



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Thèse pour obtenir les grades de Docteur de
Universitat Politècnica de València
et
Université Abdelmalek Essaadi

Préparation de matériaux à base de graphène et leur application en catalyse

Spécialité : Matériaux

Présentée par :

Aicha Anouar

Thèse dirigée par :

Hermenegildo Garcia, Ana Primo, Nadia Katir et Khalid Draoui

Université Abdelmalek Essaadi

Février, 2021



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



الجامعة الأورومتوسطية بفاس
EURO-MEDITERRANEAN UNIVERSITY OF FES
UNIVERSITÉ EURO-MÉDITERRANÉENNE DE FÈS



كلية العلوم
جامعة عبد الملك السعدي
Université Abdelmalek Essaadi

Equipo de investigación: Catálisis Heterogénea y combustibles
limpios a partir de fuentes alternativas al petróleo,
Instituto de Tecnología Química (ITQ)- Universitat Politècnica de
València – España

Laboratoire Matériaux Hybrides Fonctionnels,
Université EuroMed de Fès- Maroc

Laboratoire Matériaux et Systèmes Interfaciaux,
Université Abdelmalek Essaadi- Maroc

Agradecimientos/Remerciements/Acknowledgments

It took 5 years, a pandemic, a lot of motivation and encouragement to get to this precise moment. During the last 5 years, many people contributed to the good progress of this journey. Through these few lines, I would like to thank them dearly.

First and foremost, I would like to thank my supervisors for their continuous encouragements and guidance through all these years.

I am extremely grateful to Professor Nadia Katir and Professor Abdelkrim El Kadib for accepting me into their group in 2015. Their work ethic and excellence are a great source of motivation. Their continuous encouragements would bring out the best in me. Nadia, je te remercie infiniment pour avoir pris le temps de lire une et plusieurs fois ce manuscrit et ce en un temps record. Professeur Draoui, je vous remercie infiniment d'avoir recommandé ma candidature à Professeur El Kadib ainsi que pour votre soutien et implication pour le bon déroulement de cette thèse.

I would like to thank Professor Hermenegildo Garcia and Dr Ana Primo for accepting me in their group in 2018. When I joined their group I was petrified. I would see their publications and start freaking out about the results I got. However, Ana saw me as a friend and made things so much easier. It was a great privilege working with you during these years. Ana te agradezco mucho la confianza y la oportunidad que me brindaste de trabajar con vosotros. Muchísimas gracias por todo. To Professor Garcia, it was a great honor joining your group. Thank you for conveying the value of effort and perseverance to accomplish great things.

A Abdessamad Grirrane, Abde, nunca podre agradecerle lo suficiente toda la ayuda, el apoyo y la gran amistad que me brindaste. Gracias por la paciencia que tuviste conmigo sobre todo por tu disposición a siempre ayudar y por los buenos momentos en el laboratorio. Mil gracias a ti y a Naima por ser mi segunda familia en Valencia.

Je tiens à remercier infiniment Yousra Abdelbaki. Merci pour ton amitié et ton soutien surtout durant la période du confinement. « Madame » je ne te remercierai jamais assez pour m'avoir emmené aux urgences en pleine pandémie. Nos planifications du menu du jour, des sorties pour aller faire les courses et les promenades à 19h50 « pour respecter le couvre-feu imposé par l'Etat » ont rendu cette période plus agréable.

Another person I would like to thank is Zaher Raad, thank you for the great moments we had. Our lunch breaks with Abde (with him trying to speak classical Arabic), meriendas, almuerzos and breakfasts were always fun. “Tayeb ma fi had biy oul jazar???”

A Nisrine Hammi, une amie avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant ces 5 dernières années. Nous sommes passées par plusieurs épreuves mais en fin de compte tout est passé. Je te remercie pour ton amitié et tous les moments passés à l'UEMF.

Je tiens à remercier infiniment Touria Moudakkar, je te remercie pour tous les fous rires qu'on a eus et surtout pour ton amitié inconditionnelle, you are the best. A Khaled Boujdi, un grand merci pour ton amitié, et les bons moments passés à l'UEMF.

To Yong Peng, a great friend always willing to help, thank you so much for your friendship. I am sure you will accomplish great things. To Lu Peng, thank you for all the moments and discussions we shared.

A Amparo Fornelli, una gran persona siempre dispuesta a ayudar, mil gracias por enseñarme muchas cosas, por esas charlas que teníamos que siempre daban lugar a ideas súper buenas para preparar materiales muy originales. No me olvido del secreto del idioma binario no te preocupes ;).

Mil gracias a Alicia y Manolo. Por vuestros consejos, apoyo y sobre todo por vuestra amistad. Ali, te estaré eternamente agradecida por tu ayuda y gran apoyo sobre todo en las últimas semanas en Valencia que fueron muy duras. Muchísimas gracias de todo corazón. A Ximo y José Luis del servicio de Microscopia, muchísimas gracias por la ayuda y por vuestros consejos.

A Rocío García, mi clon, mil gracias por tu amistad, tu ayuda y tu apoyo incondicional. Te deseo lo mejor. To Javier Van Herpt, many thanks for being a great colleague and for your genius ideas and designs with 3D printing.

To Sonia Remiro, a great scientist and greater person, thank you for your friendship and for all the good moments we got to share.

A Juan Carlos y a las “chicas del depar” (Maria, Andrea y Cristina), mil gracias por vuestra amistad y todos los buenos ratos que tuvimos. Os deseo lo mejor.

A Esther por sus consejos y ayuda y a los demás compañeros del grupo (del lab G3), Josep, Alejandra, Elena, Ana y Manolo por los buenos ratos.

Un grand merci à Dr Antonio Franconetti pour avoir réalisé les études théoriques présentées sur le chapitre 4 et à Dr Eleuterio Alvarez pour avoir réalisé les analyses structurales par diffraction des rayons X sur monocristal.

To the new additions, special thanks to Tuğçe and Alberto, I wish you the best of luck.

Pour finir et comme on dit, on garde le meilleur pour la fin, je tiens à dédier ce travail à mes parents qui ont toujours lutté pour nous offrir les meilleures conditions propices à notre réussite. Je vous remercie, Mama et Baba, pour votre amour, soutien inconditionnel et pour votre motivation au long de toutes mes années d'étude. Un grand merci à ma sœur (Zoubida) et mon frère (Mehdi), pour m'avoir soutenu inconditionnellement et avoir cru en mes capacités. Love you.

Special thanks to my besties Yasmine and Fatine for their unconditional friendship.

Je dédie ce travail à tatie Marleise et à toute ma famille, particulièrement à mes tantes Khadija et Zohra et mon oncle Yahya, merci pour tout, je vous aime.

Aicha Anouar

“We May Encounter Many Defeats But We Must Not Be Defeated.”

Maya Angelou

Sommaire

Introduction générale	
Etat de l'art	4
1.1. Graphène et oxyde de graphène	6
<i>1.1.1. Synthèse du graphène</i>	6
<i>1.1.2. Oxyde de graphène</i>	8
1.2. Fonctionnalisation du graphène ou oxyde de graphène	12
<i>1.2.1. Phosphorylation covalente</i>	13
<i>1.2.2. Phosphorylation non covalente</i>	16
<i>1.2.3. Applications du PGO</i>	18
1.3. Composites de graphène ou oxyde de graphène et chitosane comme support de nanoparticules métalliques et leur application en catalyse	19
1.4. Graphène dopé comme catalyseur et support catalytique	22
<i>1.4.1. Dopage du graphène</i>	23
<i>1.4.2. Carbocatalyse</i>	25
<i>1.4.3. Catalyse par nanoparticules métalliques supportées sur le graphène obtenu par pyrolyse</i>	26
1.5. Dopage ternaire des carbones graphitiques	28
1.6. Références	30
Phosphorylation de l'oxyde de graphène et son utilisation comme support de nanoparticules d'or et de clusters de dioxyde de titane	36
2.1. Introduction	38
2.2. Synthèse du GO phosphorylé (PGO)	39
<i>2.2.1. Optimisation des conditions opératoires</i>	39
<i>2.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)</i>	39
<i>2.2.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide (RMN)</i>	41
<i>2.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	44
<i>2.2.5. Diffraction des rayons X (DRX)</i>	45
<i>2.2.6. Spectroscopie Raman</i>	46
<i>2.2.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	46
<i>2.2.8. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)</i>	47
2.3. PGO comme support de clusters de TiO₂	47
<i>2.3.1. Préparation des matériaux GO-TiO₂ et PGO-TiO₂</i>	47
<i>2.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	48
<i>2.3.3. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)</i>	49
<i>2.3.4. Microscopie électronique en transmission (MET)</i>	51

2.3.5. <i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	52
2.3.6. <i>Spectroscopie Raman</i>	52
2.3.6. <i>Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	53
2.4. PGO comme support de nanoparticules d'or	54
2.4.1. <i>Spectrophotométrie UV-Visible</i>	54
2.4.2. <i>Microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR)</i>	56
2.5. Conclusion	57
2.6. Partie expérimentale	58
2.6.1. <i>Synthèse du GO phosphorylé (PGO₁)</i>	58
2.6.2. <i>Synthèse de GO-TiO₂ et PGO₁-TiO₂</i>	58
2.6.3. <i>Synthèse de GO-Au ou PGO₁-Au</i>	58
2.7. Références	59
Nanoparticules de Pd supportées sur des aérogels de CS-GO pour la déshydrogénation du formiate d'ammonium	62
3.1. Introduction	64
3.2. Préparation d'aérogels à base de CS et de GO	65
3.3. Caractérisation structurale des aérogels (CS/GO_x%)	65
3.3.1. <i>Analyse texturale par volumétrie d'adsorption d'azote</i>	65
3.3.2. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	66
3.4. Nanoparticules de Pd supportées sur CS-GO_x% (Pd@CS-GO_x%)	67
3.4.1. <i>Détermination de la composition chimique de Pd@CS-GO_x%</i>	68
3.4.2. <i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	68
3.4.3. <i>Analyse texturale par volumétrie d'adsorption d'azote</i>	68
3.4.4. <i>Microscopie électronique</i>	69
3.4.5. <i>Chimisorption du CO</i>	70
3.4.6. <i>Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)</i>	71
3.5. Activité catalytique	72
3.5.1. <i>Etalonnage et quantification de l'hydrogène et du dioxyde de carbone</i>	72
3.5.2. <i>Optimisation des conditions de la réaction en utilisant Pd@CS comme catalyseur</i>	73
3.5.3. <i>Activité catalytique de Pd@CS-GO_x%</i>	77
3.6. Conclusion	83
3.7. Partie expérimentale	84
3.7.1. <i>Synthèse des aérogels Pd@CS</i>	84
3.7.2. <i>Synthèse des aérogels Pd@CS-GO_x%</i>	84
3.7.3. <i>Déshydrogénation du formiate d'ammonium</i>	84
3.8. Références	85
Nanoparticules orientées et subnanométriques de Ru supportées sur le graphène et leur application en catalyse	87

4.1. Introduction	89
4.2. Synthèse des nanoparticules de Ru supportées sur le graphène	91
4.3. Caractérisation des nanoparticules de Ru supportées sur le graphène	93
4.3.1. <i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	93
4.3.2. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	94
4.3.3. <i>Microscopie électronique à transmission (MET)</i>	95
4.3.4. <i>Microscopie électronique en transmission à balayage (METB)</i>	96
4.3.5. <i>Microscopie à force atomique (AFM)</i>	97
4.3.6. <i>Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)</i>	99
4.3.7. <i>Spectroscopie Raman</i>	100
4.3.8. <i>Calculs théoriques</i>	100
4.4. Activité catalytique	101
4.4.1. <i>Catalyse par nanoparticules subnanométriques</i>	103
4.4.2. <i>Catalyse par nanoparticules de ruthénium orientées</i>	105
4.4.3. <i>Réduction de la cyclohexanone par transfert d'hydrogène</i>	109
4.5. Conclusion	110
4.6. Partie expérimentale	111
4.6.1. <i>Synthèse de Ru(002)/G et Ru(002-101)/G</i>	111
4.6.2. <i>Synthèse de Ru@A-CG</i>	111
4.6.3. <i>Couplage déshydrogénatif des hydrosilanes</i>	111
4.6.4. <i>Tests de recyclage</i>	111
4.6.5. <i>Réduction de la cyclohexanone par transfert d'hydrogène</i>	112
4.7. Références	113
Carbone graphitique tridopé (N-P-S/G) comme support de clusters et nanoparticules métalliques : catalyseurs de couplages A³ simple et double	116
5.1. Introduction	118
5.2. Préparation du chitosane phosphorylé (P-CS)	119
5.3. Caractérisation du chitosane phosphorylé	119
<i>Spectroscopie RMN</i>	119
5.4. Préparation du carbone dopé à l'azote, le phosphore et le soufre	120
5.4.1. <i>Analyse texturale par volumétrie d'adsorption d'azote</i>	120
5.4.2. <i>Microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS)</i>	121
5.4.3. <i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	122
5.4.4. <i>Spectroscopie Raman</i>	122
5.4.5. <i>Détermination de la composition par analyse élémentaire et par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)</i>	123
5.4.6. <i>Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	123

5.4.7. Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire du solide (RMN).....	123
5.5. Préparation de catalyseurs à base de nanoparticules métalliques supportées sur carbone graphitique tridopé	124
5.5.1. Caractérisation des supports S/G et P/G	125
5.5.2. Détermination de la composition chimique par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)	125
5.5.3. Analyse texturale par volumétrie d'adsorption d'azote	125
5.5.4. Analyse thermogravimétrique de Cu@N-P-S/G, Cu@P/G et Cu@S/G (ATG)	126
5.5.5. Microscopie électronique	127
5.5.6. Diffraction des rayons X (DRX)	131
5.5.7. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).....	131
5.6. Catalyse.....	133
5.6.1. Couplage A ³ simple	133
5.6.2. Couplage A ³ double	141
5.7. Conclusion	148
5.8. Partie expérimentale	149
5.8.1. Phosphorylation du chitosane (P-CS)	149
5.8.2. Synthèse de N-P-S/G	149
5.8.3. Synthèse de S/G et P/G.....	149
5.8.4. Synthèse de Cu@N-P-S/G, Cu@S/G et Cu@P/G.....	149
5.8.5. Couplage A ³ simple	149
5.8.6. Couplage A ³ double	150
5.8.7. Recyclage des catalyseurs	151
5.9. Références	152
Conclusions et perspectives	155
Annexes	162
Annexe 1 : Techniques de caractérisation	164
1. Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-EC).....	164
2. Microscopie électronique à transmission à haute résolution (MET-HR).....	164
3. Microscopie à force atomique (AFM).....	164
4. Diffraction des rayons X (DRX).....	165
5. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)	165
6. Spectroscopie Raman.....	165
7. Spectrométrie d'émission optique à couplage inductif à plasma (ICP-OES).....	166
8. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	166
9. Spectroscopie Ultra-Violet Visible (UV-VIS).....	166
10. Spectroscopie à résonance magnétique (Liquide et Solide).....	166
11. Analyse élémentaire	167

12.	<i>Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	167
13.	<i>Chromatographie en phase gazeuse</i>	167
	Annexe 2 : Longueurs et angles caractéristiques de la bis-propargylamine (4)	169
	Résumés	175
	Résumé	177
	Abstract	178
	Resumen	179
	Resum	180

Liste des figures

Figure 1.1: Schéma des variétés allotropiques du carbone ²	6
Figure 1.2: Schéma illustratif de la croissance de graphène sur les surfaces métalliques et son décapage ⁷	7
Figure 1.3: Schéma représentant le dispositif utilisé pour obtenir le FG, la graphitisation du carbone noir en FG et l'aspect de FG ¹⁰	7
Figure 1.4 : Schéma illustratif représentant les étapes de formation du graphène à partir du composé d'intercalation du graphite par le lithium et son exfoliation par microexplosion ¹²	8
Figure 1.5: Différentes étapes de préparation du GO et rGO, figure adaptée de la référence 15	9
Figure 1.6: Evolution de la structure du GO en fonction des années ²⁰	9
Figure 1.7: Schéma illustratif de la synthèse du GO par la méthode de Brodie, de Staudenmaier et d'Hummer ²⁴	10
Figure 1.8: Stabilité des dispersions du GO dans différents solvants directement après sonication et après 3 semaines ²⁵	10
Figure 1.9: Carbonisation hydrothermale du glucose ²⁷	11
Figure 1.10: Schéma illustratif des différents matériaux obtenus par carbonisation hydrothermale de l'acide citrique ²⁶	12
Figure 1.11: Phosphorylation du GO par les composés I ; Structure A, ⁴² Structure B, ⁴³ Structure C, ⁴⁴ Structure D ⁴⁵ et Structure E ⁴⁶	14
Figure 1.12: Fonctionnalisation du GO par les composés II, Structure F, ⁴⁷ Structure G ⁴⁸ et Structure H ⁴⁹	14
Figure 1.13: Monolithes de rGO et PN-rGO soumis à une flamme d'une lampe à alcool à différents intervalles de temps ⁵⁰	15
Figure 1.14: Dispersion du PGO dans l'éthanol en absence (1) ou présence (2) du polyvinyle alcool (PVA) ⁵³	15
Figure 1.15: Fonctionnalisation non covalente du graphène par l'acide zolédronique.....	16
Figure 1.16 : Schéma illustratif des dendrimères utilisés et la voie de préparation des composites à base de dendrimères phosphorés et de GO ⁵⁶	16
Figure 1.17 : Schéma illustratif du mécanisme de la réaction de Biginelli catalysée par le PGO ⁶⁸	18
Figure 1.18: Schéma illustratif de la préparation du PGO et conduction protonique à travers l'interface CS-PGO ⁴⁹	19
Figure 1.19: Structure de la chitine et du chitosane	19
Figure 1.20: Différentes formes des matériaux à base de chitosane	20
Figure 1.21: Schéma illustratif de la préparation d'une suspension GO-CS et des interactions existant entre les deux matériaux. Figure adaptée de la référence 81	21
Figure 1.22: Schéma illustratif représentant les interactions établies entre GO et CS dans les hydrogels composites à différentes températures ⁸²	21
Figure 1.23: Schéma illustratif des étapes de synthèse des hydrogels CS-GO et leur utilisation comme supports de nanoparticules de Pd ⁸⁹	22
Figure 1.24: Schéma illustrant les différents mécanismes d'adsorption des nanoparticules métalliques sur la surface du graphène ⁹⁵	23
Figure 1.25: Différentes configurations de l'azote trouvées dans les graphènes dopés d'azote. Figure adaptée de la référence 99	24
Figure 1.26: Structure de (a) l'acide alginique (b) du K-carraghénane et (c) de l'acide phytique, précurseurs utilisés pour préparer le graphène et graphène dopé.....	24
Figure 1.27: Dispersion du carbone graphitique obtenu par pyrolyse de microsphères de CS dans (1) éthanol, (2) acétonitrile, (3) tétrahydrofurane, (4) dichlorométhane et (5) eau. Figure adaptée de la référence 101.....	25
Figure 1.28: Images MEB de microsphères de carbone graphitique dopé de phosphore	25
Figure 1.29: Schéma illustratif de la préparation des hétérostructures MoS ₂ /G ¹¹⁰	26

Figure 1.30 : Schéma rationalisant la formation simultanée des nanoparticules orientées de Cu et le graphène ¹¹³	27
Figure 1.31: Schéma illustratif du carbone tridopé d'azote, de bore et de phosphore ¹²²	28
Figure 1.32: Schéma illustrant la préparation du carbone tridopé à partir d'un mélange de bisphénol S et d'hexachlorocyclotriphosphazène utilisant le nitrure de carbone comme template ¹³⁰	29
Figure 1.33: Schéma illustratif de la stratégie de synthèse utilisée par Zheng et al., pour préparer le carbone tridopé (N-P-S/C) ¹³³	29
Figure 2.1: Schéma illustratif de la phosphorylation du GO par P(O)Cl ₃ , P(S)Cl ₃ , P(O)EtCl ₂ et P(S)Cl(NMe-NH ₂) ₂	40
Figure 2.2: Spectres infrarouge superposés de GO et PGO _I	40
Figure 2.3: Spectres infrarouge de (a) PGO _{II} , (b) PGO _{III} , (c) PGO _{IV} et (d) PGO _V	41
Figure 2.4: Spectre RMN du phosphore de a) PGO _I b) PGO _{I-02} et c) PGO _{II}	42
Figure 2.5: Spectres RMN du (a) phosphore et (b) du carbone de PGO _{III}	42
Figure 2.6: Spectres RMN du (a) phosphore et (b) du carbone de PGO _{IV}	43
Figure 2.7 : Spectre RMN du carbone de PGO _V	44
Figure 2.8: Spectre RMN du phosphore de PGO _V	44
Figure 2.9: Courbes ATG des différents PGO _I synthétisés.....	45
Figure 2.10: Diffractogrammes du GO, PGO _I , PGO _{III} et PGO _V	46
Figure 2.11: Spectres Raman de (a) GO et (b) PGO _I	46
Figure 2.12: Image MEB du PGO _I et spectres EDS correspondants	47
Figure 2.13 : Spectres XPS du PGO _I avec déconvolution de C1s, O1s et P2p.....	47
Figure 2.14: Schéma illustratif des différentes étapes de formation de clusters de TiO ₂ sur PGO _I	48
Figure 2.15: Images MEB (a) GO, (b) GO-TiO ₂ , (c) PGO _I et (d) PGO _I -TiO ₂	48
Figure 2.16: Image MEB du GO-TiO ₂ et spectres EDS correspondants	49
Figure 2.17: Image MEB du PGO _I -TiO ₂ et spectres EDS correspondants	49
Figure 2.18: Spectres XPS haute résolution de GO-TiO ₂ avec déconvolution de C1s, O1s et Ti2p	50
Figure 2.19: Spectres XPS haute résolution de PGO _I -TiO ₂ avec déconvolution de C1s, O1s, Ti2p et P2p	51
Figure 2.20: Images MET de (a-d) GO-TiO ₂ et de (e-h) PGO _I -TiO ₂	52
Figure 2.21: Diffractogrammes de (a) GO-TiO ₂ et (b) PGO _I -TiO ₂	52
Figure 2.22: Spectres Raman de (a) GO-TiO ₂ et (b) PGO _I -TiO ₂	53
Figure 2.23: Courbes ATG de GO-TiO ₂ et PGO _I -TiO ₂	54
Figure 2.24: Schéma illustratif de l'adsorption du complexe chloroaurique sur le PGO et la formation de nanoparticules d'or par réduction	54
Figure 2.25: Spectres UV-Vis de (a) GO, HAuCl ₄ ,GO-HAuCl ₄ et (b) PGO _I , HAuCl ₄ , PGO _I -HAuCl ₄	55
Figure 2.26: PGO _I -HAuCl ₄ , PGO _I -Au, PGO _I -Au (3 mois).....	55
Figure 2.27: Spectres UV-Vis de (a) GO-HAuCl ₄ ,GO-Au, GO-Au (3mois) et (b) PGO _I -HAuCl ₄ , PGO _I -Au, PGO _I -Au (3mois)	56
Figure 2.28: Images MET-HR de GO-Au (en haut) et de PGO _I -Au (en bas) après 8 mois de conservation	56
Figure 3.1: Schéma illustratif des différentes étapes de préparation des aérogels CS-GOx%	65
Figure 3.2: Isothermes d'adsorption-désorption des aérogels (CS/GOx%)	66
Figure 3.3: Images MEB d'aérogels de CS/GOx% ((a):x=0%, (b) : x=3%, (c) : x=7% et (d) : x=12%)	67
Figure 3.4: Image MEB d'une coupe transversale de l'aérogel CS-GO7%	67
Figure 3.5: Schéma illustratif de la synthèse des aérogels Pd@CS-GOx%.....	68
Figure 3.6: Diffractogrammes de rayons X de a) Pd@CS, b)Pd@CS-GO7% et c) Pd@CS-GO12% .	68
Figure 3.7: Isothermes d'adsorption des catalyseurs préparés.....	69
Figure 3.8: Image MEB de Pd@CS et mapping élémentaire de C, O, Pd et N	69
Figure 3.9: Image MEB de Pd@CS-GO7% et mapping élémentaire de C, O, Pd et N.....	70

Figure 3.10: Images METB et distribution de la taille des nanoparticules de Pd de a) Pd@CS, b) Pd@CS-GO3%, c) Pd@CS-GO7% et d) Pd@CS-GO12%	70
Figure 3.11 : Spectres XPS haute résolution avec déconvolution de Pd3d et N1s	71
Figure 3.12: Courbe d'étalonnage utilisée pour quantifier l'hydrogène où l'axe des ordonnées correspond aux aires obtenues pour les différentes injections effectuées. L'axe des abscisses représente les concentrations d'hydrogène utilisées pour effectuer l'étalonnage	72
Figure 3.13: Courbes de production de H ₂ à partir de la décomposition du formiate d'ammonium et du formate de sodium catalysée par Pd@CS. La quantité de Pd utilisée est de 11,75µmoles.....	73
Figure 3.14: Courbes de production de H ₂ à partir de la décomposition du formiate d'ammonium catalysée par Pd@CS à différentes températures. La quantité de Pd utilisée est de 11,75µmoles.	74
Figure 3.15: Courbes de production du CO ₂ à partir de la décomposition du formiate d'ammonium catalysée par Pd@CS à différentes températures. La quantité de Pd utilisée est de 11,75µmoles.	75
Figure 3.16: Image MET de 10%Pd/AC et la distribution de la taille des nanoparticules de Pd	75
Figure 3.17: Courbes de production de H ₂ à partir de la décomposition du formiate d'ammonium catalysée par Pd@CS et 10%Pd/AC. La quantité de Pd utilisée est de 11,75µmoles.	76
Figure 3.18: Quantités de H ₂ produites par déshydrogénation du formiate d'ammonium formées au bout de trois utilisations de Pd@CS.....	76
Figure 3.19: Image METB de Pd@CS et distribution de la taille des NPs de Pd après deux recyclages. La photo à droite correspond à l'état des microsphères après 48h d'agitation	77
Figure 3.20: Courbes de production de H ₂ à partir de la décomposition du formiate d'ammonium catalysée par les différents catalyseurs synthétisés. La quantité de Pd utilisée est de 11,75µmoles. Conditions de la réaction ; solution aqueuse 1M de NH ₄ HCO ₂ , 25°C.....	77
Figure 3.21: Courbes de production de H ₂ à partir de la décomposition du formiate d'ammonium catalysée par les différents catalyseurs synthétisés. La quantité de Pd utilisée est de 11,75µmoles. Conditions de la réaction ; solution aqueuse 1M de NH ₄ HCO ₂ , 60°C.....	78
Figure 3.22: Courbes de production de H ₂ à partir de la décomposition du formiate d'ammonium catalysée par les différents catalyseurs synthétisés. La quantité de Pd utilisée est de 11,75µmoles. Conditions de la réaction ; solution 1M de NH ₄ HCO ₂ (méthanol), 25°C.....	79
Figure 3.23: Courbes de production de H ₂ à partir de la décomposition du formiate d'ammonium catalysée par les différents catalyseurs synthétisés. La quantité de Pd utilisée est de 11,75µmoles. Conditions de la réaction ; solution 1M de NH ₄ HCO ₂ (méthanol), 60°C.....	79
Figure 3.24: Courbes de production de CO ₂ à partir de la décomposition du formiate d'ammonium catalysée par les différents catalyseurs synthétisés. La quantité de Pd utilisée est de 11,75µmoles. Conditions de la réaction ; solution 1M de NH ₄ HCO ₂ (méthanol), 60°C.....	80
Figure 3.25: Quantités d'hydrogène produites par déshydrogénation du formiate d'ammonium formées au bout de a) quatre utilisations de Pd@CS-GO7% et b) deux utilisations de Pd@CS-GO12%	80
Figure 3.26: De gauche à droite, aspect de Pd@CS-GO12% au bout de deux utilisations et de Pd@CS-GO7% après 4 utilisations	81
Figure 3.27: Valeurs du Turn Over Frequency (TOF) trouvées pour les différents catalyseurs synthétisés	82
Figure 4.1: Dépendance de la forme cristalline des nanoparticules métalliques de Fer de l'atmosphère de prétraitement ²²	90
Figure 4.2: Evolution de la structure cristalline des nanoparticules de Ru en fonction du nombre de coordination. Figure adaptée de la référence 23	90
Figure 4.3: Schéma illustratif de la procédure utilisée pour préparer des nanoparticules de Ru présentant une ou deux orientations préférentielles supportées sur le graphène.....	92
Figure 4.4: Diffractogrammes des rayons X de a) 1%Ru@A-CG, b) Ru-G1 c) Ru(002)/G et d) Ru(002-101)/G.....	93

