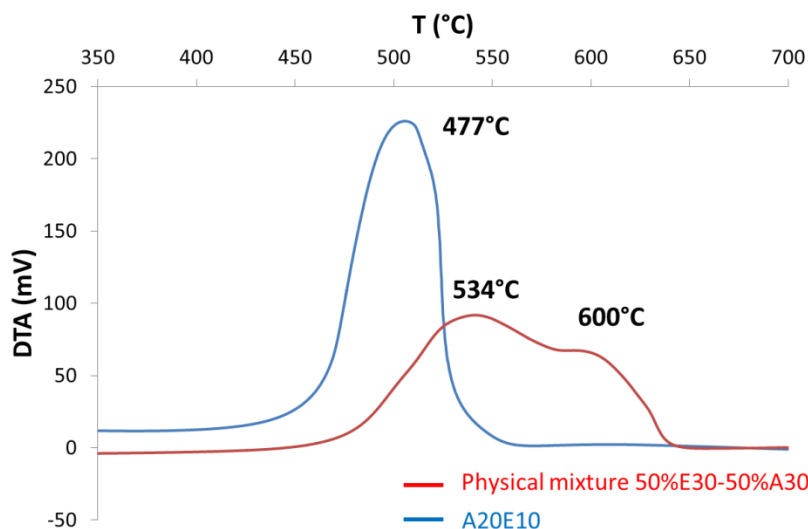
- Systèmes monométalliques (métal : Ru, Pd)

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

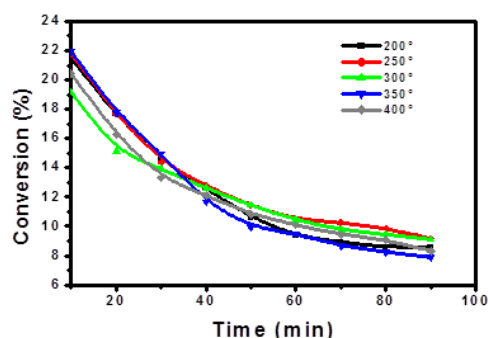
## 4. Annexe chapitre IV

*Isopropanol decomposition on nitrogen doped carbon nanotubes**Supporting information**SI.1 Histograms of outer diameter undoped and doped CNT size distribution.*

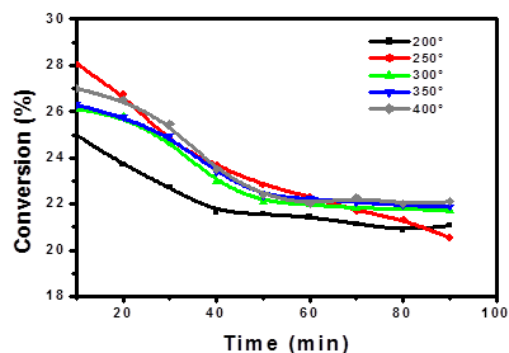
*SI.2 DTA comparison of samples A20E10 and the corresponding physical mixture of 50% E30 and 50% A30.*



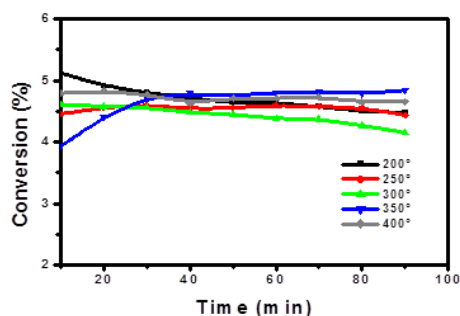
*SI.3 IPA decomposition under N<sub>2</sub> or air on A30, E30, E10A20 and A20E10 catalysts at different temperature of catalyst activation*



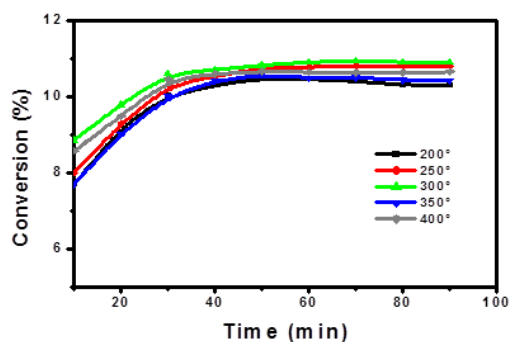
*A30 under N<sub>2</sub> (reaction temperature 200°C).*



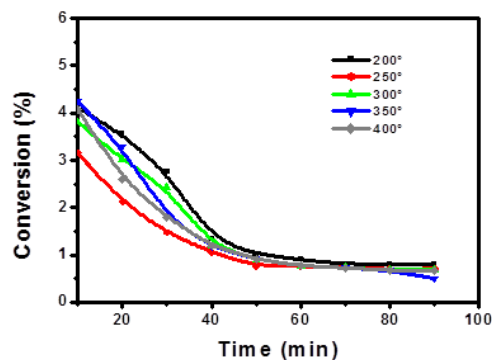
*A30 under air (reaction temperature 150°C).*



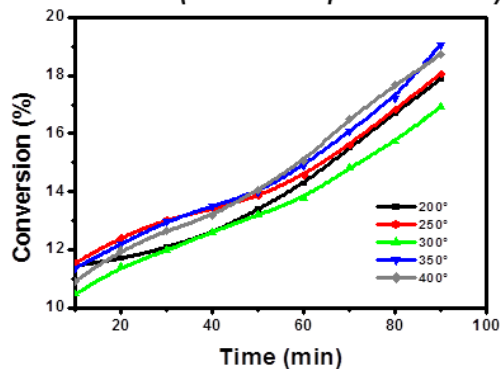
*E30 under N<sub>2</sub> (reaction temperature 200°C).*



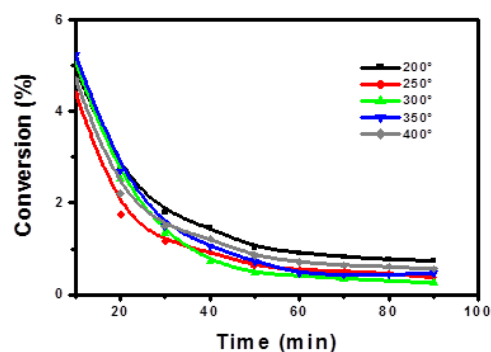
*E30 under air (reaction temperature 150°C).*



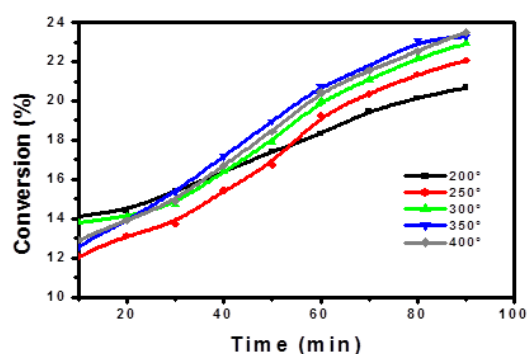
*E10A20 under N<sub>2</sub> (reaction temperature 200°C).*



*E10A20 under air (reaction temperature 150°C).*



*A20E10 under N<sub>2</sub> (reaction temperature 200°C).*



*A20E10 under air (reaction temperature 150°C).*