Figure 4.5: Images MEB de a) $Ru(002)/G$, b) $Ru(002-101)/G$, c) $1\%Ru@A-CG$ à différentes échelles. Les histogrammes incrustés sur les images a) et b) représentent la distribution de la taille des nanoparticules de Ru.....	95
Figure 4.6: Images MET et MET-HR de a) $Ru(002)/G$, b) $Ru(002-101)/G$, c) $1\%Ru@A-CG$. Sur les images des matériaux des nanoparticules orientées, l'image à droite représente la diffraction électronique.....	96
Figure 4.7: Image METB de $1\%Ru@A-CG$ et distribution de taille des nanoparticules.....	97
Figure 4.8: Images METB de a) $Ru(002)/G$ et b) $Ru(002-101)/G$ et mapping élémentaire des différents éléments présents sur les matériaux.....	97
Figure 4.9: Images AFM topographiques de a) $Ru(002)/G$ et b) $Ru(002-101)/G$. Les profils de ligne correspondent aux zones délimitées par les croix jaunes dans les images topographiques.....	98
Figure 4.10: Images AFM frontales de a) $Ru(002)/G$ et b) $Ru(002-101)/G$ montrant la distribution des nanoparticules sur la surface des films. Sur les deux images sont aussi représentées les distributions de la hauteur des nanoparticules.....	99
Figure 4.11: Spectres XPS haute résolution $Ru3d+C1s$ de a) $Ru(002)/G$ et b) $Ru(002-101)/G$ avec déconvolution des différents éléments.....	100
Figure 4.12: Spectres Raman de a) $1\%Ru@A-CG$, b) $Ru(002)/G$ et c) $Ru(002-101)/G$	100
Figure 4.13: Potentiel électrostatique moléculaire (sigles en anglais MEP) tracé sur la surface de van der Waals (en eV) et adsorption d' H_2/Ar des plans $Ru(002)$ et $Ru(101)$	101
Figure 4.14: Courbes de Conversion-Temps du couplage déshydrogénatif du diméthylphénylsilane et différents alcools catalysé par $1\%Ru@A-CG$	103
Figure 4.15 : Courbes de conversion-temps du couplage déshydrogénatif du DMBS et différents alcools catalysé par $1\%Ru@A-CG$	104
Figure 4.16: Conversions atteintes au bout de 5 utilisations de $1\%Ru@A-CG$ dans la réaction de couplage déshydrogénatif du DMPS et le butanol.....	105
Figure 4.17 : Image METB de $1\%Ru@A-CG$ après 5 utilisations dans la réaction du couplage déshydrogénatif entre DMPS et le butanol.....	105
Figure 4.18: Courbes de Conversion-Temps du couplage déshydrogénatif du DMPS et (a) butanol, (b) pentanol, (c) hexanol et (d) alcool benzylique catalysé par $Ru(002)/G$ et $Ru(002-101)/G$	107
Figure 4.19: Courbes de conversion-temps du couplage déshydrogénatif du DMPS et différents alcools catalysé par $Ru(002-101)/G$	108
Figure 4.20: Conversions atteintes au bout de 2 utilisations de $Ru(002-101)/G$ dans la réaction du couplage déshydrogénatif du DMPS et le butanol.....	108
Figure 4.21: Image MEB de $Ru(002-101)/G$ après réutilisation dans la réaction du couplage déshydrogénatif du DMPS et le butanol.....	109
Figure 4.22: Courbes de conversion-temps de la réaction de réduction de la cyclohexanone en cyclohexanol par transfert d'hydrogène catalysée par $Ru(002)/G$, $Ru(002-101)/G$ et $1\%Ru@A-CG$	109
Figure 5.1: Phosphorylation sélective du chitosane.....	119
Figure 5.2: Spectre RMN du proton et du phosphore du chitosane phosphorylé (P-S/CS).....	120
Figure 5.3: Pyrolyse du chitosane phosphorylé.....	120
Figure 5.4: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote du carbone tridopé N-P-S/G.....	121
Figure 5.5: Images MEB du carbone tridopé N-P-S/G à différents grossissements.....	121
Figure 5.6: Images MEB du carbone tridopé N-P-S/G à différents grossissements et distribution des éléments présents.....	122
Figure 5.7: Diffractogramme de N-P-S/G.....	122
Figure 5.8: Spectre Raman de N-P-S/G.....	123
Figure 5.9: Courbe ATG de N-P-S/G.....	123
Figure 5.10: Spectre RMN ^{31}P solide de N-P-S/G.....	124
Figure 5.11: Structure de l'acide phytique et du carraghénane.....	124
Figure 5.12: Courbes ATG de S/G et P/G.....	125

Figure 5.13: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de Cu@N-P-S/G	126
Figure 5.14: Courbes ATG de Cu@N-P-S/G, Cu@S/G et Cu@P/G.....	126
Figure 5.15: Image METB de Cu@N-P-S/G et distribution élémentaire de Cu, P, S, O et C.....	127
Figure 5.16: Image METB de Cu@N-P-S/G et distribution de la taille des nanoparticules	127
Figure 5.17: Image METB de Pd@N-P-S/G et histogramme de distribution de la taille des nanoparticules	128
Figure 5.18: Image METB de Pd@N-P-S/G et spectres EDS correspondant à différentes zones du matériau	128
Figure 5.19: Image METB de Pt@N-P-S/G	129
Figure 5.20: Image METB de Pt@N-P-S/G et spectres EDS correspondants.....	129
Figure 5.21: Image METB de Ru@N-P-S/G.....	129
Figure 5.22: Image MEB haute résolution de Cu@P/G et distribution de la taille des nanoparticules	130
Figure 5.23: Image MEB de Cu@P/G et distribution des éléments C, O, P et Cu	130
Figure 5.24: Image MEB de Cu@S/G et la distribution de la taille des nanoparticules.....	130
Figure 5.25: Image MEB de Cu@S/G et distribution des éléments C, O, S et Cu	131
Figure 5.26: Diffractogramme de Cu@N-P-S/G, Cu@S/G et Cu@P/G	131
Figure 5.27: Spectres XPS haute résolution de Cu@N-P-S/G avec déconvolution de (a) C1s, (b) N1s, (c) P2p et (d) S2p.....	132
Figure 5.28: Spectres XPS haute résolution de Cu@N-P-S/G avec déconvolution de Cu2p.....	133
Figure 5.29: Schéma illustratif de la réaction de couplage A ³ simple étudiée et structures des propargylamines (1) et (2)	134
Figure 5.30: Courbes des taux de conversion en fonction du temps obtenus par Cu@N-P-S/G, Cu@S/G et Cu@P/G. Conditions réactionnelles : 0,25mmol de phénylacétylène, 0,35mmol de 4-méthylpiperidine, 0,7mmol de formaldéhyde. 1,5ml de toluène/eau, atmosphère : Ar. Température : 100°C	134
Figure 5.31: Courbes des taux de conversion en fonction du temps obtenus par Cu@N,P,S-C à différentes températures. Conditions réactionnelles : 0,25mmol de phénylacétylène, 0,35mmol de 4-méthylpiperidine, 0,7mmol de formaldéhyde. 1,5ml de toluène/eau, atmosphère : Argon	135
Figure 5.32: Courbe corrélant les vitesses initiales de la réaction catalysée par Cu@N-P-S/G à l'inverse des températures absolues selon l'équation d'Arrhenius.. L'énergie d'activation a été obtenue à partir de l'ajustement linéaire des points expérimentaux. L'équation expérimentale trouvée est $y = -4369,5 + 7,142$	135
Figure 5.33: Courbes des taux de conversion en fonction du temps obtenus en présence et en absence de Cu@N,P,S-C. Conditions réactionnelles : 0,25mmol de phénylacétylène, 0,35mmol de 4-méthylpiperidine, 0,7mmol de formaldéhyde. 1,5ml de toluène/eau, atmosphère : Ar. Température : 100°C	136
Figure 5.34: Courbes des taux de conversion en fonction du temps obtenu en utilisant Cu@N-P-S/G et après deux recyclages. Conditions réactionnelles : 0,25mmol de phénylacétylène, 0,35mmol de 4-méthylpiperidine, 0,7mmol de formaldéhyde. 1,5ml de toluène/eau, atmosphère : Ar. Température : 100°C	137
Figure 5.35: Image MEB à haute résolution de Cu@N-P-S/G après deux réutilisations	137
Figure 5.36: Spectre de masse de la propargylamine 1.....	138
Figure 5.37: Spectre de masse de la propargylamine 2.....	139
Figure 5.38: Spectre RMN du proton de la propargylamine (1).....	139
Figure 5.39: Spectre RMN du carbone de la propargylamine (1).....	140
Figure 5.40: Spectre RMN du proton de la propargylamine (2).....	140
Figure 5.41: Spectre RMN du carbone de la propargylamine (2).....	141
Figure 5.42: Schéma illustratif de la réaction de couplage A ³ double étudiée et structures des bis-propargylamines (4) et (6)	141
Figure 5.43: Spectre de masse de l'intermédiaire (3)	143

Figure 5.44: Spectre de masse de l'intermédiaire (5)	143
Figure 5.45: Spectre de masse de la bis-propargylamine (4)	144
Figure 5.46: Spectre de masse de la bis-propargylamine (6)	144
Figure 5.47: Spectre RMN du proton de la bis-propargylamine (4)	145
Figure 5.48: Spectre RMN du carbone de la bis-propargylamine (4)	145
Figure 5.49: Spectre RMN du proton de la bis-propargylamine (6)	146
Figure 5.50: Spectre RMN du carbone de la bis-propargylamine (6)	146
Figure 5.51: Diagramme ORTEP de la bis-propargylamine (4)	147

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Différentes voies d'oxydation du graphite	11
Tableau 1.2 : Différentes phosphorylations du graphène et du GO décrites dans la littérature	17
Tableau 1.3 : Catalyseurs développés par le groupe Garcia obtenus par pyrolyse à 900°C sous atmosphère inerte	26
Tableau 2.1: Conditions opératoires utilisées pour optimiser la phosphorylation du GO	39
Tableau 3.1 : Comparaison des surfaces spécifiques et volumes des pores des aérogels (CS-GO _x %) avec des matériaux similaires décrits dans la littérature	66
Tableau 3.2: Surfaces spécifiques, volumes des pores, teneur en Pd et N des matériaux préparés	71
Tableau 4.1 : Optimisation des paramètres	92
Tableau 4.2 : Couplage déshydrogénatif du diméthylphénylsilane avec différents alcools ^[a]	106
Tableau 5.1: Teneur en métal des différents matériaux	125
Tableau 5.2: Couplage A ³ du phénylacétylène ou oct-1-yne, la 4-méthylpipéridine et le formaldéhyde catalysé par les matériaux à base de cuivre (Cu/Substrat : 5mol%) ^a	138
Tableau 5.3: Couplage A ³ de 1,4-diéthynylbenzène ou 1,6-heptadiyne, la 4-méthylpipéridine et le formaldéhyde catalysé par Cu@N-P-S/G (Cu/Substrat : 5mol%) ^a	142

Liste des abréviations et symboles

2D : Bidimensionnel	CA : Charbon actif
SiC : Carbure de silicium	CVD : Chemical Vapor Deposition
CIG : Composé d'insertion de graphite	NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone
GO : Graphene oxide (oxyde de graphène)	rGO : reduced graphene oxide (oxyde de graphène réduit)
PGO : Phosphorylated graphene oxide (oxyde de graphène phosphorylé)	DMSO : Diméthylsulfoxyde
DMF : Diméthylformamide	THF : Tétrahydrofurane
KClO ₃ : Chlorate de potassium	HNO ₃ : Acide nitrique
NaClO ₃ : Chlorate de sodium	H ₂ SO ₄ : Acide sulfurique
KMnO ₄ : Permanganate de potassium	K ₂ S ₂ O ₈ : Persulfate de potassium
P ₂ O ₅ : Pentoxyde de phosphore	NaNO ₃ : Nitrate de sodium
XPS : Spectroscopie photoélectronique par rayons X	ZDA : Acide zolédronique
P(OEt) ₃ : Phosphite de triéthyle	DMVP : Diméthyl vinyle phosphonate
H ₃ PO ₄ : Acide phosphorique	APP : Acide polyphosphorique
HCCP : Hexachlorophosphazène	AAD : Acide alendronique
PCl ₅ : Pentachlorure de phosphore	C ₃ H ₃ Cl ₂ N ₂ OP : 1-(Dichlorophosphinyl)-1H-imidazole
3-APP : Acide 3-aminopolyphosphorique	(HOCH ₂) ₄ PCl : Chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium
PCl ₃ : Trichlorure de phosphore	H ₃ PO ₃ : Acide phosphoreux
POCl ₃ : Trichlorure de phosphoryle	ATMP : Acide amino-triméthylènéphosphonique
CS : Chitosane	NP : Nanoparticule
Ag : Argent	Au : Or
Cu ₂ O : Oxyde de cuivre	Sb ₂ O ₃ : Trioxyde d'antimoine
(NH ₄) ₂ MoS ₄ : Tétrathiomolybdate d'ammonium	B(OH) ₃ : Acide borique
Cu : Cuivre	Na ₂ HPO ₄ : Hydrogénophosphate de sodium
TON : Turn Over Number	TOF : Turn Over Frequency
KOH : Hydroxyde de potassium	CO ₂ : Dioxyde de carbone
P(S)Cl ₃ : Chlorure de thiophosphoryle	C ₂ H ₅ P(O)Cl ₂ : Dichlorure éthylphosphonique
C ₂ H ₅ OPCl ₂ : Dichlorure éthylphosphite	RMN : Résonance magnétique nucléaire
Ti(acac) ₂ (OiPr) ₂ : Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)	TiO ₂ : Dioxyde de titane
CH ₂ Cl ₂ : Dichlorométhane	Cs ₂ CO ₃ : Carbonate de césium
K ₂ CO ₃ : Carbonate de potassium	Et ₃ N : Triéthylamine
LOHCs : Liquid Organic Hydrogen Carriers	H ₂ : Hydrogène
NPs de Pd : Nanoparticules de palladium	NaOH : Hydroxyde de sodium
Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ : Chlorure de palladium(II) tétraamine	NaBH ₄ : Borohydrure de sodium
HCl : Acide chlorhydrique	CO : monoxyde de carbone
Ru : ruthénium	Ru(NH ₃) ₆ Cl ₃ .xH ₂ O : Chlorure de ruthénium(III) hexaammine
RuCl ₃ : Chlorure de ruthénium	CaCl ₂ : Chlorure de calcium
DMPS : Diméthylphénylsilane	DMBS : Diméthylbenzylsilane
NH ₄ OH : Hydroxyde d'ammonium	H ₂ PtCl ₆ : Acide chloroplatinique
CuSO ₄ : Sulfate de cuivre	Pt : Platine
ORTEP : Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot	MEP: Molecular Electrostatic Potential

Introduction générale

90% des procédés de synthèse industriels sont des procédés catalytiques où l'emploi d'un catalyseur est inévitable. Les catalyseurs sont des espèces permettant d'accélérer ou d'augmenter la vitesse des réactions chimiques impliquées dans ces procédés et de contrôler leur sélectivité. Le carbone est un élément versatile indispensable dans plusieurs disciplines. Grâce à la versatilité de l'élément et à sa capacité à se lier à d'autres éléments, les matériaux carbonés sont de plus en plus sollicités dans différents domaines.

Les matériaux carbonés sont souvent utilisés en catalyse hétérogène car ils jouent un double rôle ; ils peuvent agir comme catalyseurs ou sont utilisés comme supports car ils satisfont la majorité des propriétés souhaitables dans un support catalytique. Néanmoins leur utilisation dans les procédés industriels est longtemps restée limitée par manque d'une compréhension fondamentale de ces matériaux. En effet, « la science du carbone » est interdisciplinaire et ce n'est que depuis que la recherche a été orientée vers la compréhension de toutes les caractéristiques physiques et chimiques de ces matériaux que leur utilisation en catalyse hétérogène a connu un essor considérable.

Historiquement parlant, des matériaux carbonés poreux conventionnels tels que le charbon actif (CA), ont longtemps été utilisés comme support de nanoparticules métalliques et ce principalement en raison de leurs propriétés intéressantes :

- Une surface spécifique élevée et une porosité ajustable favorisant la dispersion de la phase active
- Une stabilité thermique élevée.
- Une stabilité chimique inégalee.
- Un faible coût

En dépit des avantages offerts par le charbon actif, sa microporosité empêche la diffusion rapide des réactifs et des produits depuis et vers les sites actifs, altérant ainsi la performance des catalyseurs. Le graphite est un autre type de matériaux carbonés dont l'utilisation en catalyse hétérogène n'est pas appropriée et ce principalement à cause son agrégation sous forme de tactoïdes. En revanche, un intérêt particulier a été porté aux carbones nanostructurés tels que les nanotubes de carbone et le graphène qui combinent une surface spécifique élevée similaire à celle du charbon actif et une pureté et inertie analogues à celles du graphite.

Le graphène est un matériau bidimensionnel à propriétés uniques utilisé dans différentes disciplines. Ses excellentes propriétés physiques, chimiques et mécaniques permettent de préparer des matériaux composites aux caractéristiques inédites. Néanmoins, étant un matériau à faible dimensionnalité, la performance du graphène et son comportement sont régis par des phénomènes de surface. La chimie de surface des matériaux carbonés est d'une grande importance en catalyse hétérogène. L'oxydation du graphène pour former l'oxyde de graphène (GO) est l'une des voies les plus utilisées permettant de moduler la chimie de surface du matériau carboné. En effet, la présence de plusieurs groupements fonctionnels oxygénés augmente la réactivité de surface du graphène et ouvre souvent la porte à d'autres modifications. Grâce à sa stabilité colloïdale, le GO est souvent utilisé comme nanocharge dans l'élaboration de nanocomposites à propriétés améliorées. Mais le GO a un talon d'Achille : il est caractérisé par une stabilité thermique assez faible limitant sévèrement son utilisation en catalyse. La fonctionnalisation du GO par des dérivés phosphorés constitue une excellente alternative pour améliorer sa stabilité thermo-oxidative. Cette voie présente néanmoins un bémol ; s'agissant d'un traitement post-synthèse, plusieurs étapes sont nécessaires et par conséquent plusieurs déchets sont généralement générés.

Il a été préalablement trouvé qu'il est possible d'obtenir du graphène ou graphène dopé à partir de polysaccharides tels que le chitosane ou l'acide alginique par une simple pyrolyse. Cette voie permet de concilier entre valorisation des déchets issus de la biomasse et le développement durable. Le graphène issu de la biomasse a été utilisé comme support de nanoparticules métalliques et a donné lieu à des catalyseurs extrêmement actifs dans différentes réactions.

Une meilleure compréhension des propriétés physiques et chimiques des matériaux carbonés est néanmoins nécessaire pour exploiter leur utilisation dans la conception d'une nouvelle génération de catalyseurs.

Ces travaux de thèse s'organisent en quatre volets principaux :

Le premier volet porte sur la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par des dérivés phosphorés pour améliorer sa stabilité thermique, sa résistance à des conditions exigeantes récurrentes en catalyse hétérogène et pour améliorer la dispersion de la phase active (métaux de transition) sur le support.

Le second volet porte sur l'utilisation de l'oxyde de graphène comme nanocharge pour améliorer la stabilité de supports catalytiques à base de chitosane et augmenter leur résistance aux conditions des réactions.

Le troisième volet porte sur la préparation de nouveaux matériaux à base de nanoparticules métalliques à orientation préférentielle supportées sur du graphène obtenu par pyrolyse de polysaccharides.

Le dernier volet porte sur la préparation d'une nouvelle génération de catalyseurs à base de nanoparticules et clusters métalliques supportés sur des matériaux carbonés à dopage ternaire obtenus par pyrolyse de chitosane fonctionnalisé.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitre. Le premier chapitre est un rappel bibliographique sur le graphène, ses voies de synthèse, sa fonctionnalisation, son utilisation comme nanocharge et comme support bidimensionnel de nanoparticules métalliques. Le deuxième chapitre porte sur la phosphorylation de l'oxyde de graphène et son utilisation comme support de nanoparticules d'or et de clusters de dioxyde de titane. Le troisième chapitre porte sur l'utilisation de l'oxyde de graphène comme agent de réticulation bidimensionnel de supports catalytiques poreux à base de chitosane. Les aérogels obtenus sont utilisés comme support de nanoparticules de palladium. Dans le quatrième chapitre, nous allons préparer des catalyseurs à base de nanoparticules de ruthénium présentant une ou deux orientations préférentielles supportées sur du graphène obtenu par pyrolyse d'alginate d'ammonium et leur application comme catalyseurs pour deux types de réactions. Le dernier chapitre porte sur la fonctionnalisation du chitosane et sa pyrolyse pour préparer un carbone graphitique à dopage ternaire. Ce carbone tridopé sert de support de nanoparticules de Cu et le matériau ainsi obtenu est testé dans des réactions de couplage A³ simple et double.

Chapitre 1

Etat de l'art

1.1. Graphène et oxyde de graphène

1.1.1. Synthèse du graphène

Le graphène est un matériau bidimensionnel constitué d'atomes de carbones hybridés sp^2 . Les atomes de carbone dans le graphène sont arrangés selon une structure de nid d'abeille. Il est considéré comme l'élément constitutif de base d'autres variétés allotropiques de carbone. Son empilement en 3D permet de former le graphite. Dans le cas des nanotubes de carbone, un feuillet de graphène est enroulé donnant lieu à une structure unidimensionnelle.¹

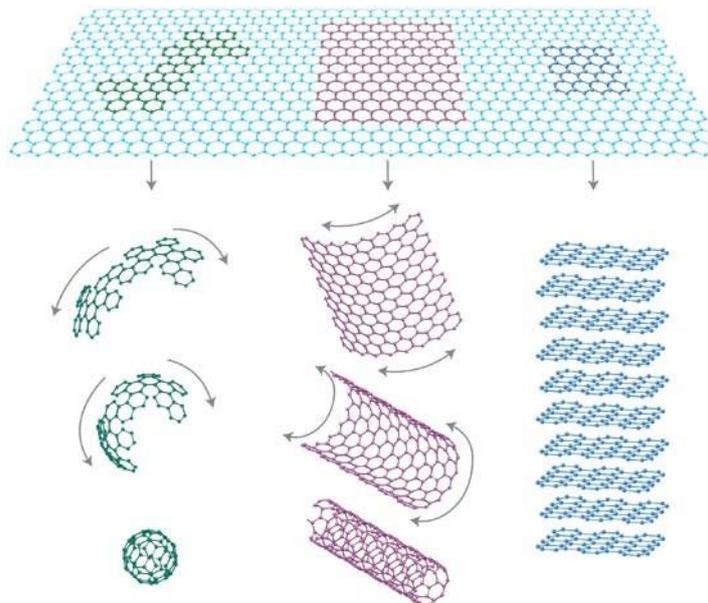


Figure 1.1: Schéma des variétés allotropiques du carbone²

Le graphène est en général synthétisé selon deux voies, l'une connue comme top-down et l'autre comme bottom-up. Dans le cas des synthèses top-down, une séparation ou exfoliation des couches empilées de graphite est nécessaire pour obtenir des feuillets de graphène tandis que les méthodes bottom-up impliquent l'utilisation de sources alternatives contenant le carbone. Les méthodes descendantes ou top-down assurent une exfoliation efficace des feuillets de graphène et empêchent leur agrégation une fois exfoliés. Les méthodes top-down sont généralement caractérisées par un faible rendement, requièrent de nombreuses étapes et présentent un inconvénient commun qui est la pénurie du graphite naturel, une ressource non renouvelable figurant sur la liste européenne des matériaux rares.³ Bien que le graphite puisse être synthétisé à de hautes températures, le niveau de graphitisation obtenu est assez faible et ne peut donc pas être considéré comme précurseur approprié du graphène. Les méthodes bottom-up ou ascendantes, en fonction de la méthode utilisée, permettent de produire des films de graphène de grande surface par croissance sur des substrats.⁴ Dans ce type de synthèse, pour atteindre des niveaux de graphitisation élevés, l'utilisation de hautes températures est souvent nécessaire.

1.1.1.1. Synthèses ascendantes ou bottom-up

- Croissance épitaxiale sur carbure de silicium (SiC)⁵

Dans cette méthode, le graphène est produit par sublimation préférentielle du silicium de SiC et par réarrangement et graphitisation subséquents des atomes de carbones résiduels. Cette synthèse est généralement performée dans des conditions spécifiques à savoir des températures très élevées et à l'ultravide. Pour réduire la température de synthèse, une couche de nickel peut être déposée sur le carbure de silicium avant le traitement thermique. La croissance sur SiC est généralement choisie dans des applications pointues telles que l'électronique. Cette voie est cependant considérée comme coûteuse en raison du coût élevé de SiC ainsi pour qu'une exploitation commerciale soit envisagée, réduire le coût est fortement nécessaire.

- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)⁶

Par CVD, le graphène est formé par pyrolyse de gaz contenant le carbone à haute température sur un substrat métallique. Des conditions particulières sont nécessaires pour produire un film de graphène monocouche et celles-ci dépendent fortement du substrat métallique sur lequel se forme le graphène. Lorsque le cuivre est utilisé comme substrat, de hautes températures ainsi qu'un ultravide sont requis pour produire une monocouche de graphène. Les substrats métalliques sur lesquels est formé le graphène sont conducteurs. Pour que le graphène puisse être utilisé en électronique, il doit être libéré du substrat conducteur et transféré à un substrat isolant. Le décapage chimique du métal (etching) est en général utilisé pour libérer le graphène du métal néanmoins cette étape est susceptible de générer des défauts dans la structure du graphène.



Figure 1.2: Schéma illustratif de la croissance de graphène sur les surfaces métalliques et son décapage⁷

- Croissance du graphène par dépôt de précurseurs solides sur substrats métalliques

A part les précurseurs gazeux, il convient de noter que des précurseurs solides ont été utilisés pour faire croître le graphène sur des substrats métalliques. La croissance du graphène monocouche sur le cuivre a été obtenue par décomposition thermique de biscuits, chocolats, gazon et pâtes de cafards.⁸

- Chauffage par effet de joule de précurseurs solides

En général, les rendements des synthèses bottom-up sont très faibles. Pour un rendement plus élevé, Tour et al.,^{9,10} ont récemment rapporté une nouvelle voie de synthèse permettant de produire le graphène à partir de sources solides en quelques secondes. Cette synthèse consiste à comprimer la source de carbone entre deux électrodes placées à l'intérieur d'un tube en quartz ou en céramique. Par une décharge électrique haute tension d'une batterie de condensateurs, la source de carbone est portée en quelques millisecondes à des températures supérieures à 3000K et se transforme ainsi en graphène. Le matériau obtenu est dénommé Flash graphène (FG). L'énergie consommée dans cette approche est de l'ordre de quelques kiloJoules. Il a été trouvé que le rendement de cette méthode dépend de la source de carbone utilisée et de sa teneur en carbone. Un rendement de 90% et une pureté de 99% ont été obtenus en utilisant le carbone noir comme source de carbone.

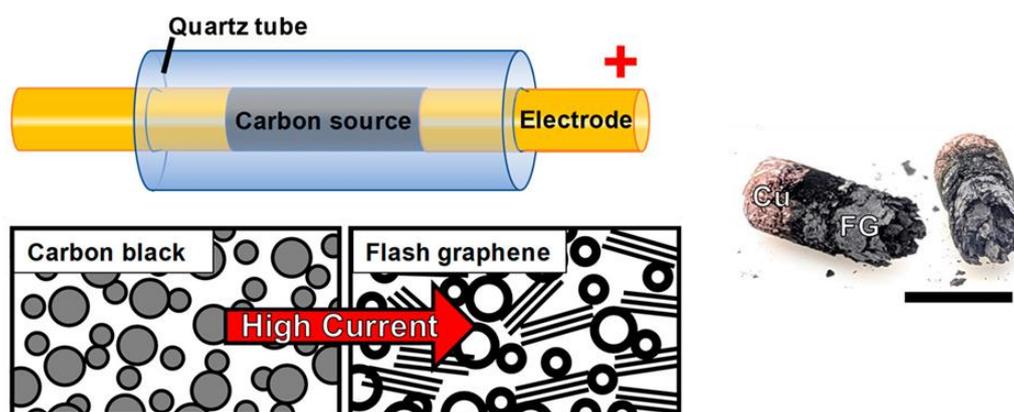


Figure 1.3: Schéma représentant le dispositif utilisé pour obtenir le FG, la graphitisation du carbone noir en FG et l'aspect de FG¹⁰

1.1.1.2. Synthèses descendantes ou top-down

- Exfoliation par micro-clivage mécanique

Cette voie est souvent utilisée pour produire des échantillons de graphène de haute qualité exempts de défauts à des fins analytiques. Cette méthode connue comme la méthode du scotch consiste en l'exfoliation du graphite à l'aide d'un ruban adhésif pour séparer les feuillets de graphène. Il s'agit de la première méthode ayant permis d'isoler expérimentalement le graphène.¹¹ Les feuillets obtenus sont de haute qualité car leur structure n'est pas altérée néanmoins cette voie de synthèse est laborieuse et le

matériau produit est souvent réservé à l'étude des propriétés du graphène plutôt qu'à des fins commerciales.

- Composés d'intercalation du graphite (CIGs)

Les composés d'insertion du graphite sont des matériaux à structure complexe où un élément ou une molécule vient loger dans l'espace interfoliaire du graphite et contribue à l'élargissement de la distance entre les feuillets du graphite. Le graphène est généralement obtenu par exfoliation des CIGs dans des solvants.⁷ Dans ce cas, les CIGs sont généralement soniqués en solution pour faciliter l'exfoliation. En plus de l'intercalation de molécules du solvant permettant d'élargir l'espace interfoliaire, une interaction du composé d'insertion avec le solvant peut mener à la formation d'un gaz qui suite à son expulsion facilite l'exfoliation. Ceci est le cas de l'exfoliation des composés intercalés par le lithium dans l'eau où il a été trouvé que la formation d'hydrogène facilite l'exfoliation.¹²

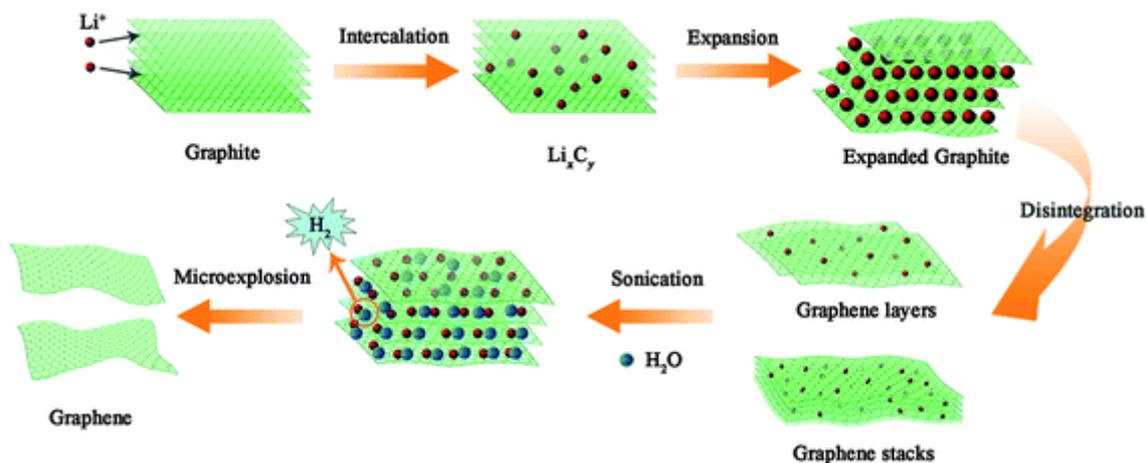


Figure 1.4 : Schéma illustratif représentant les étapes de formation du graphène à partir du composé d'intercalation du graphite par le lithium et son exfoliation par microexplosion¹²

- Exfoliation du graphène par voie liquide

Dans cette méthode, le graphène est obtenu par sonication du graphite naturel dans un solvant approprié. En comparant différents solvants, il a été trouvé que le N-méthyl-2-pyrrolidone permet d'obtenir des dispersions riches en graphène monocouche. Le principal désavantage de l'utilisation du NMP est la faible concentration en graphène dans les dispersions. Pour augmenter ces concentrations, des temps de traitement par ultrasons beaucoup plus longs sont nécessaires (>460 heures).¹³ Pour s'affranchir de l'utilisation de solvants toxiques et coûteux, des solutions aqueuses de surfactants sont aussi utilisées. Des concentrations élevées (0,3 mg/ml) ont été obtenues en soniquant le graphite dans une solution de cholate de sodium pendant 400h.¹³ Cette voie de synthèse reste quand même désavantageuse car des temps de sonication assez longs sont généralement nécessaires se traduisant par une forte consommation d'énergie. En outre, prolonger les temps de sonication s'accompagne généralement par une réduction de taille des feuillets de graphène et par conséquent par une génération de défauts dans la structure du matériau obtenu.

D'autres voies de synthèse font partie des stratégies top-down comme la synthèse par arc électrique et l'exfoliation de l'oxyde de graphite en oxyde de graphène suivi d'une réduction chimique ou thermique.

1.1.2. Oxyde de graphène

L'oxyde de graphène est un matériau bidimensionnel qui a attiré beaucoup d'attention durant les deux dernières décennies. Le principal intérêt autour de ce matériau émane du fait que par une simple réduction, on peut obtenir le graphène en grandes quantités. Le matériau obtenu par réduction du GO est dénommé rGO (reduced graphene oxide). L'utilisation du GO n'a cependant pas été limitée à synthétiser le graphène ou oxyde de graphène réduit.¹⁴

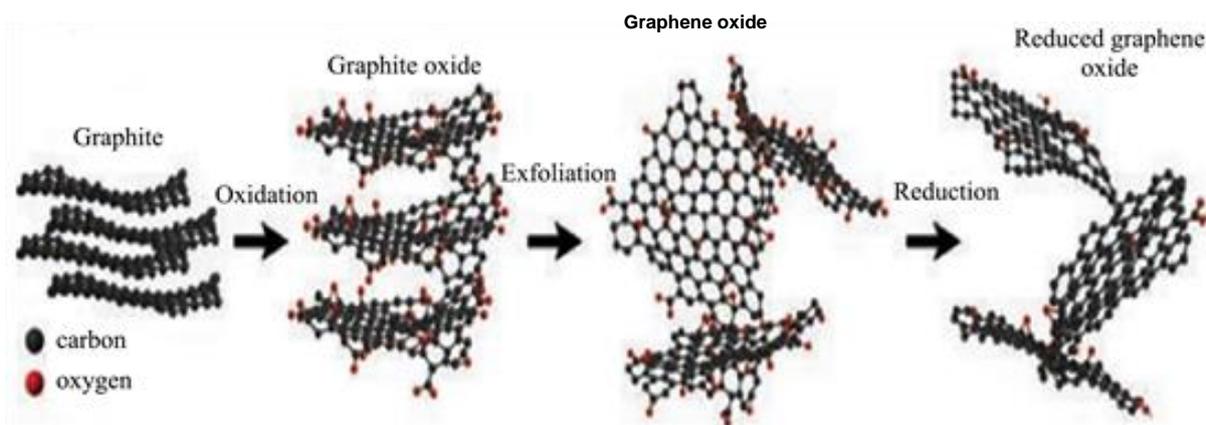


Figure 1.5: Différentes étapes de préparation du GO et rGO, figure adaptée de la référence 15

Grâce à la présence des groupements fonctionnels oxygénés dans sa surface, sa dispersion dans différents solvants est nettement meilleure que celle du graphène. Ainsi le GO a été utilisé comme nanocharge pour renforcer des polymères,¹⁶ comme support catalytique¹⁷ et comme membrane pour le dessalement des eaux.¹⁸

Le GO est un matériau ou macromolécule complexe dont la structure n'est pas connue avec exactitude. En effet, la structure dépend généralement de plusieurs paramètres, tels que la méthode d'oxydation utilisée, le temps de l'oxydation, la température utilisée pour mener l'oxydation, etc... Plusieurs modèles décrivant la structure du GO sont proposés dans la littérature néanmoins le modèle de Lerf-Klinowski est le plus étudié.¹⁹ Ce modèle représente la structure du GO obtenu par oxydation du graphite en utilisant le permanganate de potassium comme oxydant. La structure du GO selon ce modèle contient deux régions, une riche en cycles à six aliphatiques et une autre région aromatique riche en cycles benzéniques non oxydés. Selon ce modèle, les groupements carboxyles et hydroxyles se trouvent en périphérie de la monocouche. D'autres types de groupements hydroxyles se trouvent avec les groupements époxydes dans le plan basal. Cette structure néanmoins ne tient pas compte de plusieurs aspects comme les défauts structuraux générés pendant l'exfoliation de l'oxyde de graphite, la présence de liaisons C-H et d'esters sulfates résiduels. Récemment un modèle actualisé de la structure du GO a été proposé par Siaj et BriseBois²⁰ comprenant différents groupes fonctionnels en se basant sur les résultats des différentes techniques de caractérisations employés pour élucider la structure du GO.

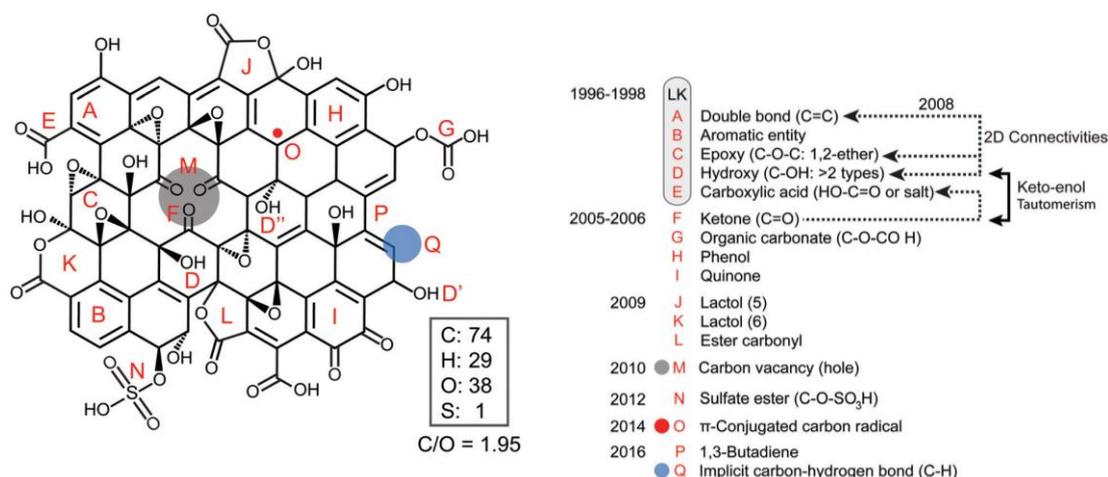


Figure 1.6: Evolution de la structure du GO en fonction des années²⁰

1.1.2.1. GO à partir de l'oxydation du graphite

L'oxydation du graphite est la méthode la plus utilisée pour synthétiser le GO. Trois protocoles ont été décrits et sont généralement utilisés pour synthétiser l'oxyde de graphite. La méthode de Brodie est la plus ancienne et remonte à plus de 150 ans. Le graphite est oxydé en utilisant un mélange d'acide

nitrique fumant (HNO_3) et le chlorate de potassium (KClO_3).²¹ Le matériau obtenu par cette voie se compose essentiellement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène avec les pourcentages suivants : 61% (C), 2% (H) et 37% (O). 40 ans plus tard, Staudenmaier²² utilise le même protocole décrit par Brodie en ajoutant l'acide sulfurique au mélange réactionnel. La méthode d'Hummers et Offeman apparaît 60 ans après celle de Staudenmaier.²³ C'est la méthode la plus utilisée jusqu'à présent et se distingue des autres par la nature des réactifs utilisés (de l'acide sulfurique (H_2SO_4) est associé au permanganate de potassium (KMnO_4)) et par la durée de la réaction. Une étape d'élimination des ions permanganate par le peroxyde d'hydrogène est généralement nécessaire.

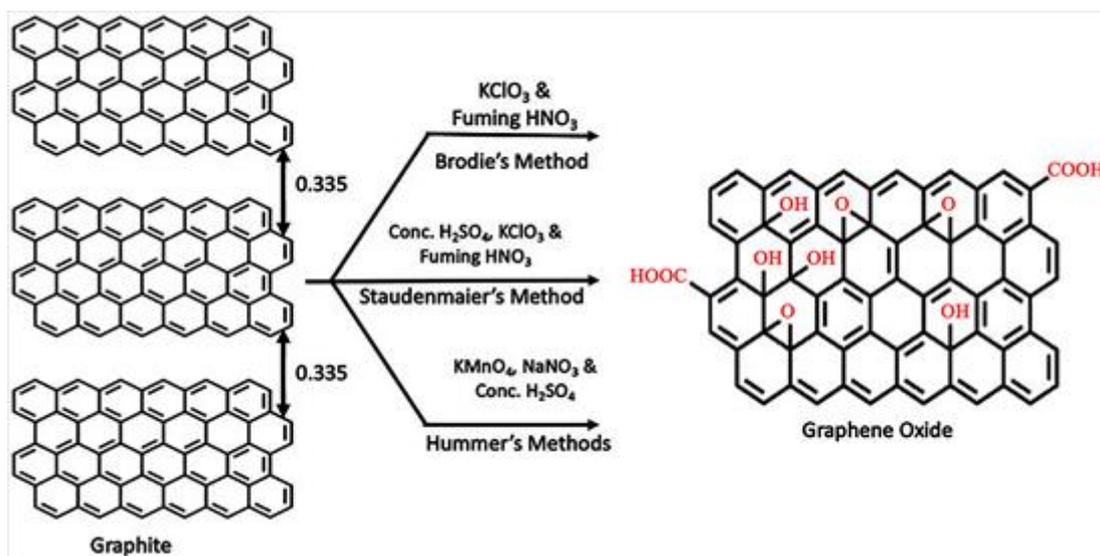


Figure 1.7: Schéma illustratif de la synthèse du GO par la méthode de Brodie, de Staudenmaier et d'Hummer²⁴

A partir de ces trois voies, de nombreux protocoles furent établis en apportant quelques modifications. Le tableau 1.1 résume les principales méthodes d'oxydation du graphite existant dans la littérature. Le taux d'oxydation du graphite, généralement quantifié par le ratio atomique C:O, dépend du protocole employé et de la durée de la réaction. La méthode de Staudenmaier est celle qui produit le graphite le plus oxydé toutefois la durée de la réaction peut être extrêmement longue. Un autre désavantage de cette méthode avec celle de Brodie est la production de dioxyde de chlore, gaz devant être manipulé avec précaution en raison de sa toxicité accrue et sa nature explosive. La méthode d'Hummers, avec un temps de réaction beaucoup plus court et l'absence de ClO_2 , fait qu'elle soit la méthode la plus employée actuellement. Son désavantage est la contamination excessive par les ions permanganate qui doivent être éliminés par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

Des feuillets d'oxyde de graphène (GO) sont obtenus par exfoliation de l'oxyde de graphite. L'exfoliation est alors menée par sonication du graphite oxydé dans différents solvants.²⁵ L'exfoliation de l'oxyde de graphite est favorisée par la présence de groupements oxygénés.

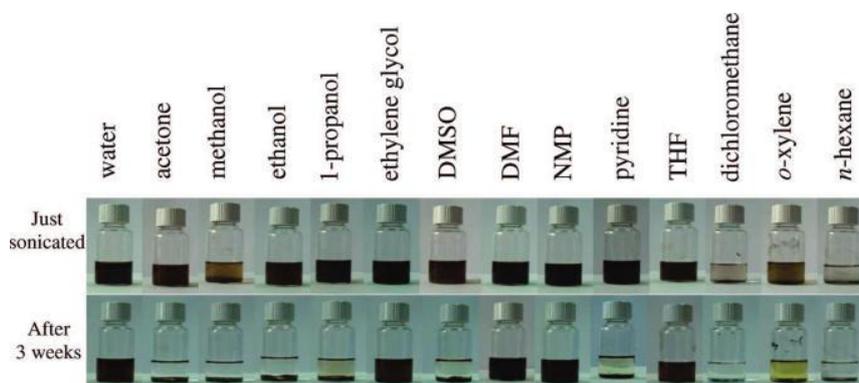


Figure 1.8: Stabilité des dispersions du GO dans différents solvants directement après sonication et après 3 semaines²⁵

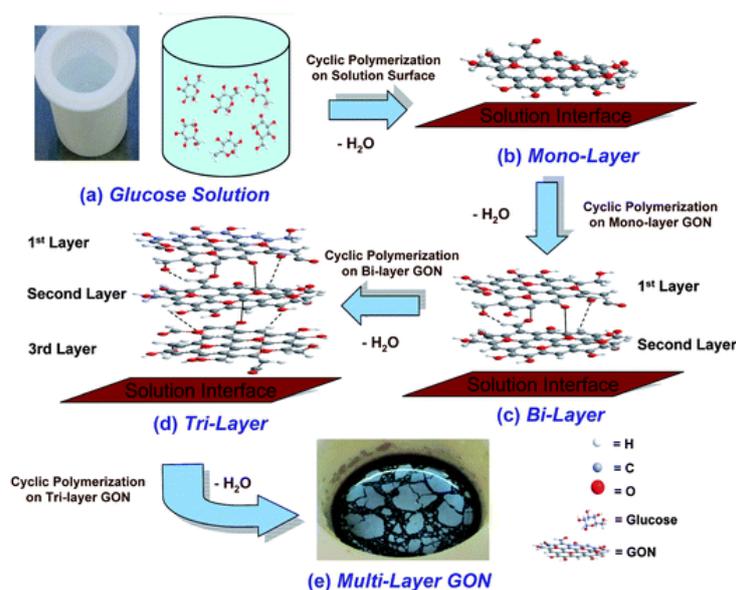
Tableau 1.1 : Différentes voies d'oxydation du graphite

	Brodie	Staudenmaier	Hummers	Hummers modifiée	
Année	1859	1898	1958	1999	2004
Oxydants	KClO ₃ , HNO ₃	KClO ₃ (ou NaClO ₃), HNO ₃ , H ₂ SO ₄	NaNO ₃ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	Pré-oxydation: K ₂ S ₂ O ₈ , P ₂ O ₅ , H ₂ SO ₄ Oxydation : KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	NaNO ₃ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄
Ratio atomique C:O	2,28	Non communiqué	2,25	1,3	1,8
Durée de la réaction	10h	10 jours	9-10h	6h de pré-oxydation + 2h d'oxydation	5 jours
Distance interfoliaire (Å)	5,9	6,23	6,67	6,9	8,3

1.1.2.2. Autres voies de synthèse du GO

D'autres méthodes considérées plus écologiques ont été utilisées pour synthétiser l'oxyde de graphite ou oxyde de graphène par voie ascendante. Elles consistent en une carbonisation hydrothermale de l'acide citrique²⁶ ou de carbohydrates tels que le glucose.²⁷

Le traitement hydrothermal du glucose a permis de synthétiser des feuillets de GO dont l'épaisseur varie en fonction de la concentration de la solution du glucose utilisée avant traitement.²⁷ Dans les conditions utilisées, les molécules des carbohydrates se déshydratent et subissent une polymérisation cyclique formant en un premier temps une monocouche de GO qui flotte sur la surface de la solution en raison de son hydrophobicité. La deuxième couche du GO se développe en dessous de la première couche du GO formant une bicouche. Par un assemblage ascendant couche par couche, le GO multicouches se forme.

Figure 1.9: Carbonisation hydrothermale du glucose²⁷

La deuxième approche développée par Dong et al., consiste en une carbonisation hydrothermale à 200°C de l'acide citrique. Les auteurs ont trouvé qu'en optimisant les conditions du traitement hydrothermal, des quantum dots ou feuillets d'oxyde de graphène peuvent être formés. Les quantum dots obtenus sont des particules de 10 nm obtenus par déshydratation et réticulation des molécules d'acide citrique à 200°C. Les auteurs ont trouvé qu'au bout de 30 min l'acide citrique se transforme en particules sphériques de carbone. En prolongeant le temps du traitement au-delà de 2h, un solide noir se forme suggérant la formation du GO.²⁶

Ces deux voies de synthèse ascendantes du GO sont considérées comme écologiques car elles permettent de s'affranchir de l'utilisation d'oxydants forts et rentables car elles permettent de produire des quantités importantes de GO.

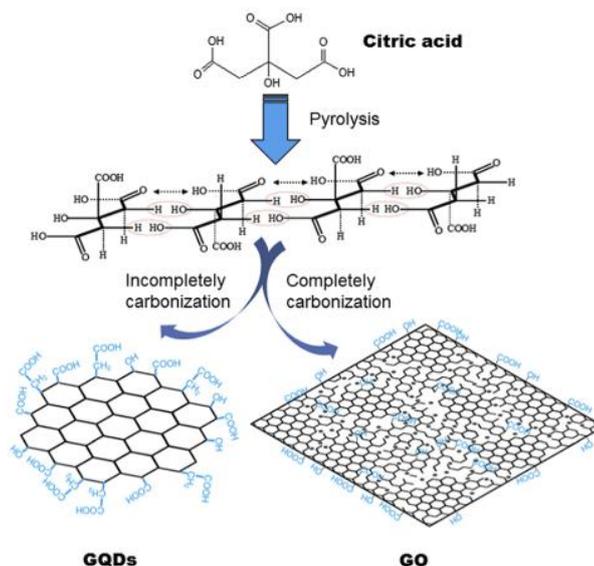


Figure 1.10: Schéma illustratif des différents matériaux obtenus par carbonisation hydrothermale de l'acide citrique²⁶

1.2. Fonctionnalisation du graphène ou oxyde de graphène

Les matériaux carbonés comme le graphène sont généralement hydrophobes et ont une faible énergie de surface, ce qui les rend incompatibles avec les solvants polaires et certaines matrices polymères et limitent fortement leur application. Par exemple, une bonne dispersion de la charge dans la matrice polymère est fortement requise pour élaborer des nanocomposites aux propriétés améliorées.¹⁶ En effet, l'absence de fonctions sur la surface du graphène et les interactions van Der Waals entre les feuillets contribuent à son agrégation et par conséquent à sa mauvaise dispersion. Cette tendance à s'agglomérer et la mauvaise dispersion du graphène peuvent être surmontées en fonctionnalisant sa surface. En fonction du type d'interaction existant entre l'agent de fonctionnalisation et le graphène, deux types de fonctionnalisations peuvent être distingués ; covalente et non covalente. Par fonctionnalisation covalente, des liens covalents sont formés entre le graphène et la molécule utilisée pour le fonctionnaliser. Les nouvelles fonctions formées confèrent de nouvelles propriétés au graphène (amélioration de leur dispersion dans les solvants par exemple). Dans le cas de la fonctionnalisation non covalente, la molécule est uniquement adsorbée sur la surface du matériau. Cette fonctionnalisation est en général préférée pour des applications pointues car elle ne perturbe pas la conjugaison π - π présente en surface du graphène par changement d'hybridation (sp^2 en sp^3) et ainsi la conductivité électronique exceptionnelle du graphène peut être préservée.

L'utilisation des carbones nanostructurés a été élargie à plusieurs domaines par la fonctionnalisation de leur surface et ceci est bien reflété par le nombre de travaux scientifiques publiés rapportant la fonctionnalisation de surfaces de ces matériaux.^{28,29}

Les caractéristiques physico-chimiques inégalées des matériaux fonctionnalisés ont été exploitées pour l'énergie, le traitement du cancer, le transport de médicaments dans les systèmes biologiques, applications biotechnologiques, catalyse et dans l'aérospatiale.³⁰

La fonctionnalisation des nanomatériaux avec différents groupements fonctionnels dépend de la chimie du matériau à modifier. De plus, le type de fonctionnalisation dépend principalement de l'utilisation prévue du matériau. Les fonctionnalisations covalentes sont généralement favorisées pour les matériaux dont les surfaces sont riches en groupements hydroxyles, carboxyles ou autres. Dans le cas du graphène et en raison de l'absence de groupements fonctionnels, les fonctionnalisations non covalentes sont privilégiées et le type d'interaction établi est de type π stacking ou dipôle-dipôle. La fonctionnalisation covalente des matériaux carbonés se fait essentiellement par certains procédés oxydatifs. Dans le cas du graphite et graphène, leurs analogues oxygénés agissent à nouveau comme précurseurs pour d'autres modifications chimiques telles que la silylation,^{31,32} l'estérification,³³ l'alkylation^{34,35} ou l'arylation.^{36,37}

Dans ce chapitre, nous nous sommes limités à décrire les phosphorylations du graphène et du GO. L'utilisation du phosphore dans les applications techniques est principalement destinée à améliorer l'ignifugation,³⁸ la lubrification³⁹ et les propriétés anticorrosion.^{40,41} Le phosphore remplace avantageusement les substances dangereuses utilisées dans ces applications, telles que les composés halogénés pour l'ignifugation des polymères.

La phosphorylation du graphène et de l'oxyde de graphène a été largement utilisée pour élaborer de nouveaux nanomatériaux fonctionnels appliqués en catalyse, en énergie et ignifugation des polymères. Le tableau 1.2 résume les différentes phosphorylations du graphène rapportées dans la littérature, le type de liaisons établi et l'application conçue pour ces matériaux.

1.2.1. Phosphorylation covalente

Dans ce cas, une liaison covalente est établie entre le dérivé phosphoré et la surface du graphène ou GO. Deux types de dérivés phosphorés ont été utilisés pour fonctionnaliser le graphène ou le GO ; des dérivés où la fonction phosphorée réagit avec les différents groupements fonctionnels présent dans la surface du GO (composés I) et des dérivés où la fonction phosphorée est un groupe terminal (composés II). Dans la figure 1.11 sont présentées les fonctionnalisations du GO par les composés I. Des substitutions nucléophiles (structure A et B), ouvertures des cycles époxydes par attaque nucléophile (structure C et D) et estérification (structure E) sont généralement les mécanismes impliqués dans ce type de fonctionnalisation.

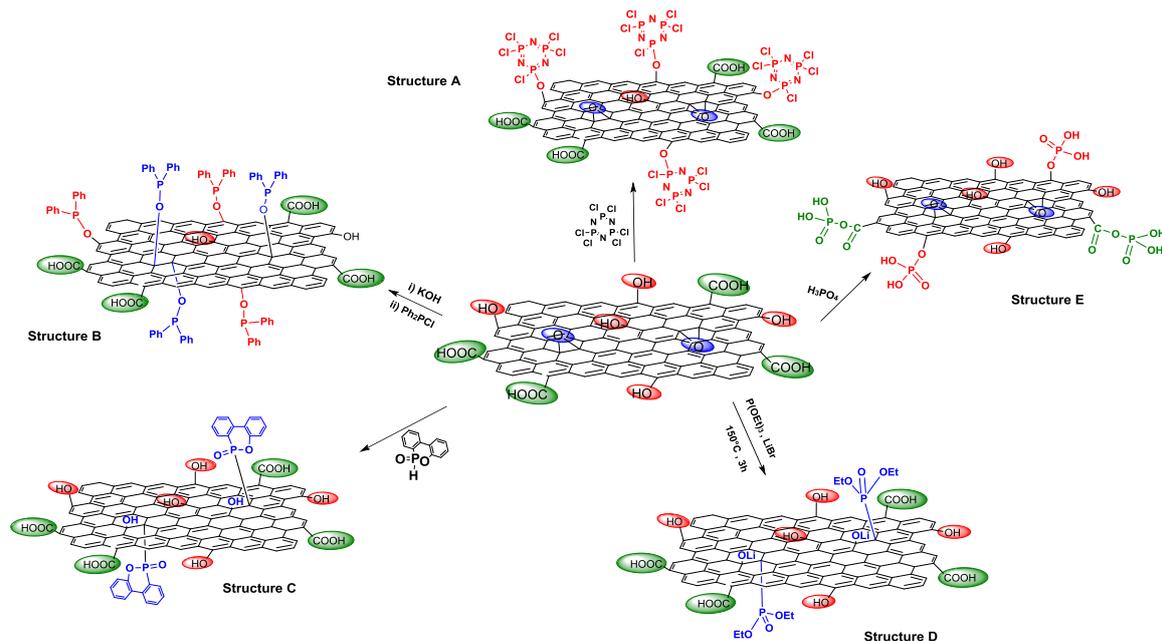


Figure 1.11: Phosphorylation du GO par les composés I ; Structure A,⁴² Structure B,⁴³ Structure C,⁴⁴ Structure D⁴⁵ et Structure E⁴⁶

Dans la figure 1.12 sont illustrées les fonctionnalisations du GO par les composés II. Dans ce type de fonctionnalisations, d'autres groupements fonctionnels des composés II réagissent avec la surface du GO par condensation entre les groupements hydroxyles avec des isocyanates (Structure F), par ouverture des cycles époxydes (Structure G) ou par condensation entre hydroxyles et alcoxydes suivie d'une polymérisation (Structure H).

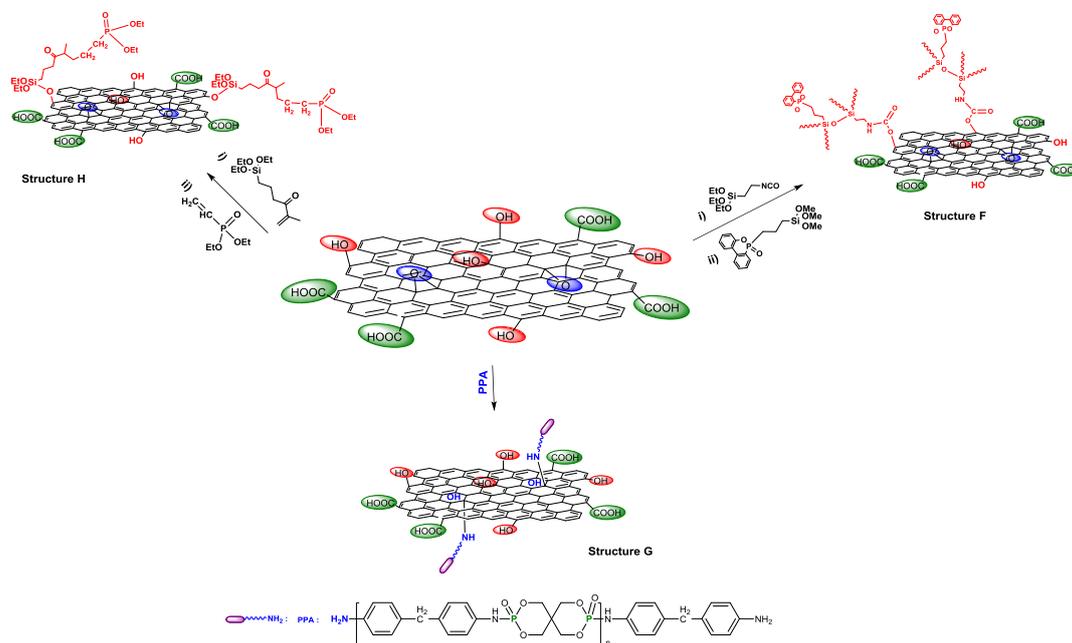


Figure 1.12: Fonctionnalisation du GO par les composés II, Structure F,⁴⁷ Structure G⁴⁸ et Structure H⁴⁹

La plupart des matériaux fonctionnalisés d'une manière covalente sont caractérisés par différentes techniques pour élucider la nature des liaisons formées. La spectroscopie infrarouge, photoélectronique à rayons X ou à résonance magnétique nucléaire à l'état solide sont les techniques les plus utilisées. Par spectroscopie infrarouge, une comparaison entre les spectres du GO et le PGO définit si la modification a eu lieu. Par exemple, lors du greffage du 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrène (DOPO), la disparition de la bande caractéristique de la liaison P-H à 2384 cm^{-1} et l'apparition de nouvelles bandes à 1211 cm^{-1} et 755 cm^{-1} caractéristiques des liaisons P=O et P-O-C₆H₅ indiquent que le composé s'est

greffé sur la surface du GO.⁴⁴ Bien que cette technique permette d'identifier l'apparition de nouvelles bandes, elle doit souvent être complétée par d'autres techniques.

La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire à l'état solide peut aussi être utilisée pour identifier les groupements phosphorés présents en surface. En effet, le noyau ^{31}P a une abondance isotopique de 100% et un spin de $\frac{1}{2}$ ce qui facilite l'interprétation des spectres.

La spectroscopie photoélectronique X permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur allant de 1 à 10 nm. La déconvolution des pics apparaissant dans les spectres P2p en différentes composantes permet d'identifier la nature des liaisons formées. La spectroscopie XPS permet aussi de déterminer l'état d'oxydation du P et les pourcentages atomiques des différents éléments dont est constitué le matériau.

Le phosphore et ses dérivés sont largement utilisés pour ignifuger les polymères. Il est bien connu que l'utilisation de nanocharges phosphorées permet d'arrêter la combustion des polymères par piégeage de radicaux libres libérés au cours de leur combustion. Il a été observé que le greffage de composés phosphorés sur le GO améliore drastiquement sa stabilité thermique.⁵⁰ L'ATG est souvent utilisée pour évaluer la stabilité thermique conférée par de tels greffages.

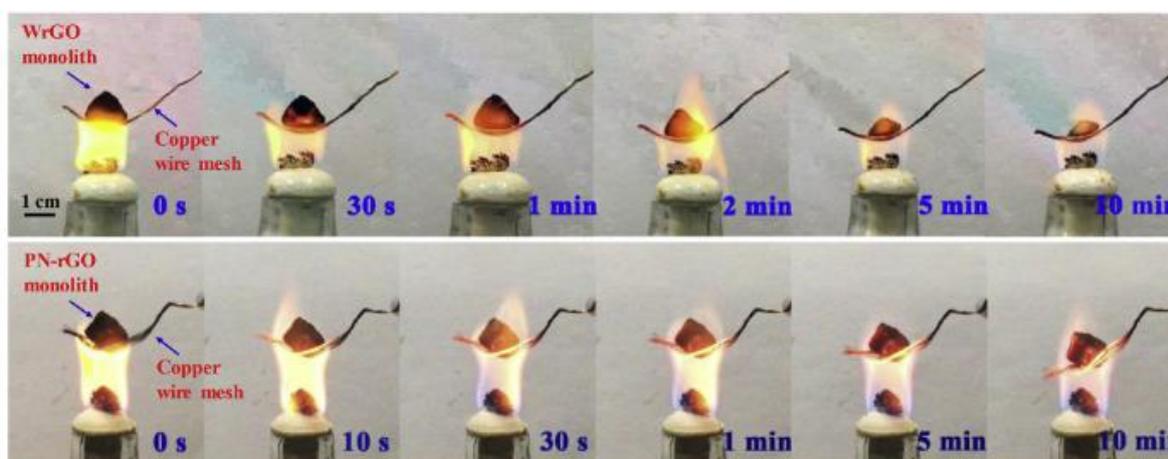


Figure 1.13: Monolithes de rGO et PN-rGO soumis à une flamme d'une lampe à alcool à différents intervalles de temps⁵⁰

La présence de groupements phosphorés en surface du GO influence également sa dispersion dans des solvants. En effet, suivant la molécule utilisée pour phosphoryler la surface du GO, des suspensions stables dans l'eau,^{45,46,51,52} l'éthanol,⁵³ le THF⁴⁷ et le DMF^{47,53} sont obtenues.



Figure 1.14: Dispersion du PGO dans l'éthanol en absence (1) ou présence (2) du polyvinyle alcool (PVA)⁵³

Pour les phosphorylations covalentes, le type de liaisons créé entre le dérivé phosphoré et le GO dépend fortement des conditions utilisées pour synthétiser le PGO. A de hautes températures et en présence du bromure de lithium, le phosphite de triéthyle se greffe à la surface du GO par formation de liaisons C-P.^{45,54} Ces liaisons sont labiles et moins stables vis-à-vis de l'hydrolyse que les liaisons P-O.⁵⁴

1.2.2. Phosphorylation non covalente

Le principal avantage de la fonctionnalisation non covalente du graphène réside en la préservation de sa structure c'est-à-dire qu'aucun défaut n'est généré en sa surface. Par le biais d'interactions de type π - π stacking, Gao et al.⁵⁵ sont parvenus à modifier le graphène par l'acide zolédronique (ZDA). La fonctionnalisation dans ce cas a été confirmée par spectroscopie UV-Vis par apparition de la bande caractéristique de l'acide zolédronique dans le spectre du PGO.

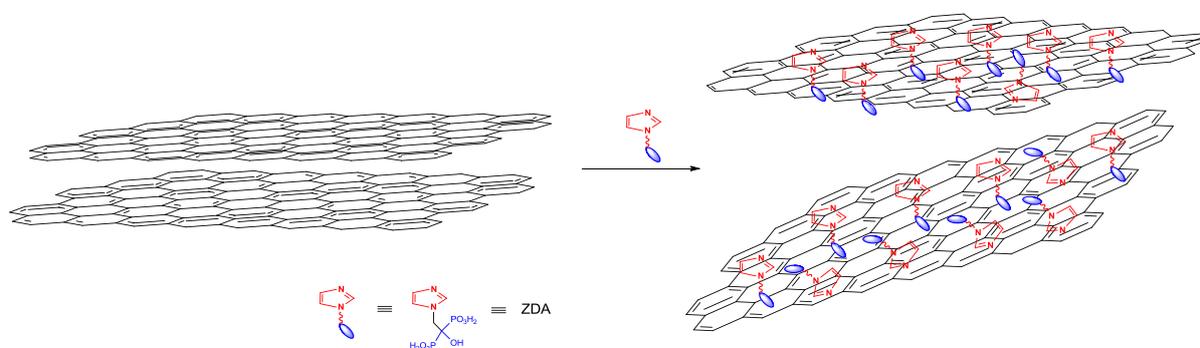


Figure 1.15: Fonctionnalisation non covalente du graphène par l'acide zolédronique

Récemment, notre groupe a tiré profit de la capacité des dendrimères phosphorés à se gonfler dans des solvants polaires pour exfolier les feuillets du GO. Cette étude a montré que ces macromolécules grâce à leur structure dendritique permettent d'éviter l'agrégation des feuillets de graphène après une réduction chimique à l'hydrazine. De hautes stabilités colloïdale et thermique ont été obtenues par le biais de cette fonctionnalisation non covalente.⁵⁶

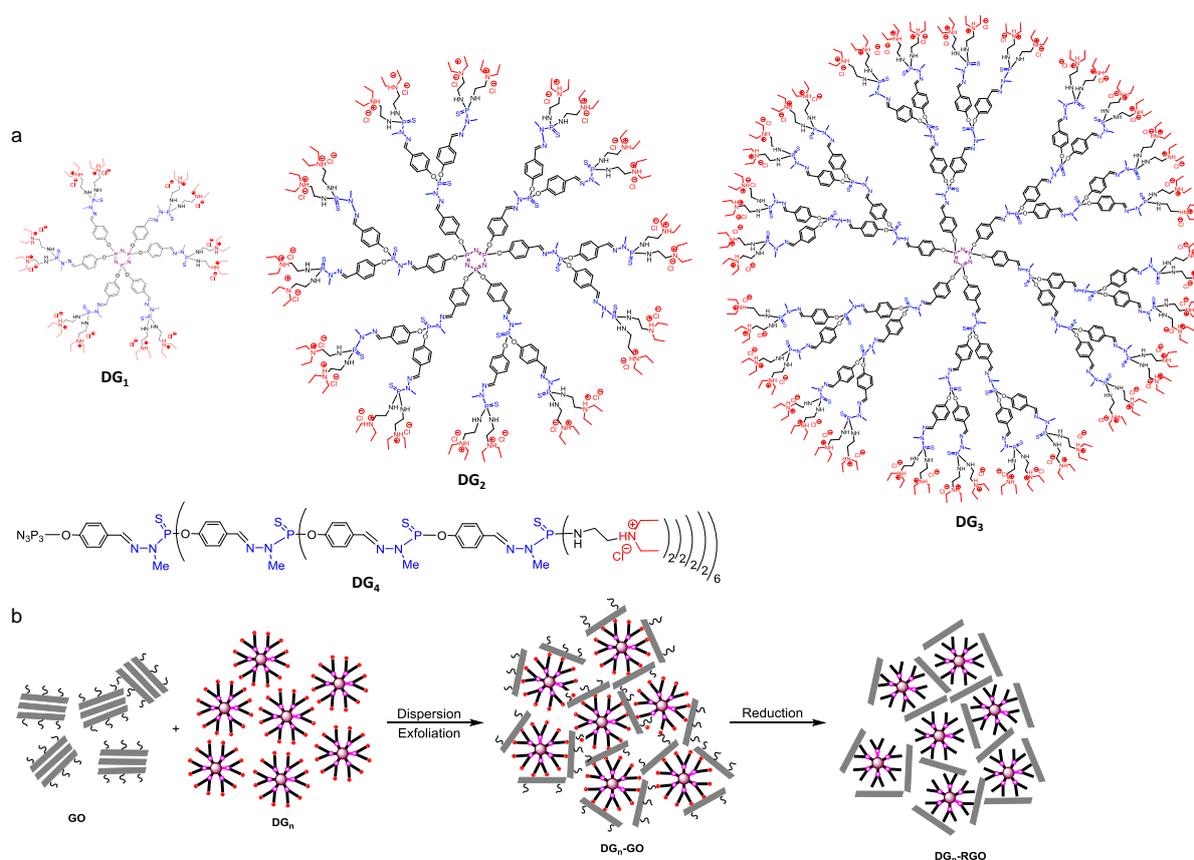


Figure 1.16 : Schéma illustratif des dendrimères utilisés et la voie de préparation des composites à base de dendrimères phosphorés et de GO⁵⁶

Tableau 1.2 : Différentes phosphorylations du graphène et du GO décrites dans la littérature

Matériau carboné	Fonctionnalisation	Molécule utilisée	Interaction/ Liaison	Température/ Conditions	Temps de réaction	Teneur en P (%)	Dispersion	Application	Réf
G	Non-covalente	Acide Octa-décy phosphonique	Monocouche auto-assemblée	Spin-coating	40s	-	-	-	57
GO	Non-covalente	ZDA	π - π	-	30 min	-	-	Support catalytique	55
GO	Non-covalente	P ₂ O ₅	Liaisons hydrogènes	Spin-coating d'une solution de P ₂ O ₅ sur le GO	40s	-	Eau	Cellule photovoltaïque organique	58
GO	Non-covalente	Dendrimères phosphohydrazone cationiques	Electrostatiques	TA	24h	-	Eau	Nanocomposites	56
GO	Covalente	P(OEt) ₃	C-P(O)-	150°C en présence de LiBr	36h	18	Eau	Monolithe Biomatérial pour la régénération osseuse	45,54
GO	Covalente	Phosphore rouge	-C-P(O)-	Mouture du graphène et phosphore rouge	24 ou 48h	23,9	Eau	Retardateur de flammes	52
GO	Covalente	DMVP	PO ₃ H ₂ terminal	(Pré-Sil) à TA (Phos): 100°C	48h (Pré-Sil) 24h (Phos)	0,5	Eau, CS	Membrane échangeuse de protons	49
GO	Covalente	H ₃ PO ₄ /APP	C-P et P-O-C	90°C	12h	-	Eau	Retardateur de flamme	46
GO	Covalente	HCCP	C-P	GO+HCCP (TA) Traitement thermique (1000°C)	≈ 12h 2h de traitement thermique	-	Eau	Electrocatalyse	59
GO	Covalente	HCCP	P-O-C	45°C	2 jours	-	-	Retardateur de flamme	60
GO	Covalente	AAD	PO ₃ H ₂ terminal	30°C	24h	-	Nafion	Membrane échangeuse de protons	61
GO	Covalente	PCl ₅	P-O-C	Reflux	24h	-	Eau	Carbocatalyseur	51
GO	Covalente	C ₃ H ₃ Cl ₂ N ₂ OP	P-O-C	95°C	12h	-	Liquides ioniques	Additif pour lubrifiant	62
GO	Covalente	3-APP	PO ₃ H ₂ terminal	95°C	24h	-	Eau	Anti-corrosion	63
GO	Covalente	H ₃ PO ₄	C-P et P-O-C	170°C	20 min	-	Eau PVA	Nanocomposite	64
GO	Covalente	(HOCH ₂) ₄ PCl	C-P	250°C	8h	7,3	Eau	Capteur de NO ₂ ⁻	65
GtO	Covalente	PCl ₃ / H ₃ PO ₃	PO ₃ H ₂	65°C	5h	2,15	-	-	66
GO	Covalente	POCl ₃	P-O-C	TA	4h	-	-	Retardateur de flamme	67
GO	Covalente	P(OEt) ₃	-C-P(O)-	150°C	36h	-	-	Carbocatalyseur	68
GO	Covalente	ATMP	P-O-C	90°C	24h	-	Eau	Membrane échangeuse de protons	69
GO	Covalente	H ₃ PO ₄ /APP	P-O-C	Traitement hydrothermal à 90°C	24h	-	Eau / DMF	Retardateur de flamme	53
Gt	Covalente	PCl ₃	C-P	35°C	5h	-	Polybutadiene	Nanocomposite	70
GO	Covalente	PCl ₃	PO ₃ H ₂ terminal	50°C Reflux	5h 1h	0,4	Eau	Adsorbant de métaux lourds	71
GO	Covalente	H ₃ PO ₄ / APP	C-P et P-O-C	95°C	15h	-	Eau	Carbocatalyseur	72
GO	Covalente	H ₃ PO ₄	-	90°C	18h	-	PVDF	Membrane échangeuse de protons	73
GO	Covalente	H ₃ PO ₄	P-O-C	Traitement hydrothermal à 180°C	5h	3,19	Eau	Matériau pour stockage d'énergie	74

Pré-Sil : Silylation préalable ; Phos : phosphorylation ; Réf : Référence

1.2.3. Applications du PGO

L'activité du GO comme carbocatalyseur a été démontrée pour un grand nombre de réactions.^{75,76} Néanmoins, l'utilisation du PGO comme carbocatalyseur n'a été que rarement rapportée.^{51,59,68,72} La fonctionnalisation du GO par des groupements fonctionnels acides, tels que les phosphates, permet de générer de nouveaux sites actifs. En effet, ces groupements sont caractérisés par une forte densité de charge, une stabilité thermique et une résistance à l'oxydation particulièrement élevées. Dans la réaction de Biginelli, le PGO a démontré une activité catalytique plus élevée que le GO.⁶⁸ La plus grande surface spécifique du PGO et la présence de différents groupes acides (Lewis et Brønsted) aident à un transport plus efficace des molécules du réactif vers les sites acides actifs et contribue ainsi à une meilleure activité catalytique.

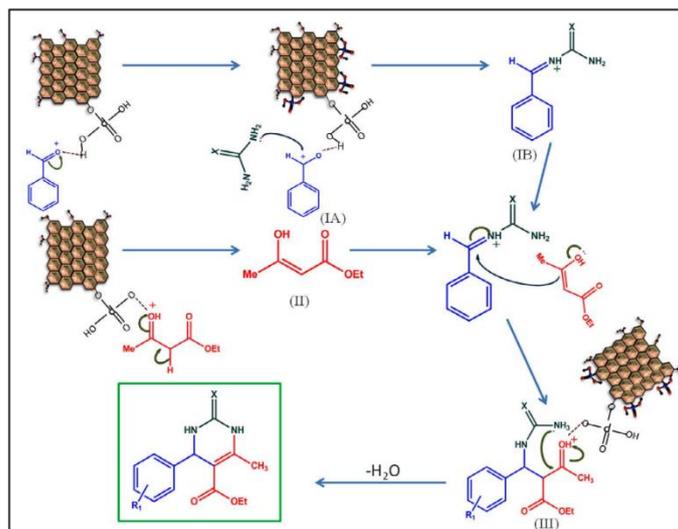


Figure 1.17 : Schéma illustratif du mécanisme de la réaction de Biginelli catalysée par le PGO⁶⁸

Les molécules utilisées pour la phosphorylation du graphène comportent d'autres hétéroatomes tels que l'azote.^{59,60,69} Les phosphorylations par des dérivés phosphorés contenant d'autres hétéroatomes est d'un grand intérêt. En effet, la synergie entre les différents hétéroatomes présents sur la surface du GO améliore drastiquement leur stabilité thermo-oxidative.^{50,53} Pour les réactions de réduction d'oxygène, une bifonctionnalisation du graphène avec des dérivés phosphorés et azotés génère des sites chargés le long du feuillet de graphène. La présence de sites chargés favorise l'adsorption de l'O₂ et sa réduction et contribue ainsi à une meilleure activité électrocatalytique.⁵⁹

L'acide phosphorique liquide pur (H₃PO₄) a la conductivité protonique intrinsèque la plus élevée⁷⁷ de toutes les substances connues et est considéré comme modèle utile pour comprendre le transport de protons dans d'autres systèmes à base de phosphate dans les technologies d'énergie propre. La haute conduction protonique des groupements phosphoniques et phosphonates a motivé de plus en plus l'utilisation du PGO comme nanocharge dans l'élaboration des membranes échangeuses de protons. En effet grâce aux groupements PO₃H₂ présents en surface du GO, la conduction protonique des membranes à base de chitosane (CS),⁴⁹ de Nafion⁶¹ ou polyfluorure de vinylidène⁷³ est améliorée. Dans le cas des membranes à base de CS et de 2,5% en masse de PGO, des conductions protoniques de l'ordre de 4,14 mS.cm⁻¹ sont atteintes à 120°C. Ceci est dû à l'incorporation des feuillets de PGO qui agissent comme des ponts permettant de raccourcir les distances parcourues par les protons. De plus, la structure du PGO est enrichie en groupements PO₃H₂ terminaux qui agissent comme porteurs de charge et promeuvent la conduction protonique.⁴⁹

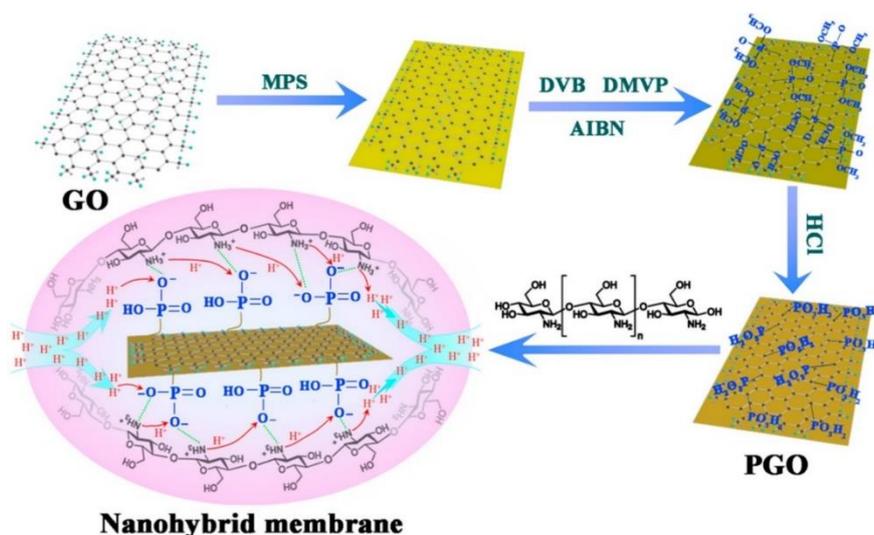


Figure 1.18: Schéma illustratif de la préparation du PGO et conduction protonique à travers l'interface CS-PGO⁴⁹

1.3. Composites de graphène ou oxyde de graphène et chitosane comme support de nanoparticules métalliques et leur application en catalyse

Les composites à base de graphène et chitosane sont largement utilisés comme supports de métaux. Les matériaux obtenus ont montré une haute activité catalytique pour un grand nombre de réactions. L'assemblage entre le chitosane et l'oxyde de graphène peut se faire selon deux manières :

Le premier assemblage consiste à utiliser le GO ou le rGO pour renforcer des matrices de chitosane, dans ce cas le GO ou rGO est utilisé comme agent de réticulation permettant d'améliorer la stabilité mécanique des matériaux à base de chitosane.⁷⁸

Le deuxième assemblage consiste à fonctionnaliser le rGO ou GO par le chitosane ; dans ce cas le chitosane est utilisé pour conférer au GO de nouveaux sites d'ancrage pour les métaux.

Le chitosane est un polysaccharide obtenu par désacétylation de la chitine en milieu basique. La chitine est un amino-polysaccharide très abondant dans la nature généralement trouvé dans les carapaces d'arthropodes. Elle est constituée d'une répétition de monomères N-acétyl-D-glucosamine reliés par une liaison glycosidique de type $\beta(1\rightarrow4)$. Des monomères de D-glucosamine sont également trouvés dans la structure de la chitine. Le chitosane est à son tour un amino-polysaccharide dont la structure est essentiellement composée d'unités D-glucosamines. La différence structurale entre chitine et chitosane est déterminée par le degré d'acétylation. En effet, le degré d'acétylation dans la chitine est supérieur à 50% tandis que la structure idéale du chitosane est caractérisée par un degré d'acétylation assez bas. Le principal avantage du chitosane est sa solubilité en solution aqueuse d'acide acétique. Cette solubilité est due à la protonation des groupes amines en milieu acide.

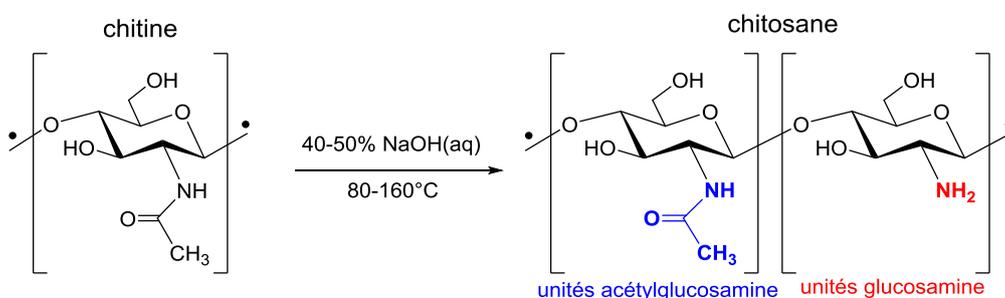


Figure 1.19: Structure de la chitine et du chitosane

L'utilisation du chitosane en catalyse remonte aux années 80. Bien qu'il ait été utilisé comme catalyseur de certaines réactions, le chitosane est généralement utilisé comme support de métaux. L'intérêt autour de l'utilisation du chitosane comme support catalytique émane de ses propriétés intrinsèques telles que

sa capacité élevée à adsorber des métaux et sa versatilité chimique et physique. En effet, par la présence de groupements hydroxyles et amines dans sa structure, le chitosane peut être modifié chimiquement. Par ailleurs, il peut être produit sous différentes formes comme fibres, films, membranes ou microsphères offrant ainsi une panoplie de supports catalytiques à propriétés modulables.⁷⁹



Figure 1.20: Différentes formes des matériaux à base de chitosane

L'adsorption des ions métalliques sur le chitosane est le résultat d'une chélation par le doublet non liant de l'azote des fonctions amines ou par attraction électrostatique d'anions métalliques en milieu acide par amines protonées.⁸⁰ L'utilisation du chitosane comme support catalytique est néanmoins conditionnée par certains aspects tels que la porosité, la diffusion limitée et l'accessibilité aux sites internes. Ces facteurs influent généralement l'activité catalytique des catalyseurs à base de chitosane. Plusieurs approches peuvent être envisagées pour faire face à ces limites comme la mise en œuvre du chitosane sous différentes formes. Bien que ces mises en forme soient une solution technique visant à minimiser les effets de diffusion et la porosité limitée, elles contribuent à augmenter le coût des catalyseurs.

La diffusion et la porosité ne sont pas les seuls aspects limitant l'utilisation du chitosane comme support en catalyse hétérogène, sa stabilité est aussi un facteur important. Le chitosane étant un polymère biodégradable ; sa stabilité est facilement altérée par hydrolyse acide. La stabilité mécanique quant à elle dépend de la forme du chitosane utilisée. Bien que le chitosane en poudre soit stable, sa mise en forme en microsphères, pour accéder à des structures poreuses, modifie considérablement sa stabilité mécanique. En effet, les microsphères sont facilement déformables. La réticulation au glutaraldéhyde est une approche communément utilisée pour améliorer la stabilité mécanique des billes de chitosane. Par création de liaisons entre les différentes chaînes du biopolymère, les microsphères deviennent rigides. Bien que cette réticulation améliore la stabilité mécanique, la formation d'imines diminue les groupements amines disponibles pour chélater les métaux et à des taux de réticulation élevés, l'adsorption des ions métalliques sur le chitosane diminue considérablement. La réticulation diminue la porosité et le gonflement et, par conséquent, affecte l'accessibilité des ions métalliques. Cependant, elle améliore fortement les propriétés mécaniques et la stabilité thermique.

Il a été trouvé que l'ajout de l'oxyde de graphène à des solutions de chitosane augmente leur viscosité et qu'une transition entre sol et gel est obtenue en fonction de la quantité de GO ajoutée aux solutions de chitosane. Les interactions entre les groupements oxygénés présents en surface du GO et les amines protonées du chitosane sont de nature électrostatique. Ces interactions permettent d'améliorer la stabilité mécanique des hydrogels à base de GO et de CS.

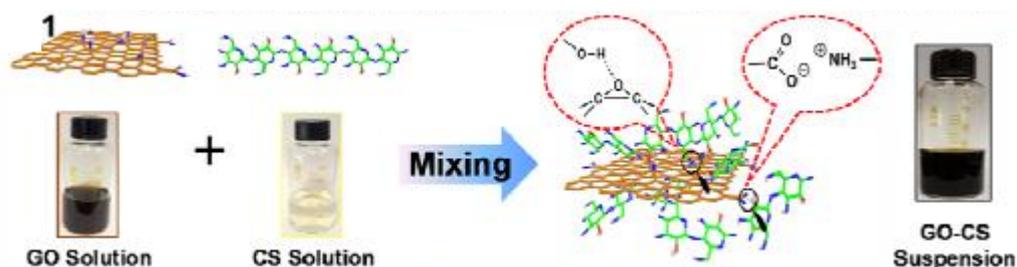


Figure 1.21: Schéma illustratif de la préparation d'une suspension GO-CS et des interactions existant entre les deux matériaux. Figure adaptée de la référence 81

Il a été observé que les hydrogels à base de 3% en masse de GO peuvent être rassemblés après avoir été coupés en deux pièces grâce aux fortes interactions existant entre les deux matériaux. Ainsi le GO est considéré comme un agent réticulant 2D conférant aux chaînes de CS une meilleure rigidité.^{81,82} Cet effet a été également observé dans les cas de films et aérogels de chitosane contenant 20% en masse de GO. Une amélioration des propriétés mécaniques des composites a été attribuée à la bonne dispersion du GO dans la matrice de chitosane qui agit comme agent d'exfoliation des feuillets du GO.⁷⁸ La porosité des catalyseurs ou supports catalytiques est un prérequis en catalyse hétérogène car une porosité élevée et une surface spécifique élevée facilitent l'accès des réactifs aux sites actifs et la diffusion des produits de réactions. Il existe un certain nombre de méthodes utiles pour augmenter la porosité des matériaux à base de CS. Le séchage au CO₂ supercritique des alcogels de chitosane est une méthode de conditionnement de CS permettant de générer des structures poreuses. Les microsphères de chitosane sont préparées par addition goutte à goutte d'une solution de chitosane dans une solution aqueuse de NaOH. Les hydrogels sont transformés en un premier temps en alcogels par déshydratation par immersion dans des bains d'eau-éthanol à concentrations croissantes en éthanol. L'éthanol est remplacé par le CO₂ liquide. Le CO₂ dans des conditions particulières s'évapore et les aérogels sont finalement obtenus. Cette méthode permet de former des supports poreux et facilite l'accès aux groupements amines du chitosane. Les aérogels de chitosane sont néanmoins caractérisés par de faibles propriétés mécaniques. Celles-ci peuvent être améliorées en ajoutant aux solutions de chitosane des quantités de nanomatériaux tels que les argiles, les nanotubes de carbone ou encore l'oxyde de graphène.⁸³

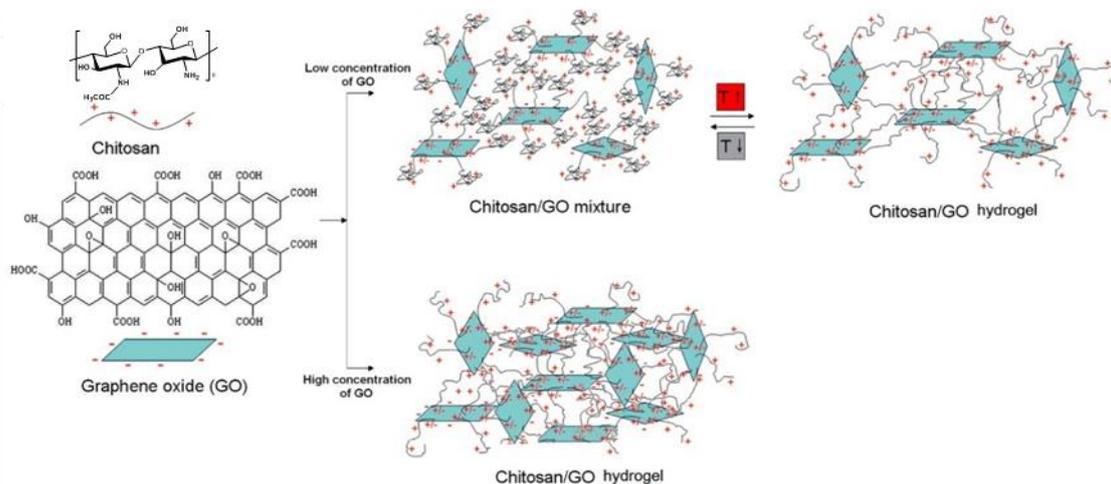


Figure 1.22: Schéma illustratif représentant les interactions établies entre GO et CS dans les hydrogels composites à différentes températures. Figure adaptée de la référence 82

La plupart des aérogels à base de GO et de chitosane décrits dans la littérature sont utilisés comme adsorbants de colorants et de métaux lourds pour la purification des eaux. Ceci est principalement dû à la stabilité structurelle et à la porosité des aérogels qui permettent une meilleure diffusion des réactifs et augmente la capacité de leur adsorption.⁸⁴⁻⁸⁶ Des études sur l'utilisation des composites à base de CS et GO comme supports de métaux sont moins présentes. En 2014, un nanocomposite à base de GO et de CS a été utilisé comme catalyseur d'une réaction multicomposants pour synthétiser des imidazoles substitués.⁸⁷ Des nanocomposites de CS et GO ont été utilisés comme supports de nanoparticules de

Pd et le catalyseur résultant a été testé dans la réaction de réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol.⁸⁸ Bien que ces nanocomposites soient dotés d'une activité catalytique importante, leur préparation est souvent laborieuse et les matériaux obtenus sont souvent denses et non poreux.

Des hydrogels composites à base de GO, nanocellulose et chitosane ont été utilisés comme support de nanoparticules de Pd. Lors de la préparation du support, il a été observé que l'ajout du GO augmente la porosité de l'hydrogel et permet la formation d'un réseau macroporeux. Ce composite a été utilisé comme catalyseur de la réaction de Mizoroki-Heck. L'activité catalytique diminue au bout de 6 recyclages. La diminution de la performance catalytique a été associée au relargage du Pd en solution témoignant ainsi une stabilité insuffisante des hydrogels dans les conditions de la réaction.⁸⁹

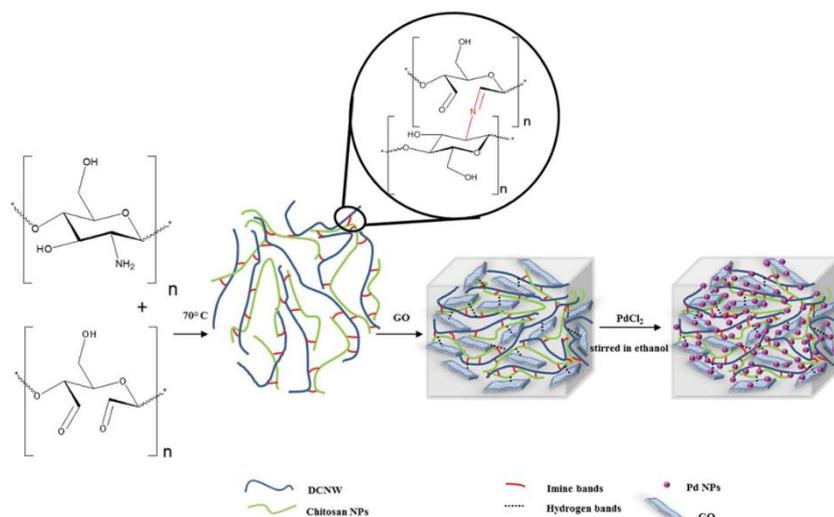


Figure 1.23: Schéma illustratif des étapes de synthèse des hydrogels CS-GO et leur utilisation comme supports de nanoparticules de Pd⁸⁹

Très récemment, des microsphères de CS-GO ont été utilisées comme support de nanoparticules de Pd. Le catalyseur ainsi préparé a été utilisé dans le couplage de Heck. Zeng et al.,⁹⁰ ont opté pour l'utilisation de la silice comme agent porogène suivie d'une lyophilisation lors de la préparation des microsphères à base de CS-GO. Les surfaces spécifiques obtenues pour ces matériaux indépendamment de la quantité de GO utilisée étaient inférieures à 10 m²/g.

1.4. Graphène dopé comme catalyseur et support catalytique

Le graphène est de plus en plus utilisé en catalyse comme support de NPs métalliques grâce à ses propriétés uniques. En effet, il est caractérisé par une très grande surface spécifique théorique d'environ 2500 m².g⁻¹ et est totalement accessible aux substrats et réactifs grâce à sa structure bidimensionnelle. Les orbitales π étendues sur la monocouche du graphène interagissent fortement avec les orbitales d vides des métaux de transition.

L'activité catalytique des nanoparticules dépend de la nature du support utilisé. En effet, ce dernier permet la stabilisation de la taille des nanoparticules métalliques en minimisant leur croissance spontanée. La performance d'un catalyseur dans une réaction donnée est souvent évaluée par trois propriétés : activité, sélectivité et stabilité. Les activités catalytiques obtenues par différents catalyseurs pour le même type de réactions sont généralement comparées selon les valeurs de TON et TOF.

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour préparer des catalyseurs supportés sur le carbone.⁹¹ L'imprégnation du support carboné est néanmoins la plus utilisée. La présence de groupements fonctionnels en surface du matériau carboné peut avoir une influence sur la préparation de catalyseurs supportés. En effet, ces groupements peuvent octroyer un caractère hydrophile au support et par conséquent faciliter son imprégnation ou peuvent interagir avec les ions métalliques et faciliter donc leur stabilisation après réduction. L'imprégnation du carbone est réalisée par mise en contact de celui-ci avec une solution contenant les précurseurs métalliques.⁹² Deux approches peuvent ainsi être suivies : l'imprégnation capillaire (incipient wetness impregnation) ou l'imprégnation par un excès de solution

métallique. Dans le premier cas, le support est imprégné avec une solution du précurseur, goutte à goutte, jusqu'à remplissage complet de ses pores. Une suspension est alors formée et les pores sont entièrement saturés par la solution. Après séchage de la suspension pour éliminer le solvant, le précurseur métallique se trouve déposé sur les parois des pores. La seconde approche consiste à utiliser un volume en excès de la solution métallique pour imprégner le support. Dans ce cas, l'excès de solvant est éliminé par évaporation ou par filtration du solide imprégné.⁹³ Ces méthodes ne permettent pas de contrôler la quantité de métal adsorbé sur le solide à moins que les caractéristiques texturales du support ne soient connues. Des catalyseurs métalliques hautement dispersés sont généralement obtenus lorsque des sites d'ancrage sont disponibles sur la surface du carbone. La réduction des supports carbonés imprégnés de précurseurs métalliques, pour former les nanoparticules, peut être accomplie de manière chimique ou thermique. Par réduction chimique, des réducteurs tels que l'hydrazine ou borohydrure de sodium sont généralement utilisés. La réduction thermique, quant à elle, est généralement effectuée par traitement thermique sous atmosphère inerte. Bien que le GO ait été amplement utilisé comme support catalytique¹⁷ du fait de la présence de groupements oxygénés en sa surface agissant comme sites d'ancrage de la phase métallique, ces groupements ne sont généralement pas stables thermiquement et lorsque le catalyseur est soumis à un traitement thermique pour réduire le métal, ils peuvent se décomposer favorisant ainsi une agglomération des nanoparticules métalliques et par conséquent une mauvaise dispersion de la phase active sur le support.⁹⁴

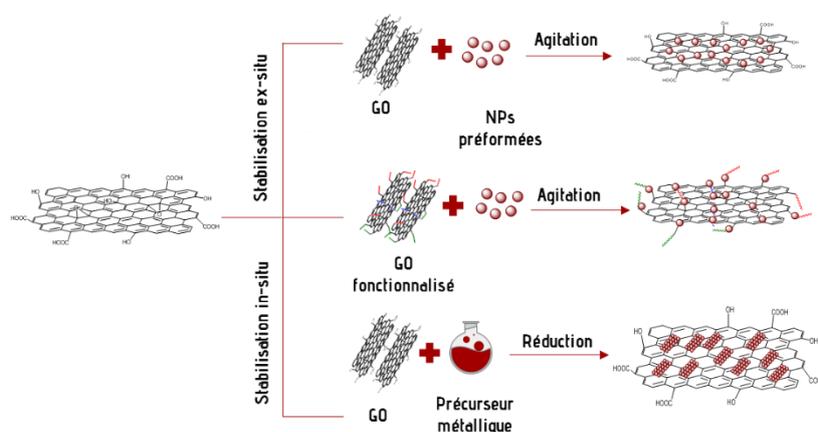


Figure 1.24: Schéma illustrant les différents mécanismes d'adsorption des nanoparticules métalliques sur la surface du graphène⁹⁵

1.4.1. Dopage du graphène

L'ajustement des propriétés électroniques des matériaux en fonction de l'utilisation visée a fait l'objet de plusieurs études. En raison de sa faible dimensionnalité, le comportement et la performance du graphène sont régis par des phénomènes de surface. Par conséquent, la conception de nanomatériaux de carbone aux propriétés adaptées et ajustables à l'application souhaitée est essentiellement une ingénierie de surface.⁹⁶ Une approche très communément utilisée en ingénierie de surface est le dopage. En effet, introduire un hétéroatome dans la structure du matériau lui confère de nouvelles propriétés.

Dans la plupart des cas, le dopage se traduit par l'incorporation d'hétéroatomes tels que le bore, l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre) dans la structure carbonée. Le dopage entraîne des changements remarquables dans les propriétés électroniques et thermiques des matériaux carbonés. Ceci explique l'utilisation accrue de graphènes dopés comme catalyseurs. L'introduction d'hétéroatomes génère des défauts qui altèrent la structure du matériau en enrichissant sa surface par des sites chargés. Ces derniers agissent comme sites d'ancrage de nanoparticules métalliques ou comme des sites actifs. En outre, les nanomatériaux de carbone dopés à l'hétéroatome possèdent un caractère acide ou basique plus prononcé que leurs analogues non dopés. Les carbones dopés démontrent une bonne activité catalytique lorsqu'ils sont utilisés comme carbocatalyseurs pour certaines réactions. Ils sont généralement préparés par des procédés en phase gazeuse ou en phase liquide.⁹⁷ Une procédure alternative et particulièrement efficace a été développée par notre groupe en 2012 pour synthétiser le graphène.⁹⁸ Celle-ci consiste à pyrolyser sous atmosphère inerte des films de polysaccharides naturels à 900°C. Cette méthode permet de

produire des films de graphène de grande surface par valorisation de la biomasse. Le chitosane, un polysaccharide filmogène, est déposé sur un substrat de quartz par spin-coating et en fonction des révolutions par minute utilisées, des films de graphène dopé à l'azote de différentes épaisseurs sont obtenus. Par pyrolyse à haute température et sous atmosphère inerte, les groupements oxygénés sont éliminés de la structure des polysaccharides et le carbone résiduel se restructure en carbone graphitique. La configuration de l'azote dans le graphène obtenu par pyrolyse du chitosane est de type pyrrolique, pyridinique et graphénique.

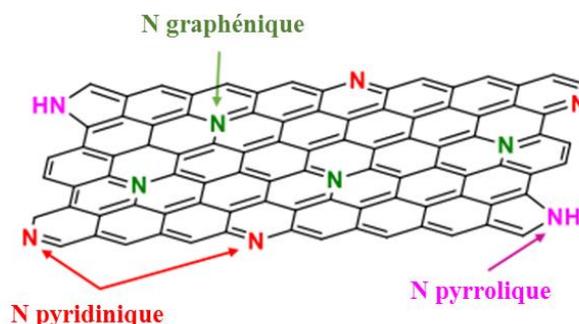


Figure 1.25: Différentes configurations de l'azote trouvées dans les graphènes dopés d'azote. Figure adaptée de la référence 99

La méthode a été ensuite généralisée à d'autres biopolymères tels que l'acide alginique ou le carraghénane pour obtenir du graphène ou graphène dopé au soufre. L'acide alginique est un copolymère naturel constitué de deux unités monomères différentes liées entre elles ; l'acide mannuronique et l'acide guluronique. La pyrolyse de ce biopolymère permet généralement de former un graphène non dopé. Le carraghénane, un polysaccharide dont la structure alterne une unité de galactose et une unité 3,6-anhydrogalactose, a été utilisé par notre groupe pour préparer le graphène dopé au soufre. La teneur en soufre du graphène dopé varie en fonction du type de carraghénane utilisé. Cette approche n'a pas été limitée uniquement aux polysaccharides mais a été généralisée à d'autres bio-composés comme l'acide phytique, une biomolécule hexaphosphorique dont la pyrolyse a permis de synthétiser le graphène dopé au phosphore.

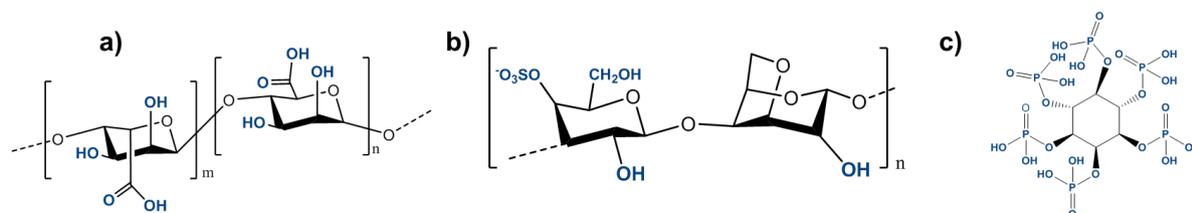


Figure 1.26: Structure de (a) l'acide alginique (b) du K-carraghénane et (c) de l'acide phytique, précurseurs utilisés pour préparer le graphène et graphène dopé

Une autre particularité de l'emploi des polysaccharides comme précurseurs de graphène est leur capacité à être mis en œuvre sous différentes formes. Par exemple, la pyrolyse d'aérogels de chitosane ou d'acide alginique permet de synthétiser des microsphères de carbone graphitique. Ces matériaux sont caractérisés par une surface spécifique élevée (de l'ordre de $700 \text{ m}^2/\text{g}$) et grâce à la microporosité générée par un traitement au KOH, ces matériaux ont servi comme adsorbants de CO_2 avec une capacité d'adsorption de 5 mmol/g .¹⁰⁰ Par ailleurs, l'exfoliation des microsphères de carbone graphitique obtenu par pyrolyse de CS dans des solvants tels que l'eau, l'acétonitrile ou l'éthanol conduit à la formation de dispersions stables des agrégats graphéniques. Les dispersions atteignent des concentrations de l'ordre de $0,16 \text{ mg/ml}$ en fonction du solvant utilisé. Ces concentrations sont supérieures à celles obtenues par exfoliation du graphite dans la N-méthylpyrrolidone.

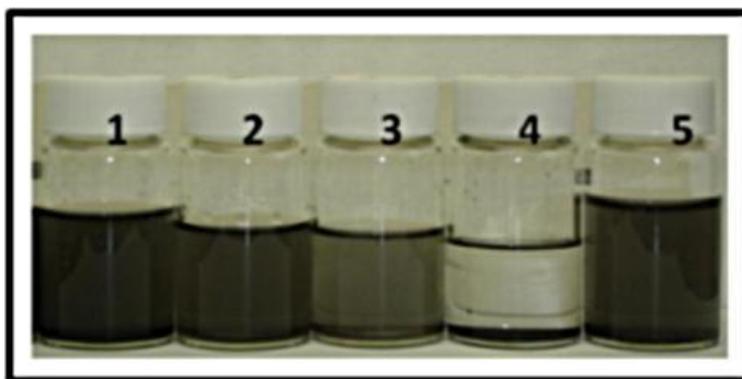


Figure 1.27: Dispersion du carbone graphitique obtenu par pyrolyse de microsphères de CS dans (1) éthanol, (2) acétonitrile, (3) tétrahydrofurane, (4) dichlorométhane et (5) eau. Figure adaptée de la référence 101

Les microsphères de chitosane pyrolysées sont constituées de feuillets de graphène et par conséquent leur exfoliation dans les différents solvants étudiés est remarquablement facilitée.¹⁰¹ Les microsphères de carbone graphitique obtenues sont caractérisées par une bonne conductivité électrique et par conséquent leur utilisation comme électrode est d'un grand intérêt. Lorsque des nanoparticules de Fe_3O_4 ont été supportées sur les aérogels de carbone graphitique, le matériau a servi d'anode dans les batteries de lithium ion et a démontré une bonne stabilité.¹⁰²

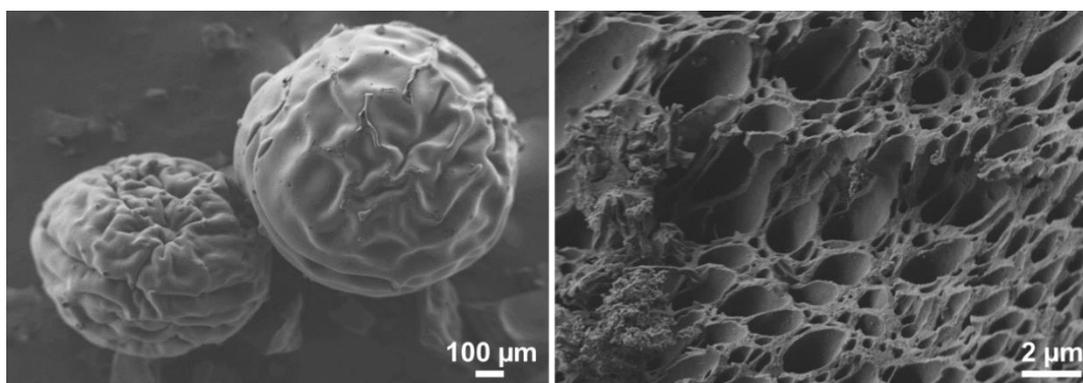


Figure 1.28: Images MEB de microsphères de carbone graphitique dopé de phosphore

Des graphène dopés à l'azote,⁹⁸ le bore,¹⁰³ le soufre¹⁰⁴ ou le phosphore^{105,106} ont été obtenus par pyrolyse de polysaccharides contenant l'hétéroatome (comme il est le cas pour le chitosane ou le carraghénane) ou par fonctionnalisation du précurseur avec de l'acide borique ou phosphorique. De plus, il a été trouvé que la pyrolyse du chitosane modifié par l'acide borique permet de former des hétérostructures de graphène et nitrure de bore.¹⁰⁷

1.4.2. Carbocatalyse

Les matériaux graphéniques dopés à l'azote, de bore ou co-dopés (N,B) obtenus par pyrolyse d'alginate ou chitosane en présence d'acide borique ont été utilisés comme carbocatalyseurs dans des réactions d'oxydations d'hydrocarbures.¹⁰³ Ces matériaux ont démontré de bonnes activités catalytiques avec des sélectivités élevées dans l'oxydation du styrène. En effet, la présence d'hétéroatomes dans la structure du feuillet de graphène modifie la structure électronique des atomes de carbone adjacents, facilitant ainsi l'activation de l'oxygène moléculaire qui réagit avec le styrène pour former les produits désirés. Une sélectivité de 99% a été atteinte lorsque le graphène co-dopé a été utilisé comme carbocatalyseur attestant l'effet de la synergie entre différents hétéroatomes sur l'activité catalytique.¹⁰³ Le graphène dopé au phosphore obtenu par pyrolyse d'alginate modifié par hydrogénophosphate de sodium a été utilisé comme photocatalyseur pour l'hydrolyse de l'eau. Il a été trouvé que la quantité d'hydrogène produite augmente avec la quantité de phosphore dopé dans la structure.¹⁰⁵ Le graphène est connu pour son inactivité en photocatalyse à cause de son band gap nul. Il a été trouvé que celui se comporte comme un semi-conducteur suite à son dopage par le phosphore conduisant ainsi à une meilleure activité photocatalytique.¹⁰⁵ L'utilisation de matériaux graphitiques ou graphéniques comme carbocatalyseurs

offrent plusieurs avantages parmi lesquels on cite la durabilité et l'absence de métaux réduisant ainsi leur coût.

1.4.3. Catalyse par nanoparticules métalliques supportées sur le graphène obtenu par pyrolyse

Grâce aux propriétés filmogènes des polysaccharides et à leur forte capacité à adsorber des ions métalliques,^{80,108} une nouvelle génération de catalyseurs a été développée. En effet, des études ont montré que le dépôt de solutions de chitosane ou alginate contenant des sels métalliques par spin-coating permet la formation simultanée du graphène et de nanoparticules métalliques. Par ailleurs, le matériau formé présente deux caractéristiques importantes : une forte interaction entre le support et le métal supporté et l'orientation des nanoparticules métalliques selon des faces cristallographiques bien définies. En outre, des hétérostructures de différents matériaux 2D et de graphène peuvent être synthétisées en une seule étape.^{107,109}

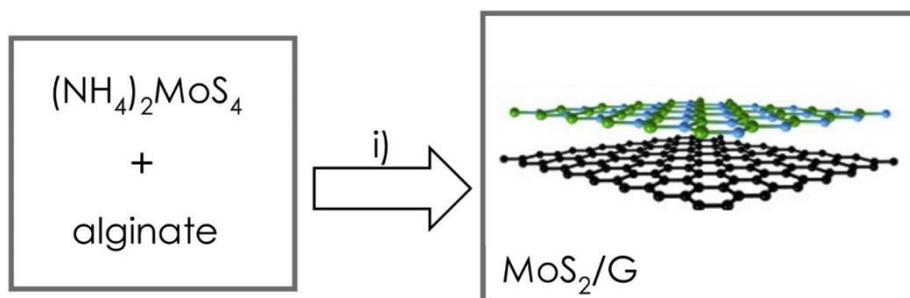


Figure 1.29: Schéma illustratif de la préparation des hétérostructures MoS₂/G¹¹⁰

Les matériaux graphéniques synthétisés suivant cette approche ont démontré une excellente activité catalytique dans différentes réactions. Le tableau 1.3 résume les caractéristiques des matériaux obtenus et leur activité catalytique dans différentes réactions.

Tableau 1.3 : Catalyseurs développés par le groupe Garcia obtenus par pyrolyse à 900°C sous atmosphère inerte

Polysaccharide	Elément dopant	Réactif utilisé pour le dopage	Métal	Réaction	Conversion (%)	Sélectivité (%)	TON/TOF	Réf
Alginate et chitosane	N	B(OH) ₃	-	Oxydation du styrène	6	90 ⁽¹⁾	-	103
	B				12	63 ⁽¹⁾		
	N,B				2	99 ⁽¹⁾		
Alginate	P	Na ₂ HPO ₄	-	Craquage de l'eau	282 μmol d' ³ H ₂ .g ⁻¹ .h ⁻¹ sont produits avec le PG dont le C/P est de 12,73 en présence de Pt		105	
Alginate et chitosane	N	B(OH) ₃	Cu	Couplage déshydrogénatif d'hydrosilanes	65 ⁽²⁾	80	4,16 h ⁻¹	111
	B				100 ⁽²⁾	100		
	N,B				51 ⁽²⁾	43		
Chitosane	N	-	-	Hydrogénation de l'acétylène	26,7	-	-	112
Alginate	P	Na ₂ HPO ₄			14,6	-		
λ-Carraghénane ⁽³⁾	S	-			24,7	-		
Alginate	S	(NH ₄) ₂ MoS ₄	MoS ₂	Craquage de l'eau	1,2 mmol d' ³ H ₂ .g ⁻¹ .h ⁻¹ sont produits en présence de réactifs sacrificiels		109	
λ-Carraghénane ⁽³⁾	S	-	-	Oxydation du styrène	13	82	-	104

Chitosane	N		Cu ₂ O(200)	Couplage d'Ullmann	26,4	77,8 ⁽⁴⁾	-	113
				Couplage déshydrogénatif d'hydrosilanes	-	-	136000	
				Couplage C-N	99,9	99,9 ⁽⁵⁾	-	
Chitosane	N	-	Au(111)	Couplage d'Ullmann	0,3	83	3,7x10 ⁵	114
				Couplage C-N	14,7	95,2	9,2x10 ⁶	
				Couplage oxydatif	23,9	100	1,4x10 ⁷	
Chitosane	N	-	Cu(111)	Guanilation d'amines	90	-	9,9x10 ² h ⁻¹	115
Chitosane	N	-	Pt(111)	Reformage de l'éthylène glycol	-	-	7,58x10 ⁶	116
Chitosane	N	-	Cu ₂ O(200)	Craquage de l'eau	19,5 mmol d'H ₂ .g ⁻¹ .h ⁻¹ sont produits en absence de réactifs sacrificiels			117
Chitosane	N	-	Ag(111)	Couplage déshydrogénatif d'hydrosilanes	56	-	1,62x10 ⁶	118
Alginate d'ammonium	-		Sb ₂ O ₃	Addition de Michael	48,1	99	4,33x10 ³	119

⁽¹⁾ Sélectivité obtenue pour la conversion en benzaldéhyde ; ⁽²⁾ réaction entre DMPS et butanol ; ⁽³⁾ Pyrolyse à 1000°C, ⁽⁴⁾ Sélectivité obtenue pour la conversion en biphényle ; ⁽⁵⁾ Sélectivité obtenue pour la conversion en triphénylamine

Des nanoparticules orientées d'Au exposant la facette cristallographique 111 supportées sur le graphène ont été obtenues par pyrolyse d'une solution de chitosane contenant l'acide chloraurique. Pendant la graphitisation des fibrilles de chitosane, la forte adsorption de AuCl₄⁻ sur les amines protonées du chitosane empêche la croissance des nanoparticules d'or qui se forment simultanément avec le graphène. Malgré l'utilisation de hautes températures pour pyrolyser les films de chitosane, la taille moyenne trouvée pour les nanoparticules d'Au n'était que de 20 nm. Le degré d'oxydation des nanoparticules d'Au a été déterminé par spectroscopie XP. La composante trouvée correspond à l'or métallique. Les énergies de liaisons trouvées sont néanmoins décalées de 0,4 eV vers de hautes valeurs suggérant de fortes interactions entre le support et le métal.¹¹⁴ Les films de NPs d'Au orientées ont démontré une activité catalytique extrêmement élevée pour les réactions de couplage et d'oxydation par rapport à leurs analogues non orientés. Cette amélioration drastique de l'activité catalytique est le résultat de la forte interaction entre le métal et le support et de l'orientation préférentielle des faces cristallographiques. L'applicabilité de la méthode de synthèse a été étendue à d'autres métaux tels que le Cu,¹¹³ l'Ag,¹¹⁸ le Pt¹¹⁶ et comme il sera démontré dans le chapitre 4 au Ru aussi.

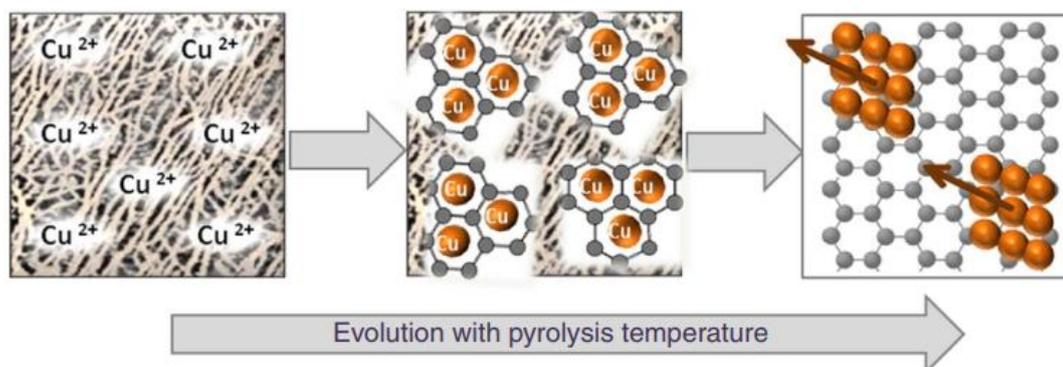


Figure 1.30 : Schéma rationalisant la formation simultanée des nanoparticules orientées de Cu et le graphène¹¹³

1.5. Dopage ternaire des carbones graphitiques

Il existe différentes approches permettant de doper le carbone toutefois deux méthodes sont récurrentes ; la première consiste à la carbonisation d'un composé contenant l'hétéroatome en question alors que la deuxième consiste en un traitement post-synthèse du matériau carboné avec le réactif contenant l'hétéroatome.¹²⁰

Alors que les dopages binaires des carbones sont largement décrits dans la littérature,¹²¹ les dopages ternaires sont rarement rapportés. En 2012, un carbone tridopé a été obtenu par traitement post-synthèse d'un carbone dopé d'azote avec de l'acide borique et de l'acide phosphorique.¹²² Ce travail a démontré que l'insertion du bore et du phosphore induit une déformation de la structure du carbone et par conséquent la surface du matériau devient plus réactive par la présence de sites chargés. Les carbones co-dopés N,P et N,B ont démontré une meilleure activité que le carbone dopé d'azote. Le dopage ternaire a amélioré drastiquement l'activité du matériau dans la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) car la présence des trois hétéroatomes favorise une densité électronique asymétrique et une localisation de charge.

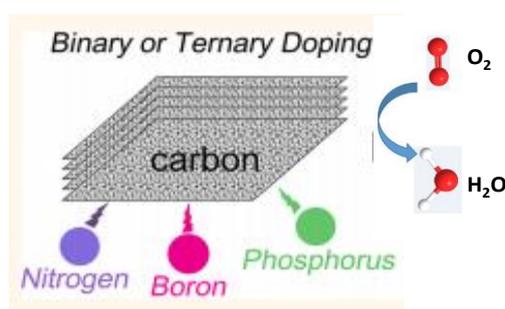


Figure 1.31: Schéma illustratif du carbone tridopé d'azote, de bore et de phosphore¹²²

Le premier dopage ternaire du carbone par N, P et S a été rapportée par Razmjooei et al.¹²³ Les auteurs ont procédé par une fonctionnalisation du rGO suivie d'une pyrolyse à 800°C. La source de phosphore était la triphénylphosphine et le thiocarbamide a été utilisé comme source de N et S. Il s'est avéré que le dopage supplémentaire du carbone co-dopé (N,S) par P provoque un effet synergique remarquable et améliore considérablement l'activité catalytique du matériau dans l'ORR. L'amélioration de l'activité a été attribuée à la présence des espèces P–N actives en surface, une meilleure graphitisation du carbone et la surface spécifique élevée du matériau (le P agit comme agent porogène). La même stratégie a été adoptée ultérieurement par différents groupes.^{124,125} Dans ces études, différentes sources (acéphate,¹²⁴ mélange de thiocarbamide et acide phosphorique¹²⁵ ou mélange de cystéine et phosphate de monoammonium¹²⁶) sont utilisées pour fonctionnaliser le GO. La pyrolyse ou traitement hydrothermal¹²⁶ du GO fonctionnalisé permet de former des carbones tridopés caractérisés par une activité catalytique améliorée. Par carbonisation d'un mélange de bromure de tétraphénylphosphonium et de persulfate d'ammonium, Yang et al.,¹²⁷ ont réussi à synthétiser un carbone tridopé de N, P et S à surface spécifique (>580m²/g) et teneur en P, N et S élevées. Pour augmenter la surface spécifique des matériaux carbonés à dopage ternaire, des templates ou moules sont généralement utilisés. Des MOFs,^{128,129} des matériaux 2D,¹³⁰ des nanoparticules de silice¹³¹ ou la mélamine¹³² ont été utilisés pour augmenter la surface spécifique du carbone tridopé obtenu par pyrolyse d'un mélange de bisphénol S et d'hexachlorocyclotriphosphazène.

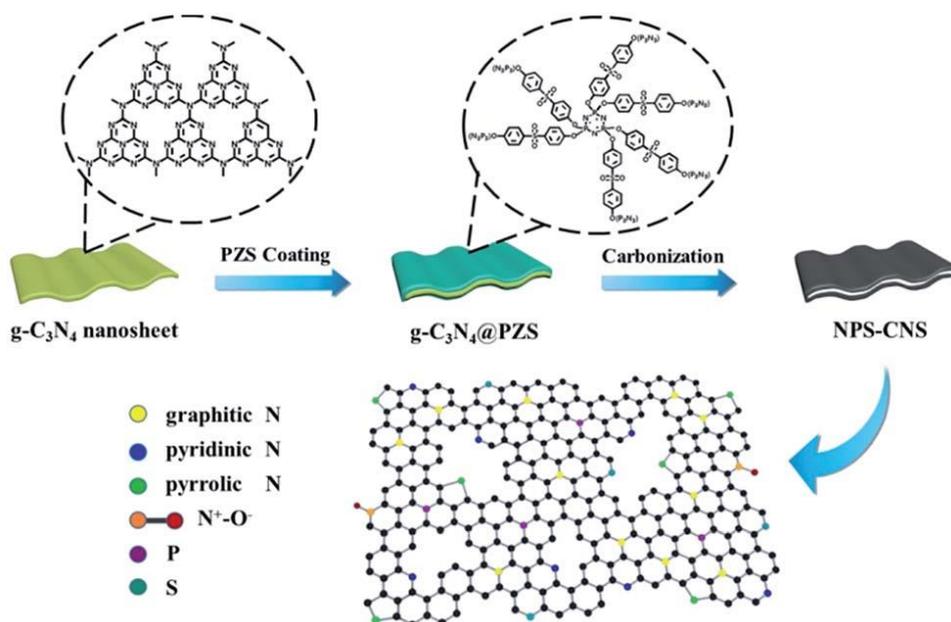


Figure 1.32: Schéma illustrant la préparation du carbone tridopé à partir d'un mélange de bisphénol S et d'hexachlorocyclotriphosphazène utilisant le nitrure de carbone comme template¹³⁰

La présence des trois hétéroatomes dans la structure du matériau lui confère de nouvelles propriétés et par conséquent une multifonctionnalité. En effet, ces matériaux peuvent être utilisés comme électrode de désionisation capacitive des eaux salines,¹²⁹ comme adsorbants,¹³¹ ou comme carbocatalyseurs.^{128,130,132} Bien que les approches utilisées jusqu'à présent aient donné lieu à la formation de carbone à dopage ternaire, celles-ci utilisent des réactifs toxiques¹³⁰ et nécessitent des traitements post-synthèse pour éliminer le template utilisé pour augmenter la surface spécifique.¹³¹ Ce n'est que récemment que Zheng et al.,¹³³ ont rapporté une stratégie de synthèse, relativement simple, du carbone tridopé consistant à pyrolyser la pyrithione de zinc et l'acide phytique. Le zinc contenu dans la pyrithione sublime à haute température et génère ainsi une porosité dans le matériau pyrolysé ($S_{\text{BET}} > 700 \text{ m}^2/\text{g}$).

Ainsi, un dopage ternaire ou multi-hétéroatome soigneusement conçu permet d'aboutir à des matériaux à propriétés nouvelles.

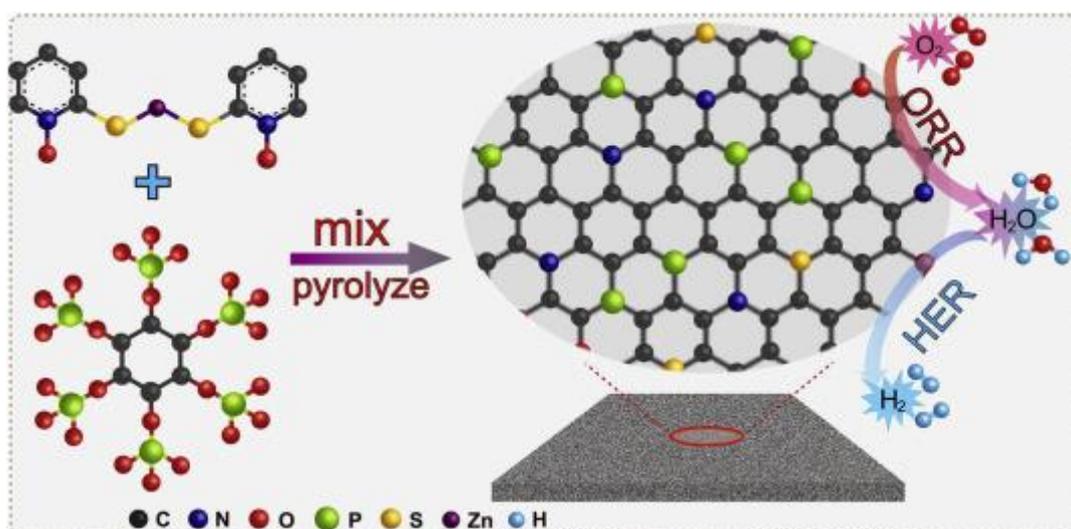


Figure 1.33: Schéma illustratif de la stratégie de synthèse utilisée par Zheng et al., pour préparer le carbone tridopé (N-P-S/C)¹³³

1.6. Références

- (1) Allen, M. J.; Tung, V. C.; Kaner, R. B. *Chemical Reviews* 2010, 110, 132.
- (2) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nature Materials* 2007, 6, 183.
- (3) Anderson, J. 2020.
- (4) Biró, L. P.; Nemes-Incze, P.; Lambin, P. *Nanoscale* 2012, 4, 1824.
- (5) Mishra, N.; Boeckl, J.; Motta, N.; Iacopi, F. *physica status solidi (a)* 2016, 213, 2277.
- (6) Chen, X.; Zhang, L.; Chen, S. *Synthetic Metals* 2015, 210, 95.
- (7) Edwards, R. S.; Coleman, K. S. *Nanoscale* 2013, 5, 38.
- (8) Ruan, G.; Sun, Z.; Peng, Z.; Tour, J. M. *ACS Nano* 2011, 5, 7601.
- (9) Luong, D. X.; Bets, K. V.; Algozeeb, W. A.; Stanford, M. G.; Kittrell, C.; Chen, W.; Salvatierra, R. V.; Ren, M.; McHugh, E. A.; Advincula, P. A.; Wang, Z.; Bhatt, M.; Guo, H.; Mancevski, V.; Shahsavari, R.; Yakobson, B. I.; Tour, J. M. *Nature* 2020, 577, 647.
- (10) Stanford, M. G.; Bets, K. V.; Luong, D. X.; Advincula, P. A.; Chen, W.; Li, J. T.; Wang, Z.; McHugh, E. A.; Algozeeb, W. A.; Yakobson, B. I.; Tour, J. M. *ACS Nano* 2020, 14, 13691.
- (11) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* 2004, 306, 666.
- (12) Huang, H.; Xia, Y.; Tao, X.; Du, J.; Fang, J.; Gan, Y.; Zhang, W. *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22, 10452.
- (13) Khan, U.; O'Neill, A.; Lotya, M.; De, S.; Coleman, J. N. *Small* 2010, 6, 864.
- (14) Chen, D.; Feng, H.; Li, J. *Chemical Reviews* 2012, 112, 6027.
- (15) E. Jimenez-Cervantes Amieva, J. L. B., A. L. Martínez-Hernández and C. Velasco-Santos In *Recent Advances in Graphene Research*; Nayak, P. K., Ed.; IntechOpen: 2016.
- (16) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* 2006, 442, 282.
- (17) Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. *Coordination Chemistry Reviews* 2016, 312, 99.
- (18) Boretti, A.; Al-Zubaidy, S.; Vaclavikova, M.; Al-Abri, M.; Castelletto, S.; Mikhailovsky, S. *npj Clean Water* 2018, 1, 5.
- (19) Lurf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. *The Journal of Physical Chemistry B* 1998, 102, 4477.
- (20) Brisebois, P. P.; Siaj, M. *Journal of Materials Chemistry C* 2020, 8, 1517.
- (21) Brodie, B. C. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 1859, 149, 249.
- (22) Staudenmaier, L. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 1898, 31, 1481.
- (23) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *Journal of the American Chemical Society* 1958, 80, 1339.
- (24) A. Adetayo, D. R. *Open Journal of Composite Materials* 2019, 9.
- (25) Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. *Langmuir* 2008, 24, 10560.
- (26) Dong, Y.; Shao, J.; Chen, C.; Li, H.; Wang, R.; Chi, Y.; Lin, X.; Chen, G. *Carbon* 2012, 50, 4738.
- (27) Tang, L.; Li, X.; Ji, R.; Teng, K. S.; Tai, G.; Ye, J.; Wei, C.; Lau, S. P. *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22, 5676.
- (28) Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A. B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K. C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K. S. *Chemical Reviews* 2012, 112, 6156.
- (29) Georgakilas, V.; Tiwari, J. N.; Kemp, K. C.; Perman, J. A.; Bourlinos, A. B.; Kim, K. S.; Zboril, R. *Chemical Reviews* 2016, 116, 5464.
- (30) Li, J.; Wong, W.-Y.; Tao, X.-m. *Nanoscale* 2020, 12, 1281.
- (31) Anirudhan, T. S.; Deepa, J. R.; Stanly, N. *Applied Surface Science* 2019, 466, 28.
- (32) Hou, S.; Su, S.; Kasner, M. L.; Shah, P.; Patel, K.; Madarang, C. J. *Chemical Physics Letters* 2010, 501, 68.
- (33) Kumar, R.; Kumar, M.; Kumar, A.; Singh, R.; Kashyap, R.; Rani, S.; Kumar, D. *Materials Today: Proceedings* 2019, 18, 1556.

- (34) Mungse, H. P.; Gupta, K.; Singh, R.; Sharma, O. P.; Sugimura, H.; Khatri, O. P. *Journal of Colloid and Interface Science* 2019, 541, 150.
- (35) Hidayah, N. M. S.; Liu, W. W.; Khe, C. S.; Lai, C. W.; Noriman, N. Z.; Hashim, U. *Materials Today: Proceedings* 2019, 17, 508.
- (36) Chronopoulos, D. D.; Bakandritsos, A.; Lazar, P.; Pykal, M.; Čépe, K.; Zbořil, R.; Otyepka, M. *Chemistry of Materials* 2017, 29, 926.
- (37) Vecera, P.; Edelthammer, K.; Hauke, F.; Hirsch, A. *physica status solidi (b)* 2014, 251, 2536.
- (38) Velencoso, M. M.; Battig, A.; Markwart, J. C.; Schartel, B.; Wurm, F. R. *Angewandte Chemie International Edition* 2018, 57, 10450.
- (39) Sarin, R.; Tuli, D. K.; Prakash, S.; Swami, K. K.; Bhatnagar, A. K. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 2002, 177, 1763.
- (40) Verma, C.; Verma, D. K.; Ebenso, E. E.; Quraishi, M. A. *Heteroatom Chemistry* 2018, 29, e21437.
- (41) Shen, Z.; Ren, H.; Xu, K.; Geng, J.; Ding, L. *Water Science and Technology* 2013, 67, 2412.
- (42) Bao, C.; Guo, Y.; Yuan, B.; Hu, Y.; Song, L. *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22, 23057.
- (43) Fareghi-Alamdari, R.; Haqiqi, M. G.; Zekri, N. *New Journal of Chemistry* 2016, 40, 1287.
- (44) Liao, S.-H.; Liu, P.-L.; Hsiao, M.-C.; Teng, C.-C.; Wang, C.-A.; Ger, M.-D.; Chiang, C.-L. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012, 51, 4573.
- (45) Goods, J. B.; Sydlik, S. A.; Walish, J. J.; Swager, T. M. *Advanced Materials* 2014, 26, 718.
- (46) Some, S.; Shackery, I.; Kim, S. J.; Jun, S. C. *Chemistry – A European Journal* 2015, 21, 15480.
- (47) Qian, X.; Song, L.; Yu, B.; Wang, B.; Yuan, B.; Shi, Y.; Hu, Y.; Yuen, R. K. K. *Journal of Materials Chemistry A* 2013, 1, 6822.
- (48) Wang, X.; Xing, W.; Feng, X.; Yu, B.; Song, L.; Hu, Y. *Polymer Chemistry* 2014, 5, 1145.
- (49) Bai, H.; Li, Y.; Zhang, H.; Chen, H.; Wu, W.; Wang, J.; Liu, J. *Journal of Membrane Science* 2015, 495, 48.
- (50) Feng, Y.; Wang, B.; Li, X.; Ye, Y.; Ma, J.; Liu, C.; Zhou, X.; Xie, X. *Carbon* 2019, 146, 650.
- (51) Ghafuri, H.; Talebi, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2016, 55, 2970.
- (52) Kim, M.-J.; Jeon, I.-Y.; Seo, J.-M.; Dai, L.; Baek, J.-B. *ACS Nano* 2014, 8, 2820.
- (53) Feng, Y.; He, C.; Wen, Y.; Ye, Y.; Zhou, X.; Xie, X.; Mai, Y.-W. *Journal of Hazardous Materials* 2018, 346, 140.
- (54) Arnold, A. M.; Holt, B. D.; Tang, C.; Sydlik, S. A. *Carbon* 2019, 154, 342.
- (55) Gao, X.; Xu, G.; Zhao, Y.; Li, S.; Shi, F.; Chen, Y. *RSC Advances* 2015, 5, 88045.
- (56) Katir, N.; Benayad, A.; Rouchon, D.; Marcotte, N.; El Brahm, N.; Majoral, J. P.; Bousmina, M.; El Kadib, A. *Nanoscale Advances* 2019, 1, 314.
- (57) Prado, M. C.; Nascimento, R.; Moura, L. G.; Matos, M. J. S.; Mazzoni, M. S. C.; Cancado, L. G.; Chacham, H.; Neves, B. R. A. *ACS Nano* 2011, 5, 394.
- (58) Chen, X.; Liu, Q.; Zhang, M.; Ju, H.; Zhu, J.; Qiao, Q.; Wang, M.; Yang, S. *Nanoscale* 2018, 10, 14840.
- (59) Dong, L.; Hu, C.; Huang, X.; Chen, N.; Qu, L. *Chemistry – An Asian Journal* 2015, 10, 2609.
- (60) Dong, L.; Hu, C.; Song, L.; Huang, X.; Chen, N.; Qu, L. *Advanced Functional Materials* 2016, 26, 1470.
- (61) Zhang, B.; Cao, Y.; Jiang, S.; Li, Z.; He, G.; Wu, H. *Journal of Membrane Science* 2016, 518, 243.
- (62) Mu, L.; Shi, Y.; Guo, X.; Zhuang, W.; Chen, L.; Ji, T.; Hua, J.; Wang, H.; Zhu, J. *Journal of Colloid and Interface Science* 2017, 498, 47.

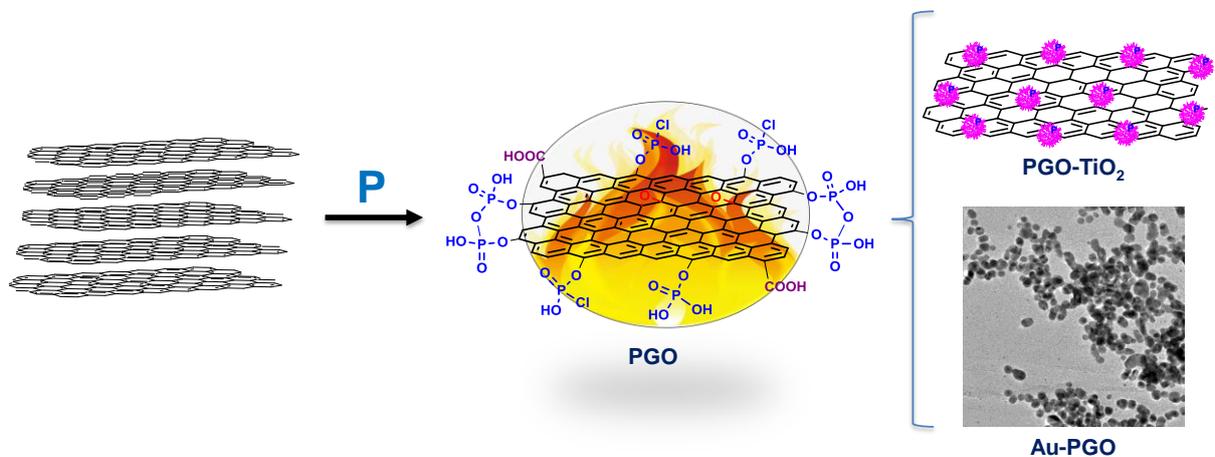
- (63) He, L.; Zhao, Y.; Xing, L.; Liu, P.; Wang, Z.; Zhang, Y.; Liu, X. *Applied Surface Science* 2017, 411, 235.
- (64) Li, J.; Li, Y.; Niu, S.; Li, N. *Ultrasonics Sonochemistry* 2017, 36, 277.
- (65) Liu, R.; Zhao, J.; Huang, Z.; Zhang, L.; Zou, M.; Shi, B.; Zhao, S. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2017, 240, 604.
- (66) Żelechowska, K. P.-W., M.; Łapiński, M.; Kondratowicz, I.; Miruszewski, T. *Beilstein journal of nanotechnology* 2017, 8, 1094.
- (67) Wang, W.; Wang, X.; Pan, Y.; Liew, K. M.; Mohamed, O. A.; Song, L.; Hu, Y. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2017, 56, 6664.
- (68) Achary, L. S. K.; Kumar, A.; Rout, L.; Kunapuli, S. V. S.; Dhaka, R. S.; Dash, P. *Chemical Engineering Journal* 2018, 331, 300.
- (69) Cao, L.; Wu, H.; Mu, Z.; He, X.; Wang, C.; Li, J.; Li, Y.; Xu, M.; Jiang, Z. *Journal of Materials Chemistry A* 2018, 6, 8499.
- (70) Aliyeva, S.; Alosmanov, R.; Buniyatzadeh, I.; Eyvazova, G.; Azizov, A.; Maharramov, A. *Colloid and Polymer Science* 2019, 297, 1529.
- (71) Olszewski, R.; Nadolska, M.; Łapiński, M.; Prześniak-Welenc, M.; Cieślik, B. M.; Żelechowska, K. *Nanomaterials (Basel)* 2019, 9, 485.
- (72) Zakeri, M.; Abouzari-lotf, E.; Miyake, M.; Mehdipour-Ataei, S.; Shameli, K. *Arabian Journal of Chemistry* 2019, 12, 188.
- (73) Cali, A.; Yağızatlı, Y.; Sahin, A.; Ar, İ. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020.
- (74) Tanguy, N. R.; N'Diaye, J.; Arjmand, M.; Lian, K.; Yan, N. *Chemical Communications* 2020, 56, 1373.
- (75) Karthik, M.; Suresh, P. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2019, 7, 9028.
- (76) Choudhury, P.; Basu, B. In *Green Approaches in Medicinal Chemistry for Sustainable Drug Design*; Banik, B. K., Ed.; Elsevier: 2020, p 47.
- (77) Vilčiauskas, L.; Tuckerman, M. E.; Bester, G.; Paddison, S. J.; Kreuer, K.-D. *Nature Chemistry* 2012, 4, 461.
- (78) Frindy, S.; Primo, A.; Ennajih, H.; el kacem Qaiss, A.; Bouhfid, R.; Lahcini, M.; Essassi, E. M.; Garcia, H.; El Kadib, A. *Carbohydrate Polymers* 2017, 167, 297.
- (79) Dang, N. T. T.; Chau, T. T. L.; Duong, H. V.; Le, H. T.; Tran, T. T. V.; Le, T. Q.; Vu, T. P.; Nguyen, C. D.; Nguyen, L. V.; Nguyen, T.-D. *Soft Matter* 2017, 13, 7292.
- (80) Guibal, E. *Progress in Polymer Science* 2005, 30, 71.
- (81) Wan, S.; Peng, J.; Li, Y.; Hu, H.; Jiang, L.; Cheng, Q. *ACS Nano* 2015, 9, 9830.
- (82) Han, D.; Yan, L. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2014, 2, 296.
- (83) Frindy, S.; Primo, A.; Qaiss, A. e. k.; Bouhfid, R.; Lahcini, M.; Garcia, H.; Bousmina, M.; El Kadib, A. *Carbohydrate Polymers* 2016, 146, 353.
- (84) Yu, R.; Shi, Y.; Yang, D.; Liu, Y.; Qu, J.; Yu, Z.-Z. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017, 9, 21809.
- (85) Chen, Y.; Chen, L.; Bai, H.; Li, L. *Journal of Materials Chemistry A* 2013, 1, 1992.
- (86) Ouyang, A.; Wang, C.; Wu, S.; Shi, E.; Zhao, W.; Cao, A.; Wu, D. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2015, 7, 14439.
- (87) Maleki, A.; Paydar, R. *RSC Advances* 2015, 5, 33177.
- (88) Dhanavel, S.; Revathy, T. A.; Padmanaban, A.; Narayanan, V.; Stephen, A. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2018, 29, 14093.
- (89) Ashiri, S.; Mehdipour, E. *RSC Advances* 2018, 8, 32877.
- (90) Zheng, X.; Zhao, J.; Xu, M.; Zeng, M. *Carbohydrate Polymers* 2020, 230, 115583.
- (91) White, R. J.; Luque, R.; Budarin, V. L.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. *Chemical Society Reviews* 2009, 38, 481.
- (92) Schwarz, J. A.; Contescu, C.; Contescu, A. *Chemical Reviews* 1995, 95, 477.
- (93) Munnik, P.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P. *Chemical Reviews* 2015, 115, 6687.
- (94) Jin, Z.; Nackashi, D.; Lu, W.; Kittrell, C.; Tour, J. M. *Chemistry of Materials* 2010, 22, 5695.
- (95) Khan, M.; Tahir, M. N.; Adil, S. F.; Khan, H. U.; Siddiqui, M. R. H.; Al-warthan, A. A.; Tremel, W. *Journal of Materials Chemistry A* 2015, 3, 18753.

- (96) Campisi S, C.-T. C., Villa A. *Applied Sciences* 2018, 8.
- (97) Pérez-Mayoral, E.; Calvino-Casilda, V.; Soriano, E. *Catalysis Science & Technology* 2016, 6, 1265.
- (98) Primo, A.; Atienzar, P.; Sanchez, E.; Delgado, J. M.; García, H. *Chemical Communications* 2012, 48, 9254.
- (99) Adell, I. E., Universitat Politècnica de València, 2018.
- (100) Primo, A.; Forneli, A.; Corma, A.; García, H. *ChemSusChem* 2012, 5, 2207.
- (101) Primo, A.; Sánchez, E.; Delgado, J. M.; García, H. *Carbon* 2014, 68, 777.
- (102) Latorre-Sanchez, M.; Primo, A.; Garcia, H. *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22, 21373.
- (103) Dhakshinamoorthy, A.; Primo, A.; Concepcion, P.; Alvaro, M.; Garcia, H. *Chemistry – A European Journal* 2013, 19, 7547.
- (104) Dhakshinamoorthy, A.; Latorre-Sanchez, M.; Asiri, A. M.; Primo, A.; Garcia, H. *Catalysis Communications* 2015, 65, 10.
- (105) Latorre-Sánchez, M.; Primo, A.; García, H. *Angewandte Chemie International Edition* 2013, 52, 11813.
- (106) Albero, J.; Vidal, A.; Migani, A.; Concepción, P.; Blancafort, L.; García, H. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2019, 7, 838.
- (107) Esteve-Adell, I.; He, J.; Ramiro, F.; Atienzar, P.; Primo, A.; García, H. *Nanoscale* 2018, 10, 4391.
- (108) Varma, A. J.; Deshpande, S. V.; Kennedy, J. F. *Carbohydrate Polymers* 2004, 55, 77.
- (109) Latorre-Sánchez, M.; Esteve-Adell, I.; Primo, A.; García, H. *Carbon* 2015, 81, 587.
- (110) Primo, A.; He, J.; Jurca, B.; Cojocar, B.; Bucur, C.; Parvulescu, V. I.; Garcia, H. *Applied Catalysis B: Environmental* 2019, 245, 351.
- (111) Blandez, J. F.; Primo, A.; Asiri, A. M.; Álvaro, M.; García, H. *Angewandte Chemie International Edition* 2014, 53, 12581.
- (112) Primo, A.; Neatu, F.; Florea, M.; Parvulescu, V.; Garcia, H. *Nature Communications* 2014, 5, 5291.
- (113) Primo, A.; Esteve-Adell, I.; Blandez, J. F.; Dhakshinamoorthy, A.; Álvaro, M.; Candu, N.; Coman, S. M.; Parvulescu, V. I.; García, H. *Nature Communications* 2015, 6, 8561.
- (114) Primo, A.; Esteve-Adell, I.; Coman, S. N.; Candu, N.; Parvulescu, V. I.; Garcia, H. *Angewandte Chemie International Edition* 2016, 55, 607.
- (115) Frindy, S.; El Kadib, A.; Lahcini, M.; Primo, A.; García, H. *ACS Catalysis* 2016, 6, 3863.
- (116) Esteve-Adell, I.; Bakker, N.; Primo, A.; Hensen, E.; García, H. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2016, 8, 33690.
- (117) Mateo, D.; Esteve-Adell, I.; Albero, J.; Primo, A.; García, H. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, 201, 582.
- (118) Dhakshinamoorthy, A.; Esteve Adell, I.; Primo, A.; Garcia, H. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2017, 5, 2400.
- (119) Simion, A.; Candu, N.; Cojocar, B.; Coman, S.; Bucur, C.; Forneli, A.; Primo, A.; Man, I. C.; Parvulescu, V. I.; Garcia, H. *Journal of Catalysis* 2020, 390, 135.
- (120) Li, M.; Xu, F.; Li, H.; Wang, Y. *Catalysis Science & Technology* 2016, 6, 3670.
- (121) Wang, H.; Shao, Y.; Mei, S.; Lu, Y.; Zhang, M.; Sun, J.-k.; Matyjaszewski, K.; Antonietti, M.; Yuan, J. *Chemical Reviews* 2020, 120, 9363.
- (122) Choi, C. H.; Park, S. H.; Woo, S. I. *ACS Nano* 2012, 6, 7084.
- (123) Razmjooei, F.; Singh, K. P.; Song, M. Y.; Yu, J.-S. *Carbon* 2014, 78, 257.
- (124) Dou, S.; Shen, A.; Ma, Z.; Wu, J.; Tao, L.; Wang, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2015, 753, 21.
- (125) Wang, Y.; Zhang, B.; Xu, M.; He, X. *RSC Advances* 2015, 5, 86746.
- (126) Liu, J.; Zhu, Y.; Chen, X.; Yi, W. *Journal of Alloys and Compounds* 2020, 815, 152328.
- (127) Wu, J.; Zheng, X.; Jin, C.; Tian, J.; Yang, R. *Carbon* 2015, 92, 327.
- (128) Yang, S.; Peng, L.; Huang, P.; Wang, X.; Sun, Y.; Cao, C.; Song, W. *Angewandte Chemie International Edition* 2016, 55, 4016.

- (129) Zhang, J.; Fang, J.; Han, J.; Yan, T.; Shi, L.; Zhang, D. *Journal of Materials Chemistry A* 2018, 6, 15245.
- (130) Zhu, Y.-N.; Cao, C.-Y.; Jiang, W.-J.; Yang, S.-L.; Hu, J.-S.; Song, W.-G.; Wan, L.-J. *Journal of Materials Chemistry A* 2016, 4, 18470.
- (131) Wang, W.; Wang, X.; Xing, J.; Gong, Q.; Wang, H.; Wang, J.; Chen, Z.; Ai, Y.; Wang, X. *Environmental Science: Nano* 2019, 6, 809.
- (132) Chen, K.; Hao, Y.; Zhang, M.; Zhou, D.; Cao, Y.; Wang, Y.; Feng, L. *RSC Advances* 2017, 7, 5782.
- (133) Wang, Y.; Wang, S.; Li, R.; Li, H.; Guo, Z.; Chen, B.; Li, R.; Yao, Q.; Zhang, X.; Chen, H.; Li, Y.; Qu, K.; Zheng, Y. *Carbon* 2020, 162, 586.

Chapitre 2

Phosphorylation de l'oxyde de graphène et son utilisation comme support de nanoparticules d'or et de clusters de dioxyde de titane



2.1. Introduction

L'élaboration de nouveaux matériaux fonctionnels constitue un domaine de recherche particulièrement actif.¹ L'une des premières utilisations des matériaux carbonés était l'adsorption. En effet, les égyptiens s'en servaient pour réduire la teneur de cuivre, zinc et étain dans la fabrication du bronze.² Environ 400 ans avant JC, Hippocrate recommandait la filtration de l'eau sur du charbon de bois avant sa consommation car ceci permettrait de réduire le mauvais goût et l'odeur et de prévenir plusieurs maladies.³ L'utilisation des matériaux carbonés a depuis lors évolué vers des applications plus techniques telles que l'électronique,^{4,5} la catalyse,⁶⁻⁸ la production⁹ et stockage¹⁰ des énergies renouvelables entre autres. La plupart des applications des matériaux carbonés impliquent des interactions interfaciales. Pour améliorer ces interactions, une attention particulière a été portée à la fonctionnalisation de ces matériaux. Une large application et une multifonctionnalité du graphène sont généralement entravées par ses propriétés surfaciques et sa faible dispersion en solution. Comme il a été décrit dans le chapitre bibliographique, l'oxydation du graphite suivie d'une exfoliation fournit l'oxyde de graphène, un matériau dont la fonctionnalisation est beaucoup plus aisée en raison de la présence de groupes fonctionnels oxygénés.^{11,12} L'atome d'oxygène se lie au carbone pour former une grande variété de fonctions telles que les carboxyles, les carbonyles, les phénols et les époxydes.¹² Le degré d'oxydation dépend fortement de la concentration de l'oxydant, la durée et la température du traitement.¹³ La présence d'hétéroatomes (tels que l'oxygène, l'azote, le bore, le soufre ou le phosphore) dans les matériaux carbonés permet de contrôler leurs propriétés électroniques.¹⁴ Dans ce contexte, les performances des matériaux carbonés peuvent être ajustées en greffant ces hétéroatomes à leur surface ou en les dopant dans la structure du graphène.¹⁵ Il a été trouvé que l'ajout du bore, soufre ou le phosphore à la structure des matériaux carbonés induit des modifications de leurs propriétés surfaciques.

Un contrôle de la chimie de surface des matériaux carbonés permettrait d'ajuster leurs propriétés et par conséquent leur performances.¹⁶ Le développement de nouveaux procédés de synthèse permettant de contrôler la nature et la concentration des groupes fonctionnels présent sur la surface des matériaux carbonés permettrait la préparation de matériaux avancés pour de nouvelles applications.¹⁵

La fonctionnalisation, impliquant des réactions chimiques, présente plusieurs avantages. En termes de la grande variété de molécules qui peuvent être greffées, la présence simultanée de deux hétéroatomes ou plus en surface des matériaux carbonés est possible et donne lieu à des effets synergiques intéressants, permettant ainsi la préparation de matériaux stables à propriétés nouvelles.¹⁷

Dans une revue récemment publiée,¹⁸ les auteurs ont qualifié le phosphore comme « l'hétéroatome à explorer » pour la fonctionnalisation des matériaux carbonés. La présence de cet élément dans la structure des matériaux carbonés permettrait d'élargir leur spectre d'applications. En effet, le rôle du phosphore dans diverses disciplines est bien établi.¹⁹

Deux approches principalement utilisées permettent d'introduire le phosphore dans la structure du carbone. La première voie consiste en un traitement thermique d'un précurseur dont la structure est composée d'atomes de carbone et de phosphore. La deuxième voie, quant à elle, consiste à modifier un matériau carboné avec un dérivé phosphoré.²⁰

La phosphorylation de l'oxyde de graphène permet d'élaborer de nouveaux matériaux versatiles pouvant être utilisés comme catalyseurs^{21,22}, retardateurs de flammes²³⁻²⁷, adsorbants pour la décontamination des eaux²¹, et pour l'élaboration de membranes échangeuses de protons.²⁸

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la phosphorylation de l'oxyde de graphène. En un premier temps, nous avons exploré la fonctionnalisation du GO par cinq dérivés phosphorés pour évaluer leurs effets sur les propriétés du GO. Le GO phosphorylé (**PGO**) a été ensuite utilisé pour stabiliser des nanoparticules d'or et des clusters de dioxyde de titane.

2.2. Synthèse du GO phosphorylé (PGO)

2.2.1. Optimisation des conditions opératoires

Pour optimiser les conditions opératoires, nous avons utilisé en un premier temps, le trichlorure de phosphore comme réactif modèle. Une fois les conditions optimisées, nous avons sollicité d'autres molécules pour la phosphorylation du GO.

Dans notre tentative d'optimisation, nous avons étudié les effets sur la fonctionnalisation :

- Du solvant (tétrahydrofurane, toluène) ;
- De la température à laquelle s'effectue la fonctionnalisation (25°, reflux) ;
- De l'utilisation ou non d'une base (organique ou minérale) ;
- De la durée de la réaction (allant de 24h à 4 jours).

Le tableau 2.1 résume l'ensemble des conditions opératoires utilisées pour l'optimisation.

Tableau 2.1: Conditions opératoires utilisées pour optimiser la phosphorylation du GO

Echantillon	Molécule greffée	Base	Solvant	Temps de réaction	Température de la réaction
PGO _I	POCl ₃	Cs ₂ CO ₃	THF	4 jours	Température ambiante
PGO _{I-01}	POCl ₃	-	THF	48h	Température ambiante
PGO _{I-02}	POCl ₃	K ₂ CO ₃	THF	4 jours	Température ambiante
PGO _{I-03}	POCl ₃	Et ₃ N	THF	4 jours	Température ambiante
PGO _{I-04}	POCl ₃	Et ₃ N	THF	24h	Reflux
PGO _{I-05}	POCl ₃	Et ₃ N	Toluène	24h	Reflux
PGO _{II}	P(S)Cl ₃	-	THF	48h	Température ambiante
PGO _{III}	C ₂ H ₅ P(O)Cl ₂	-	THF	48h	Reflux
PGO _{IV}	PSCl(NMeNH ₂) ₂	-	THF	48h	Température ambiante
PGO _V	C ₂ H ₅ OPCl ₂	-	THF	48h	Température ambiante

2.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

Parmi les différentes conditions utilisées pour fonctionnaliser l'oxyde de graphène, les conditions optimales consistaient à faire réagir le GO avec le POCl₃ en utilisant le THF comme solvant et en menant la réaction à température ambiante. En fonctionnalisant avec l'oxychlorure de phosphore, les groupements hydroxyles présents en surface du GO agissent comme nucléophiles. Des liaisons P-O-C sont ainsi formées. Après hydrolyse de l'intermédiaire apparaissant sur la figure 2.1, les P-Cl résiduels se transforment en P-OH.

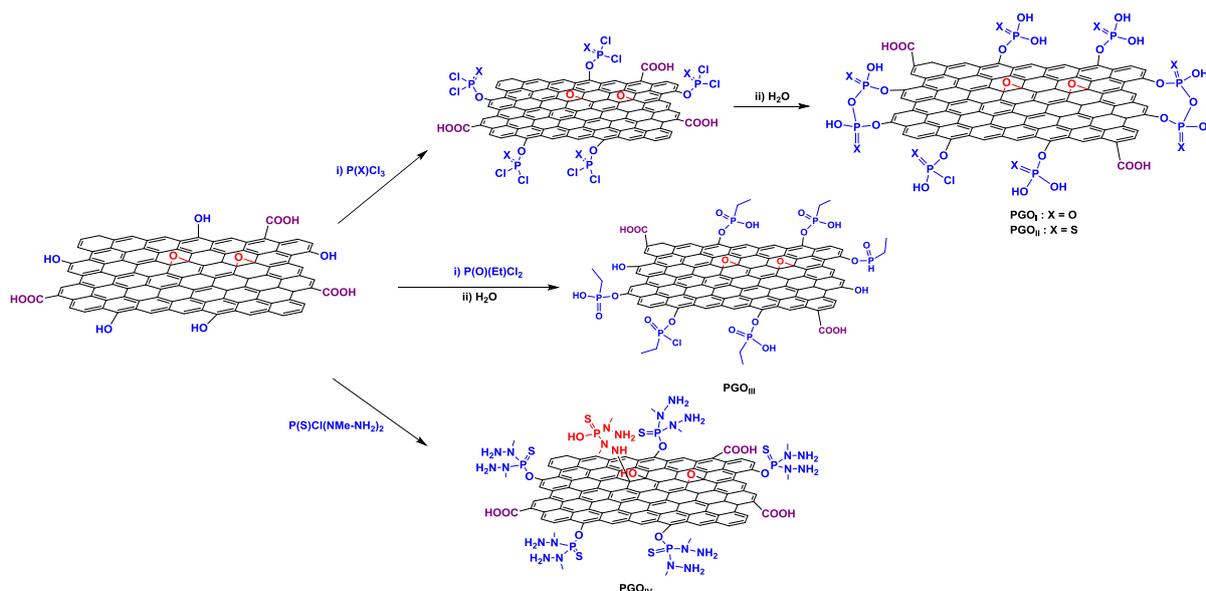


Figure 2.1 : Schéma illustratif de la phosphorylation du GO par $P(O)Cl_3$, $P(S)Cl_3$, $P(O)EtCl_2$ et $P(S)Cl(NMe-NH_2)_2$

La fonctionnalisation a été suivie en un premier temps par spectroscopie infrarouge. Sur le spectre IR du GO, une large bande apparaît dans la région de $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux élongations des liaisons OH. Les bandes à 1732 et 1584 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux élongations des liaisons $C=O$ et des liaisons $C=C$ tandis que les bandes à 1161 , 1039 et 872 cm^{-1} correspondent respectivement à l'élongation des liaisons $C-OH$, à l'élongation des liaisons $C-O$ et à la déformation de l'époxyde.²⁹⁻³² Lors de la fonctionnalisation, de nouvelles bandes apparaissent dans le spectre du PGO_I à 2797 , 1277 , 1108 et 499 cm^{-1} correspondant respectivement aux élongations des liaisons $P-OH$, des liaisons $P=O$, des liaisons $P-O$ et des liaisons $P-Cl$.^{33,34} Les groupements carboxyliques sont à leur tour susceptibles d'être substitués par les Cl pour former la liaison $P-O-CO$. Néanmoins, ce type de liaison est instable en milieux aqueux basique.³⁵ L'absence de ce type de liaisons a été confirmée par l'absence d'une bande à un nombre d'ondes à 1780 cm^{-1} et par la persistance de la bande de la liaison $C=O$ à un nombre d'ondes de 1732 cm^{-1} .

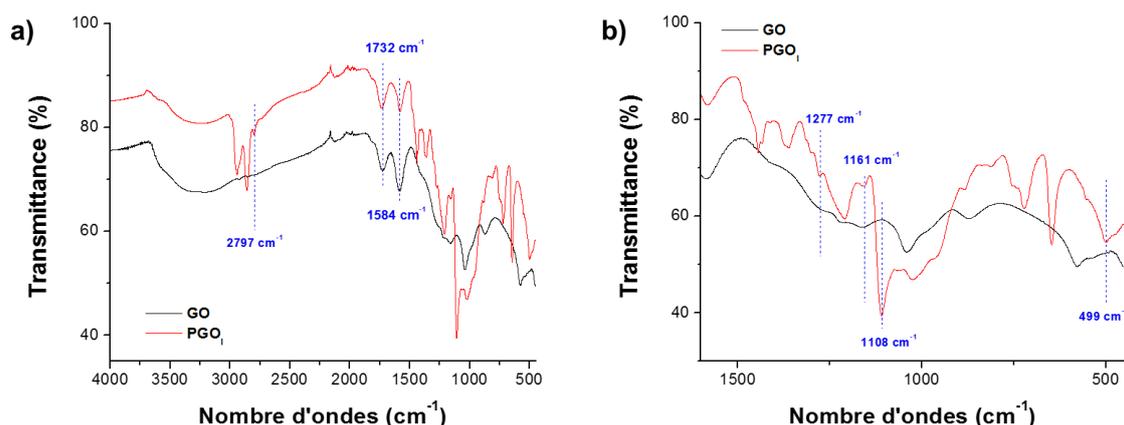


Figure 2.2 : Spectres infrarouge superposés de GO et PGO_I

Nous avons utilisé d'autres molécules phosphorées. Comme il apparaît sur la figure 2.3(a), lorsque le chlorure de thiophosphoryle ($P(S)Cl_3$) est utilisé pour la fonctionnalisation, l'apparition d'une bande à 2323 cm^{-1} révèle la présence des groupes $-P(S)(OH)_2$. Un léger épaulement apparaissant à 2800 cm^{-1} correspond aux élongations des liaisons $P-OH$. En utilisant le $P(S)Cl(NMe-NH_2)_2$ comme greffon, de nouvelles bandes apparaissent sur le spectre. Les bandes à 2963 et 2869 cm^{-1} correspondent aux élongations asymétriques et symétriques des liaisons $C-H$. La bande à 964 cm^{-1} est caractéristique des élongations asymétriques des liaisons $P-O-C$. La bande à 744 cm^{-1} correspond aux élongations de la

liaison P=S et la bande à 689 cm^{-1} est caractéristique des élongations symétriques des liaisons P-N-C.³³ Pour ce qui est des autres composés à savoir $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OPCl}_2$, des bandes apparaissent à 969 cm^{-1} correspondant aux élongations asymétriques des liaisons P-O-C permettent de confirmer la fonctionnalisation par ces deux composés.

La spectroscopie infrarouge nous a permis de confirmer en un premier temps la fonctionnalisation par le POCl_3 et les autres dérivés phosphorés utilisés néanmoins à cause des chevauchements des bandes de ces dérivés avec celles du GO, d'autres techniques doivent être utilisées.

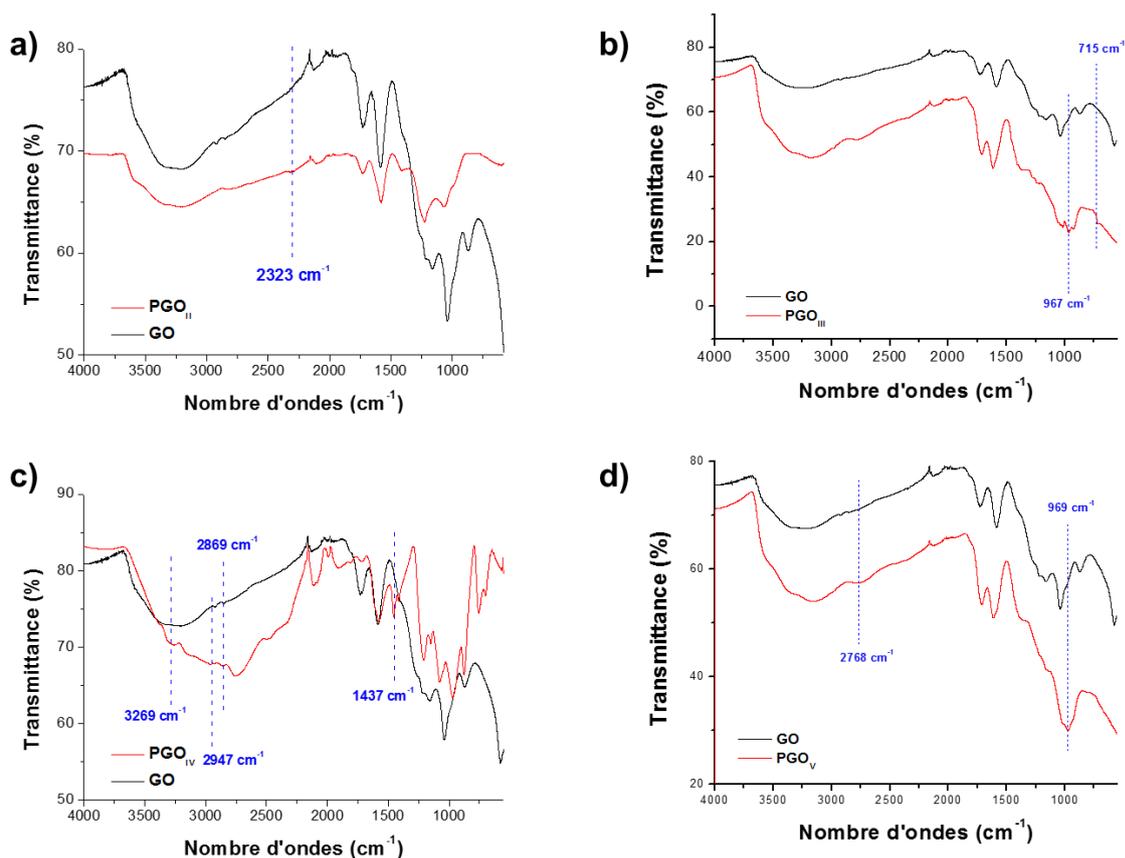


Figure 2.3 : Spectres infrarouge de (a) PGO_{II}, (b) PGO_{III}, (c) PGO_{IV} et (d) PGO_V

2.2.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide (RMN)

La fonctionnalisation du GO par les différentes molécules a été suivie par RMN du phosphore à l'état solide.

Dans le cas de PGO_I, un seul signal est observé sur la figure 2.4(a) à un déplacement chimique de $-1,31\text{ ppm}$. Ce signal unique révèle la présence d'espèces orthophosphate de type $\text{P}(\text{O})(\text{OX})_3$ avec X étant un hydrogène ou un carbone.³⁶ Ce type de liaisons indique que le P est lié à la surface du GO avec une ou deux liaisons P-O-C. Il est important de noter que ce signal diffère de celui du POCl_3 qui est généralement observé à un déplacement chimique de $2,6\text{ ppm}$.

En utilisant le carbonate de potassium pendant le greffage, un nouveau signal apparaît sur le spectre du PGO (figure 2.4(b)). Un épaulement à un déplacement chimique de $-13,4\text{ ppm}$ est observé en plus du signal correspondant à $\text{P}(\text{O})(\text{OX})_3$. Ce signal révèle la présence de liaisons P-O-P résultant d'une condensation des P-Cl avec les P-OH. En effet, la formation des liaisons P-O-P est favorisée dans des conditions basiques et après ajout de l'eau pour hydrolyser les P-Cl, les P-OH formés ont tendance à se condenser avec les P-Cl résiduels.

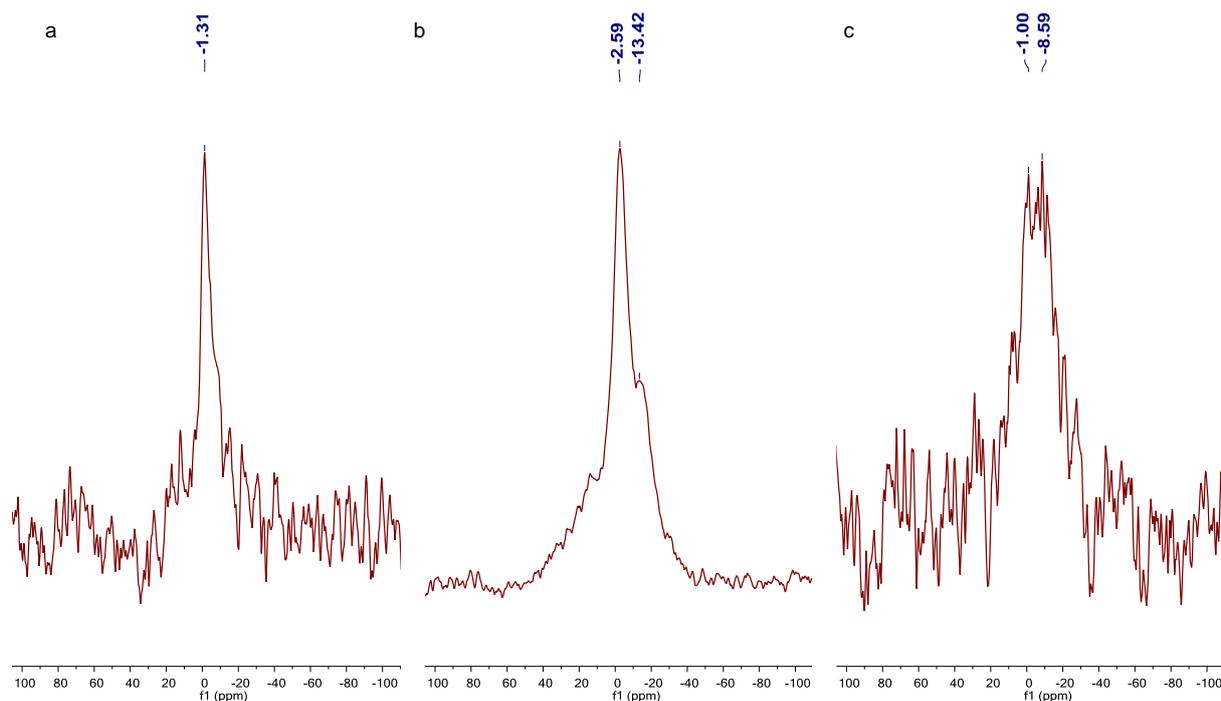


Figure 2.4 : Spectre RMN du phosphore du a) PGO_I b) PGO_{I-02} et c) PGO_{II}

Dans le cas du P(S)Cl₃, deux signaux peuvent être distingués sur le spectre de PGO_{II} représenté sur la figure 2.4(c). Les signaux apparaissant à -1 et -8ppm correspondent respectivement aux liaisons P(S)(OH)₂ et aux liaisons P-O-P. Les signaux sont différents de celui du P(S)Cl₃ dont le signal apparaît à un déplacement chimique de 32ppm.

Le spectre de PGO_{III} est représenté sur la figure 2.5. Dans ce type de greffage, le signal enregistré dans le spectre du phosphore à 34ppm nous permet de confirmer le greffage de P(O)EtCl₂. Par ailleurs, sur le spectre RMN du carbone de PGO_{III}, les pics apparaissant à des déplacements chimiques de 5 et 18 ppm correspondent aux signaux des éthyles liés au phosphore et permettent de confirmer le greffage de cette molécule.

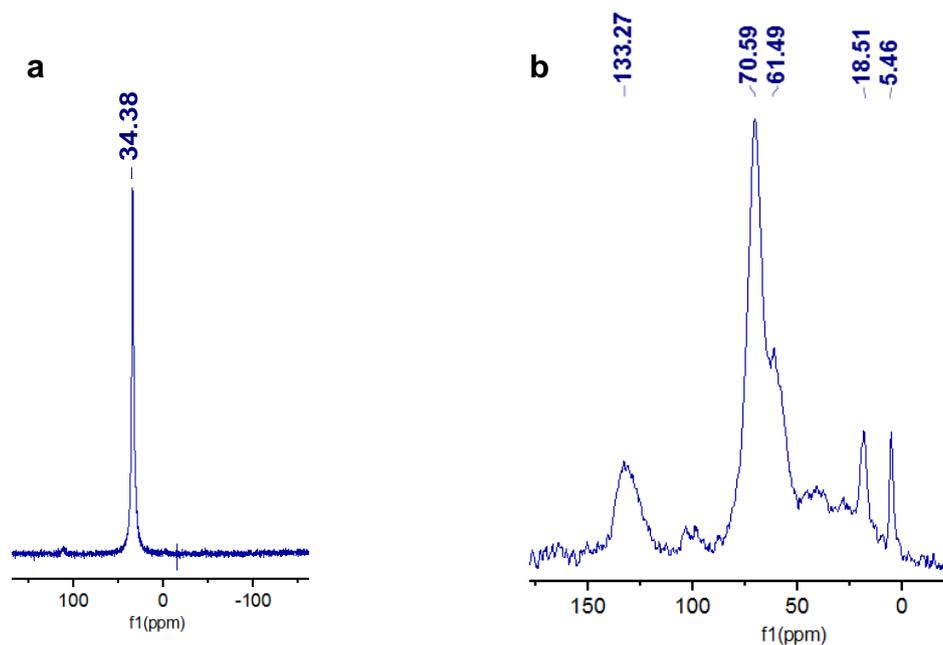


Figure 2.5 : Spectres RMN du (a) phosphore et (b) du carbone de PGO_{III}

Pendant le greffage de $P(S)Cl(NMeNH_2)_2$, celui-ci se greffe par addition nucléophile de la diméthylhydrazine sur les fonctions époxydes présentes dans la structure du GO. Dans ce cas particulier, nous avons utilisé la RMN du carbone en plus de la RMN du phosphore pour se renseigner sur le type de liaisons formées. Dans ce cas, la molécule a deux possibilités pour se brancher sur la surface du GO soit par substitution des OH par les Cl soit par addition nucléophile sur les fonctions époxydes. Le spectre RMN du carbone représenté sur la figure 2.6 montre la disparition du pic à 60ppm caractéristique des fonctions époxydes. Il est connu que l'hydrazine réduit le GO et donne lieu à rGO par ouverture des cycles époxydes. Un nouveau pic apparaît néanmoins sur le spectre de PGO_{IV} à un déplacement chimique de 37ppm correspondant aux liaisons C-N créées pendant le greffage. Par ailleurs l'apparition d'un signal sur le spectre RMN du phosphore du matériau confirme le greffage de cette molécule en surface du GO.

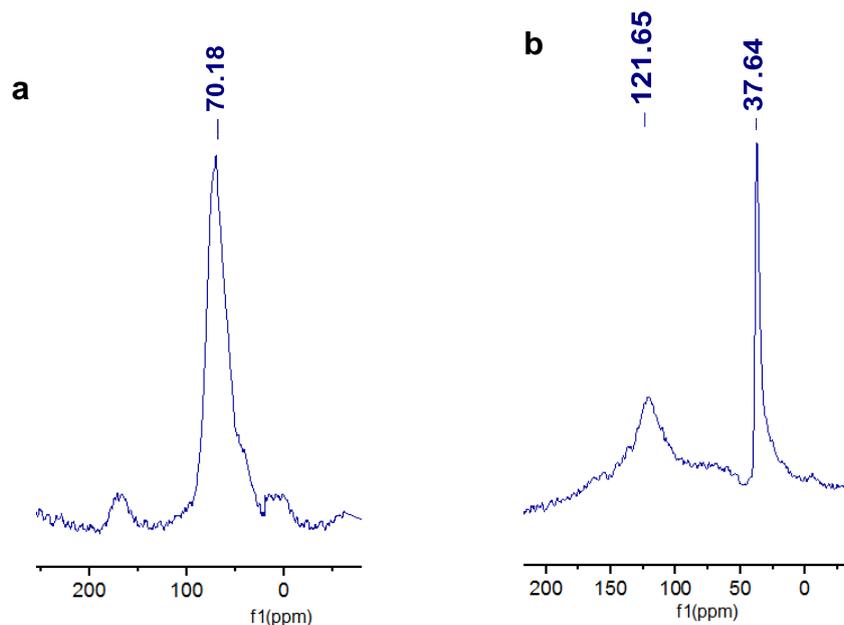
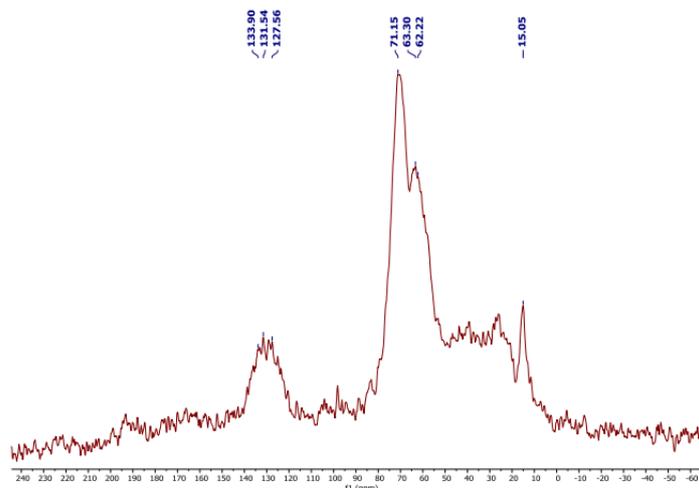
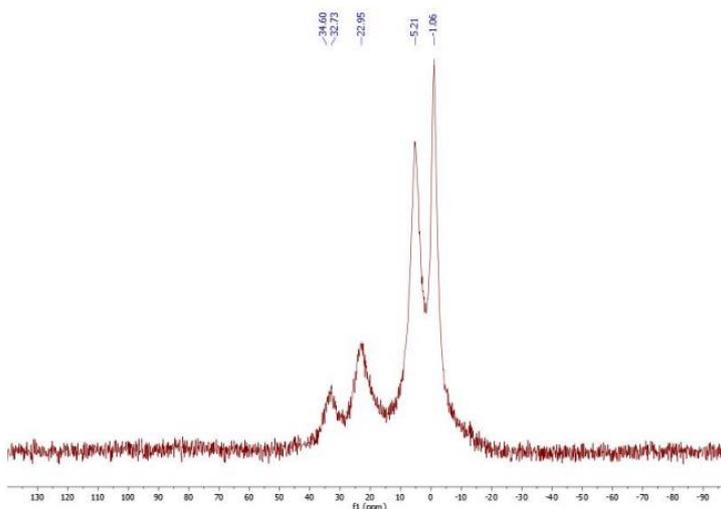


Figure 2.6 : Spectres RMN du (a) phosphore et (b) du carbone de PGO_{IV}

Dans le cas de $C_2H_5OPCl_2$, le degré d'oxydation du phosphore est de +3. Il a été préalablement trouvé qu'en utilisant le phosphite de triéthyle et en présence de bromure de lithium, des groupements phosphonates sont greffés sur la surface du GO. Dans ce cas le doublet non liant du phosphite attaque le carbone sur la structure du GO.³⁷ Dans notre cas, vu que le greffage s'effectue dans des conditions douces et que les halogénures n'ont pas été utilisés, la possibilité du greffage par attaque du doublet non liant du phosphore trivalent a été exclue. Ainsi on s'attend à ce que la molécule se greffe par substitution des Cl. Sur le spectre RMN du carbone (figure 2.7) de PGO_V , on observe deux signaux à des déplacements chimiques de 15 et 30 ppm correspondant aux CH_3 et OCH_2 de $POCH_2-CH_3$.

Figure 2.7 : Spectre RMN du carbone de PGO_v

Différents signaux sont observés sur le spectre RMN du phosphore de PGO_v révélant la présence de différentes espèces phosphorées (figure 2.8). Néanmoins aucun de ces déplacements chimiques ne correspond au type de liaisons auquel on s'attendait apparaissant à un déplacement chimique de 130ppm. En raison de la haute réactivité du phosphore trivalent, une oxydation du phosphore vers un degré d'oxydation pentavalent plus stable a dû se produire.

Figure 2.8 : Spectre RMN du phosphore de PGO_v

2.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour évaluer la stabilité thermique des PGO_{1S} synthétisés. L'oxyde de graphène est caractérisé par une faible stabilité thermique.

En effet le GO est un matériau dont la dégradation thermique se caractérise par trois pertes de masse. La première perte de masse se produit à une température inférieure à 100°C et correspond à la décomposition des molécules d'eau superficielles et intercalées dans sa structure. La deuxième perte, généralement de 30%, se produit autour de 200°C et correspond à la décomposition des groupements oxygénés présents en surface. Quant à la perte de masse finale, elle se produit en général autour de 500°C et est attribuée à l'oxydation du carbone.³⁸

Il a été préalablement trouvé qu'une amélioration notable de la stabilité thermo-oxidative des nanodiamants est obtenue suite à leur phosphorylation. Cette amélioration est caractérisée par une augmentation notable de la température d'oxydation du carbone.

Comme il apparaît sur la figure 2.9, suite à la phosphorylation du GO, nous observons qu'indépendamment de la procédure ou les conditions opératoires utilisées pour synthétiser PGO_I, celui-ci acquiert une stabilité thermique élevée. Concrètement, une impressionnante augmentation de la température à laquelle on a une perte de masse de 50% est observée dans le cas de PGO_I puisque celle-ci passe de 391°C pour le GO à 758°C pour le PGO_I.

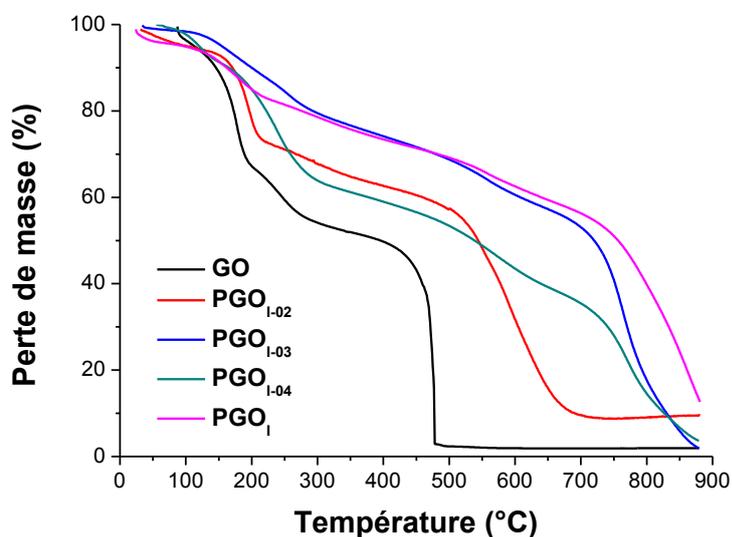
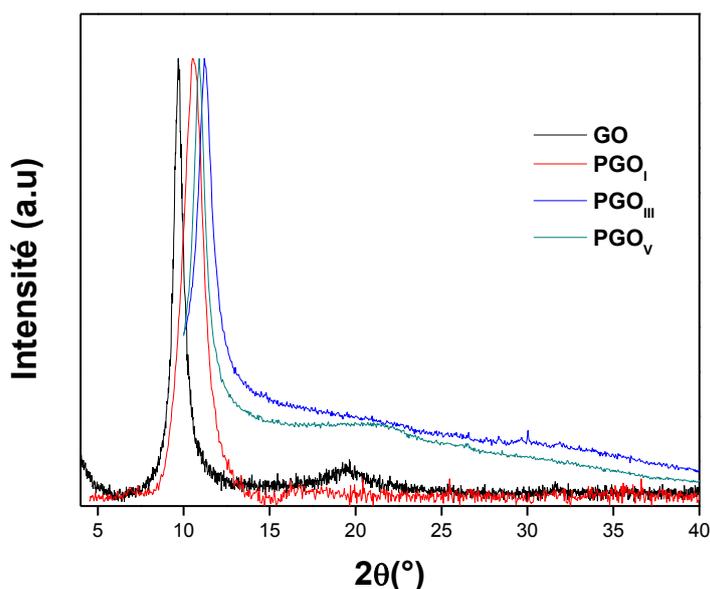


Figure 2.9 : Courbes ATG des différents PGO_I synthétisés

2.2.5. Diffraction des rayons X (DRX)

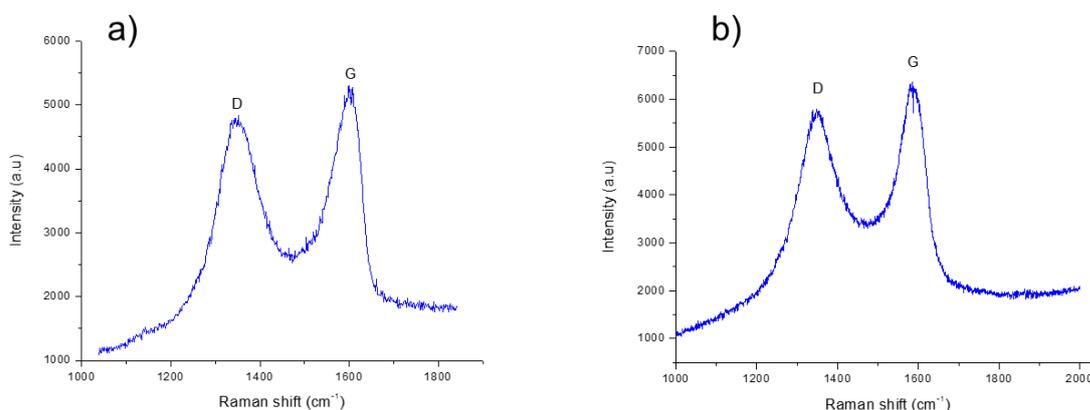
La distance entre les feuillets du graphite est de 0,34nm. Cette distance est calculée en utilisant la loi de Bragg. La distance entre les feuillets augmente suite à l'oxydation du graphite. Cette distance dépend du degré d'oxydation et la quantité de fonctions présentes entre les feuillets. Les diffractogrammes du GO et des PGO sont représentés sur la figure 2.10. Dans le cas du GO, un pic apparaît à une valeur de 2θ de $9,67^\circ$. Cette valeur correspond à une distance de 0,92 nm entre les feuillets du GO. Dans le cas du PGO_I, un décalage du pic caractéristique vers des valeurs 2θ élevées est observé sur la figure 2.10. Ceci se traduit par une diminution de l'espace entre les feuillets à une distance $d = 0,84\text{nm}$. Cette diminution est probablement due à l'agrégation des feuillets pendant la fonctionnalisation du graphène. Une diminution similaire a été observée dans le cas des PGO fonctionnalisés par des molécules autres que le POCl_3 . Dans le cas de PGO_{III} on trouve une distance de 0,79 nm et pour PGO_V, une distance de 0,81 nm est trouvée. En général, la distance entre les feuillets est censée augmenter suite à la fonctionnalisation du GO. Dans notre cas, il est suggéré que de fortes interactions interfaciales se produisent entre les groupes P(O)OH greffés sur différents feuillets et favorisent ainsi un empilement partiel de feuillets à l'état solide lors de l'élimination du solvant.

Figure 2.10 : Diffractogrammes du GO, PGO_I, PGO_{III} et PGO_V

2.2.6. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive, rapide et idéale pour caractériser le graphène. En effet, dans le cas du graphène, cette technique renseigne sur le nombre de couches de graphène, la présence de défauts structuraux ou bien la présence de groupements fonctionnels introduits lors de la modification chimique du graphène.³⁹

Sur le spectre Raman du GO (Figure 2.11(a)), on peut distinguer deux bandes ; la bande D à 1354 cm⁻¹ et la bande G à 1601 cm⁻¹ (ratio I_D/I_G=0,87). Dans le cas de PGO_I, la bande D apparaît à 1348 cm⁻¹ tandis que la bande G apparaît à 1586 cm⁻¹. Ce décalage des bandes observé dans le cas du PGO_I est attribué à la présence de différents groupes fonctionnels sur la structure du GO. Par ailleurs, une légère augmentation du ratio I_D/I_G=0,91 observée dans le cas de PGO_I est attribuée à la création de défauts dans la structure du feuillet suite à l'incorporation du phosphore³⁴ ou bien est une conséquence de la diminution des domaines graphitiques lors de l'exfoliation par ultrasons.⁴⁰

Figure 2.11 : Spectres Raman de (a) GO et (b) PGO_I

2.2.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour analyser la morphologie du PGO_I. Comme on peut le constater sur la figure 2.12, le matériau ainsi préparé se présente sous forme de multicouches

empilées entre elles. La composition du matériau a été déterminée par spectroscopie de rayons X à énergie dispersive (EDS). Sur la figure 2.12, les spectres correspondant aux deux zones analysées indiquent la présence des éléments de C, O, P et Cl.

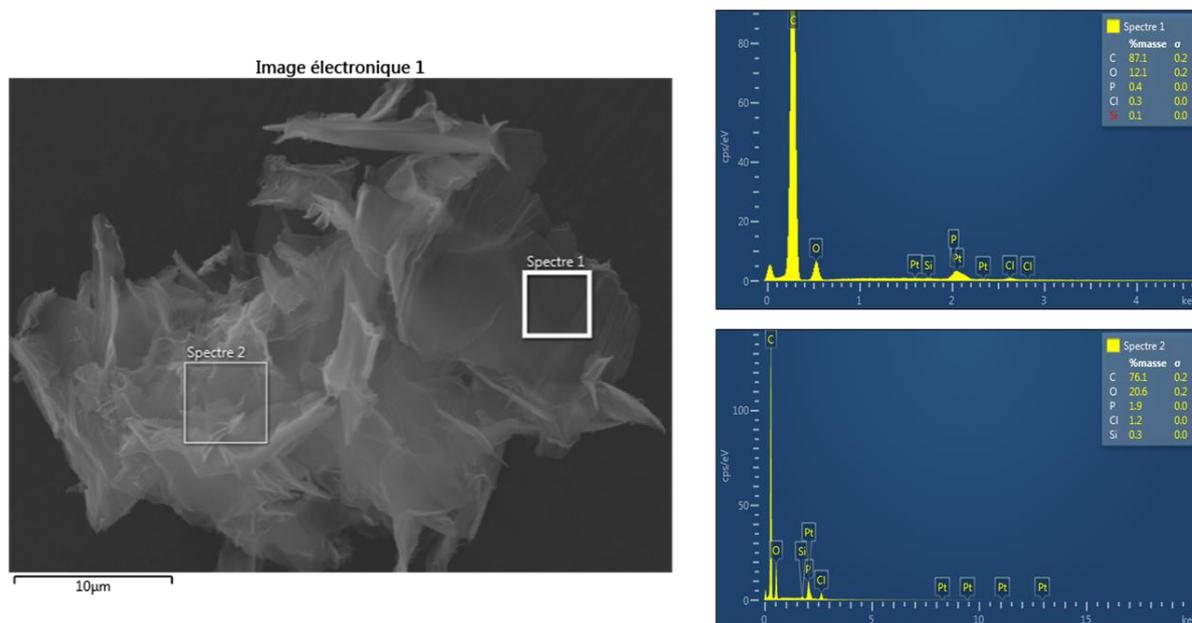


Figure 2.12 : Image MEB du PGO₁ et spectres EDS correspondants

2.2.8. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

Le PGO₁ a été analysé par XPS pour déterminer la nature des liaisons formées suite à la phosphorylation du GO. La déconvolution du pic C1s (2.13) révèle la présence de quatre composantes à 284,5eV, 285,8 et 288eV et 290 eV correspondant respectivement au carbone graphitique, C-OH, C=O et O-C=O.

La déconvolution du pic P2p (figure 2.13) révèle la présence d'une seule composante à 134,2 eV correspondant à des groupements phosphates. Le spectre O1s révèle la présence de plusieurs fonctions oxygénées.

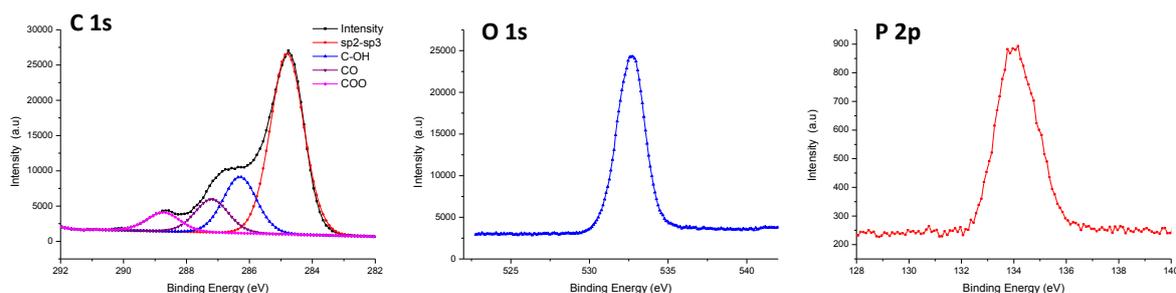


Figure 2.13 : Spectres XPS du PGO₁ avec déconvolution de C1s, O1s et P2p

2.3. PGO comme support de clusters de TiO₂

Après avoir validé les conditions opératoires utilisées pour fonctionnaliser le GO avec une grande variété de molécules phosphorées, nous nous sommes limités à utiliser le PGO₁ comme support de clusters de dioxyde de titane.

2.3.1. Préparation des matériaux GO-TiO₂ et PGO-TiO₂

En un premier temps, nous avons voulu démontrer l'utilité du PGO₁ comme support pour la croissance de nanoparticules de dioxyde de titane. Les groupements fonctionnels présents en surface du GO agissent comme des sites d'ancrages permettant la nucléation et croissance de précurseurs moléculaires d'oxydes métalliques en solution. Nous avons voulu évaluer l'effet de la phosphorylation sur la

nucléation et croissance du TiO_2 . En général, une meilleure stabilisation du TiO_2 est attendue dans le cas des matériaux à base de phosphore en raison de la haute stabilité de ponts P-O-Ti. Nous avons ainsi procédé à préparer des matériaux hybrides à base de TiO_2 supporté sur GO ou PGO_1 par la voie sol-gel en utilisant le $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{OiPr})_2$ comme précurseur de TiO_2 . Par hydrolyse, une fonction hydroxyle est formée et par conséquent favorise la condensation. Par condensation, des ponts oxo sont formés. Les alcoxydes métalliques favorisent l'ancrage des ponts métal-oxo formés sur la surface du GO ou PGO. Par hydrolyse et condensation supplémentaires, le précurseur moléculaire est transformé en amas de dioxyde de titane sur la surface des supports.

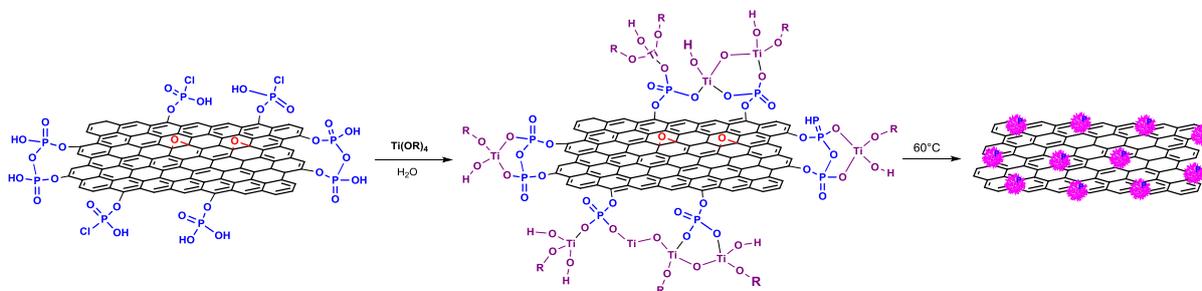


Figure 2.14 : Schéma illustratif des différentes étapes de formation de clusters de TiO_2 sur PGO_1

2.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour analyser la morphologie des matériaux GO-TiO_2 et $\text{PGO}_1\text{-TiO}_2$. Les images MEB représentées sur la figure 2.15 révèlent une morphologie et une texture complètement différentes pour GO-TiO_2 et $\text{PGO}_1\text{-TiO}_2$ comparées à GO et PGO_1 . Ce changement de morphologie et de texture est une conséquence de la formation du dioxyde de titane par voie sol-gel et nous permet de confirmer la formation de nouvelles espèces sur la surface de GO et PGO_1 .

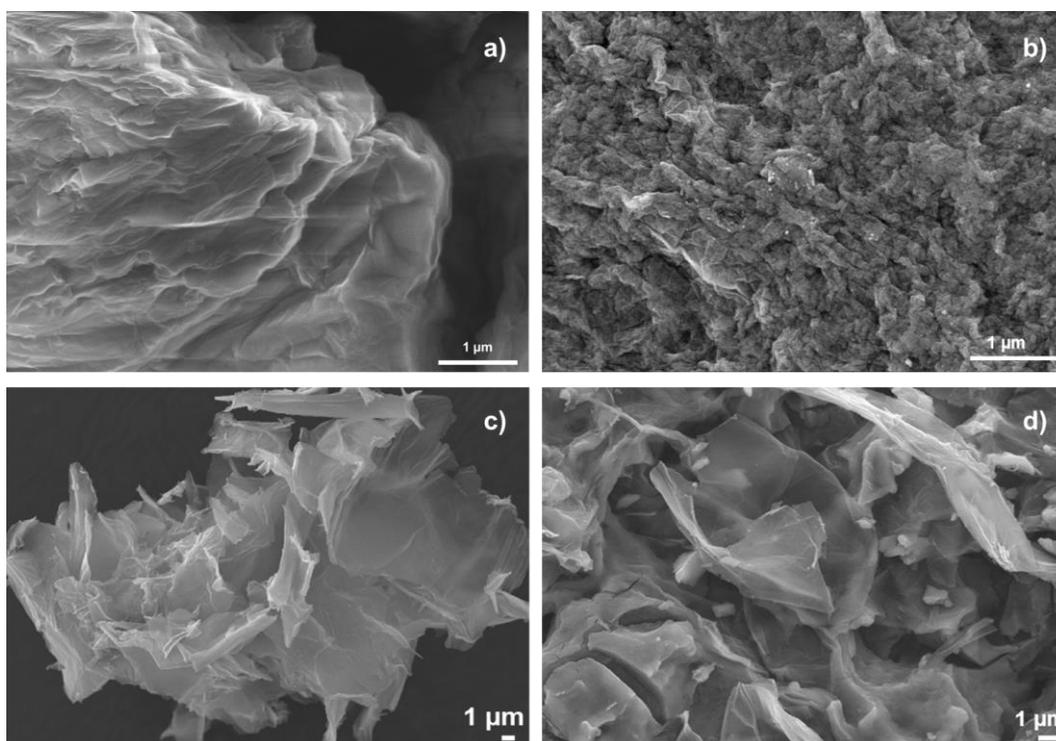


Figure 2.15: Images MEB (a) GO , (b) GO-TiO_2 , (c) PGO_1 et (d) $\text{PGO}_1\text{-TiO}_2$

La composition du matériau a été déterminée par spectroscopie de rayons X à énergie dispersive (EDS). Sur la figure 2.16, les spectres correspondant aux images des matériaux révèlent la présence de Ti, O comme éléments majoritaires et le carbone dans une moindre proportion dans le cas de GO-TiO_2 . La même composition est observée dans le cas du $\text{PGO}_1\text{-TiO}_2$ (figure 2.17) où le Ti et O sont les éléments

qui constituent essentiellement la surface du matériau. Le phosphore est aussi détecté dans le cas de $\text{PGO}_1\text{-TiO}_2$.

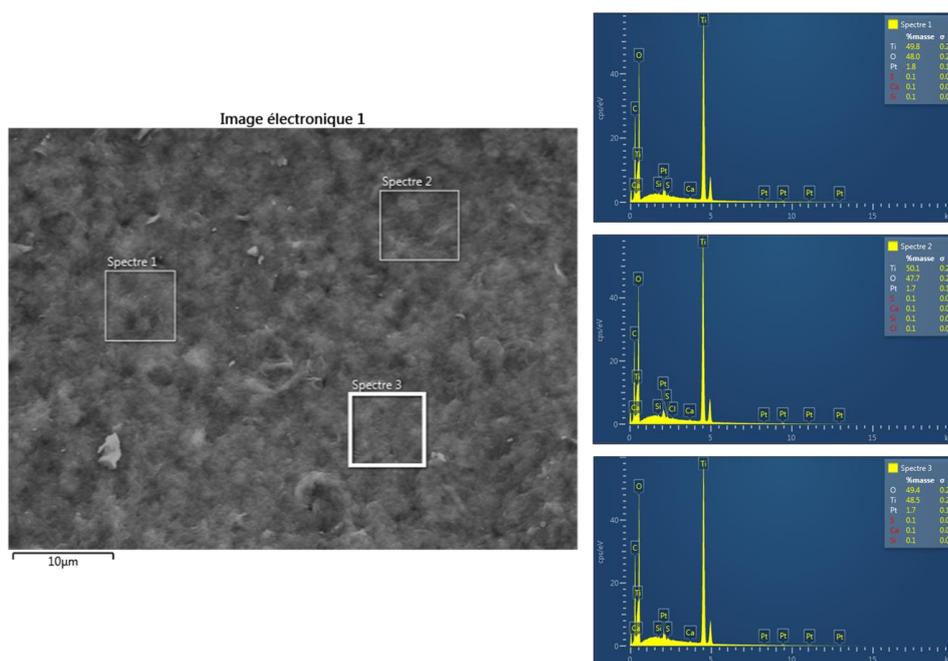


Figure 2.16 : Image MEB du GO-TiO_2 et spectres EDS correspondants

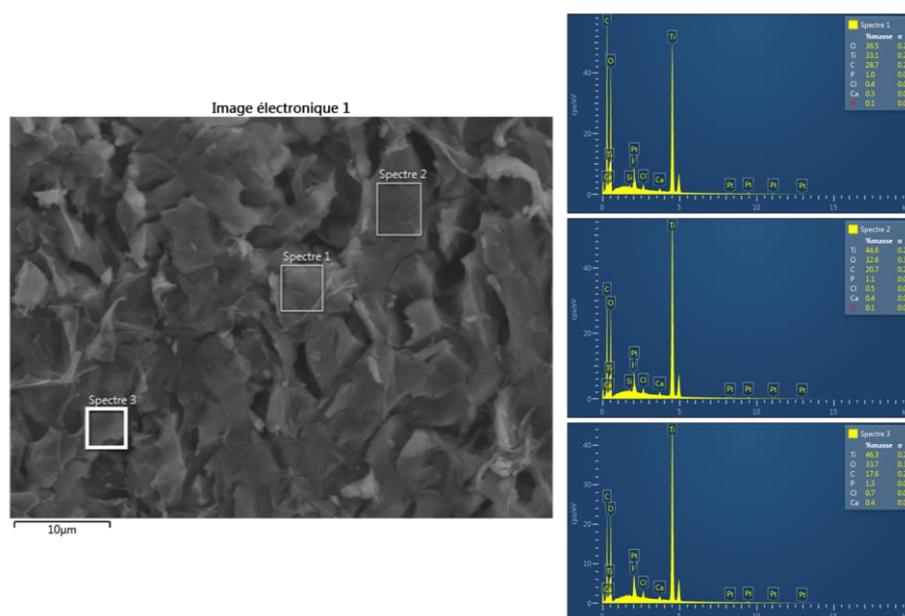


Figure 2.17 : Image MEB du $\text{PGO}_1\text{-TiO}_2$ et spectres EDS correspondants

2.3.3. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

Les matériaux GO-TiO_2 et $\text{PGO}_1\text{-TiO}_2$ ont été analysés par XPS. Dans le cas de GO-TiO_2 , la déconvolution du pic $\text{C}1s$ (Figure 2.18) révèle la présence de quatre composantes à 284,5 eV, 286,5 eV, 287,5 eV et 289 eV correspondant respectivement au carbone graphitique, C-OH, C=O et O-C=O. La déconvolution du pic $\text{O}1s$ révèle deux composantes, une à 529,3 eV caractéristique des liaisons Ti-O de l'anatase et l'autre composante centrée à 533 eV caractéristique des différents groupes fonctionnels du GO. Le signal $\text{Ti}2p$ est déconvolué en deux composantes correspondant à $\text{Ti}2p_{3/2}$ et $\text{Ti}2p_{1/2}$. Le pic de $\text{Ti}2p_{3/2}$ est observé à une énergie de liaison à 459,2 eV alors que celui de $\text{Ti}2p_{1/2}$ est observé à une énergie de liaison à 465 eV. Ces énergies de liaison sont caractéristiques de la phase anatase de TiO_2 .⁴¹

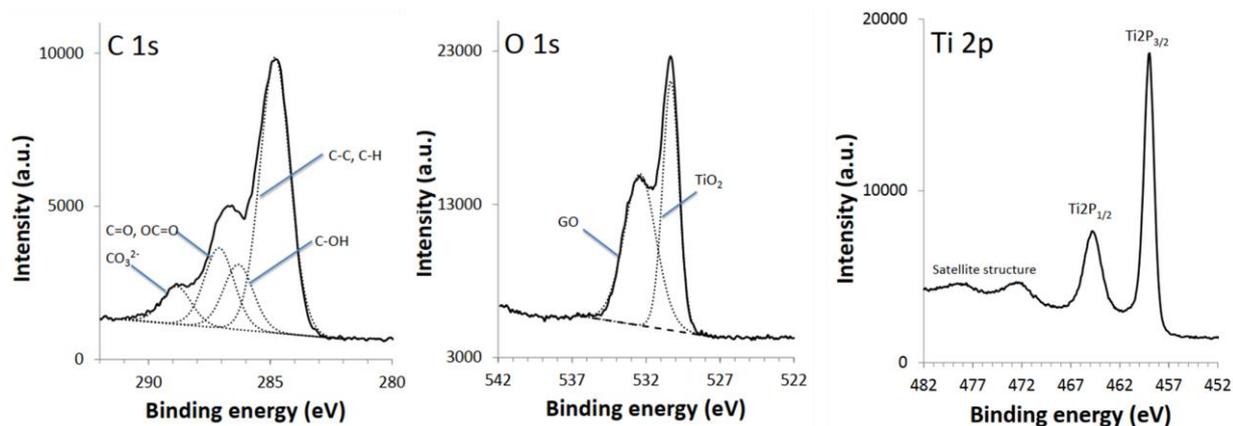


Figure 2.18 : Spectres XPS haute résolution de GO-TiO₂ avec déconvolution de C1s, O1s et Ti2p

Dans le cas de PGO-TiO₂, la déconvolution du pic C1s (Figure 2.19) révèle la présence de quatre composantes à 284,5eV, 286,5 et 287,5eV et 289 eV correspondant respectivement au carbone graphitique, C-OH, C=O et O-C=O. La déconvolution du pic O1s révèle deux composantes, une à 529,7 eV caractéristique des liaisons Ti-O-P⁴² et l'autre composante centrée à 533 eV caractéristiques des différents groupes fonctionnels du GO.

La déconvolution du pic P2p (figure 2.19) révèle la présence d'une seule composante à 134,2 eV correspondant à des groupements phosphates. Le signal Ti2p est déconvolué en deux composantes correspondant à Ti2p_{3/2} et Ti2p_{1/2}. Le pic de Ti2p_{3/2} est observé à une énergie de liaison à 459,2 eV alors que celui de Ti2p_{1/2} est observé à une énergie de liaison à 465 eV. Ces énergies de liaison sont caractéristiques de la phase anatase de TiO₂.⁴¹

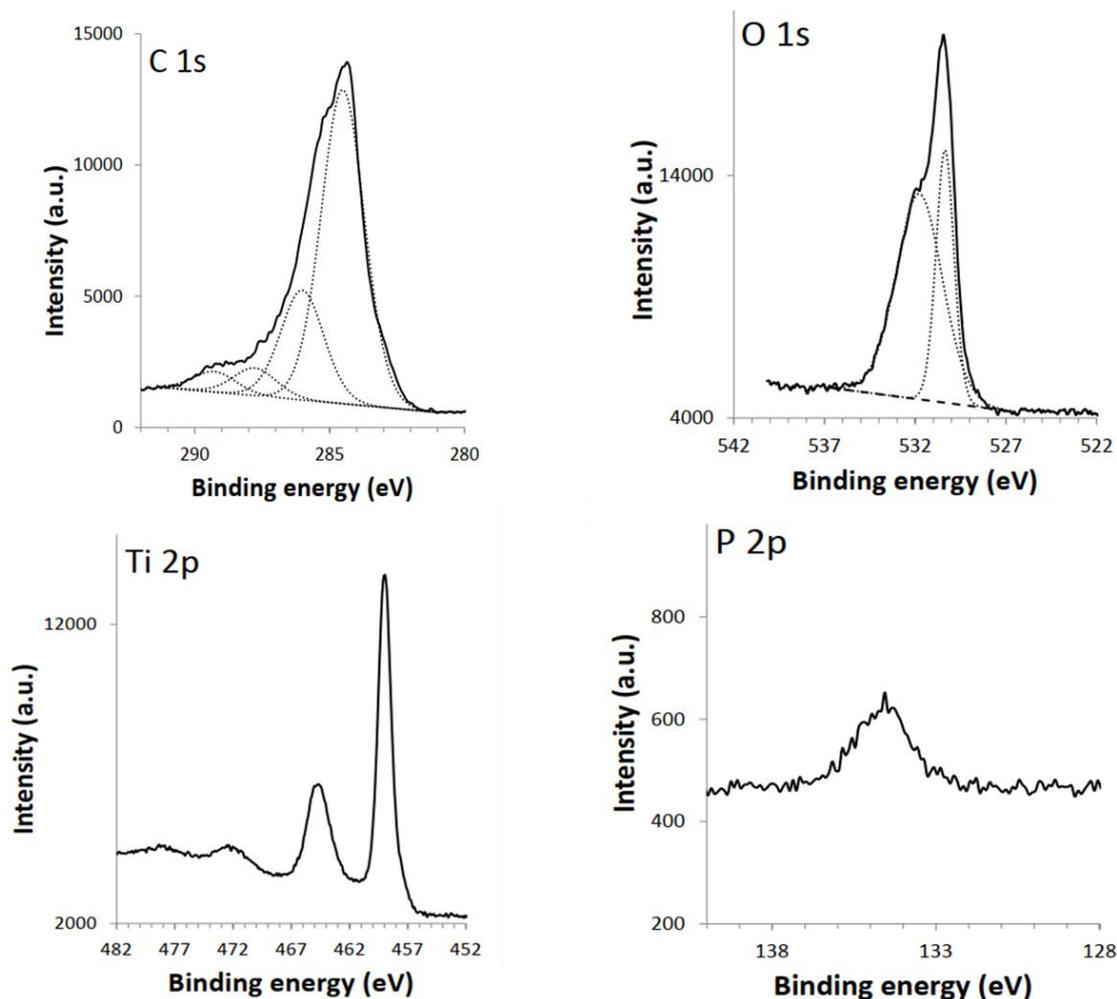
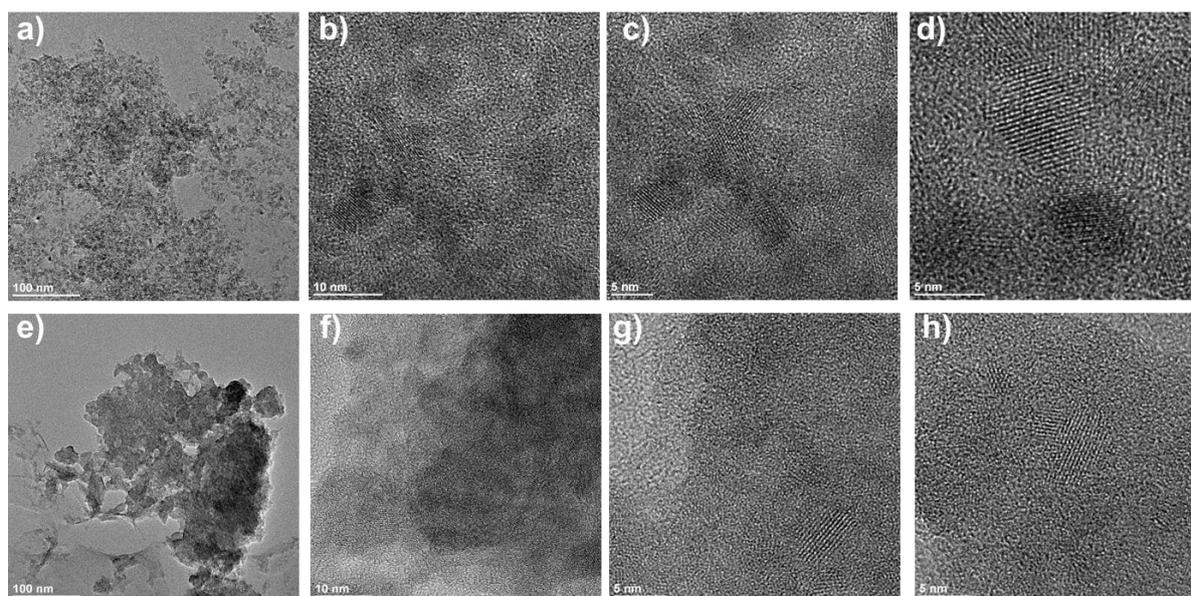


Figure 2.19 : Spectres XPS haute résolution de PGO₁-TiO₂ avec déconvolution de C1s, O1s, Ti2p et P2p

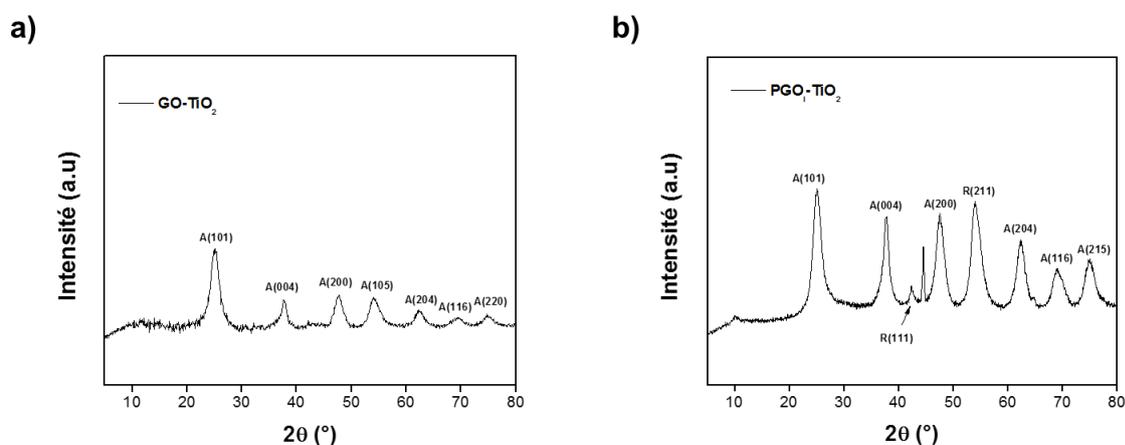
2.3.4. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les images MET (figure 2.20) montrent la formation de petites particules sphériques dans le cas du GO-TiO₂. Les images obtenues à des grossissements élevés révèlent la présence de particules cristallines malgré que le greffage et la croissance de l'oxyde métallique se soient faits dans des conditions douces. Des nanoparticules cristallines d'une taille moyenne de 5 nm peuvent être distinguées sur la surface du GO. Dans le cas du PGO₁-TiO₂, des nanoparticules cristallines sont observées mais dans une moindre proportion.

Figure 2.20 : Images MET de (a-d) GO-TiO₂ et de (e-h) PGO₁-TiO₂

2.3.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier les phases cristallines de TiO₂. Dans le cas de GO-TiO₂ (figure 2.21(a)), plusieurs pics apparaissent sur le diffractogramme du matériau et sont attribués aux plans (101), (004), (200), (105), (204), (116) et (215) de la phase anatase. Dans le cas du PGO₁-TiO₂ (figure 2.21 (b)) en plus de quelques pics caractéristiques de la phase anatase, on trouve deux pics à des valeurs $2\theta = 42,4$ et $54,1^\circ$ correspondant aux plans (111) et (211) de la phase rutile.

Figure 2.21 : Diffractogrammes de (a) GO-TiO₂ et (b) PGO₁-TiO₂

2.3.6. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour confirmer davantage la formation des phases cristallines pendant la croissance du TiO₂ sur la surface du GO et du PGO₁. Comme on peut le constater sur les spectres Raman représentés sur la figure 2.22, une série de bandes à 155, 198, 395, 510 et 631 cm⁻¹ correspondant aux modes de E_g, E_g, B_{1g}, A_{1g} et E_g de la phase anatase sont distinguées dans le spectre Raman de GO-TiO₂.

De plus d'autres bandes sont distinguées sur le spectre Raman à 1352 et 1594 cm⁻¹ correspondant respectivement à la bande D et G du GO. Le ratio I_D/I_G trouvé est de 1,01.

Dans le cas du PGO, une série de bande à 153, 204, 252, 423 et 612 cm⁻¹ correspondant respectivement aux modes E_g de l'anatase, E_g de l'anatase, B_{1g} du rutile, E_g du rutile et A_{1g} du rutile confirmant ainsi les informations obtenues par DRX. Les autres bandes situées à 1353 et 1591 cm⁻¹ correspondent

respectivement à la bande D et G du GO. Le ratio I_D/I_G trouvé est de 1,14. Il est connu que le mode E_g de la phase anatase est généralement observé à 147 cm^{-1} et que la position de cette bande dans le spectre est influencée par la taille des nanoparticules. Il a été préalablement démontré que plus cette bande se déplace vers des déplacements Raman élevés plus la taille des nanoparticules est réduite. Ce déplacement n'est observé que dans le cas de nanoparticules de TiO_2 ayant une taille inférieure à 15 nm . Dans notre cas, la bande correspondant au mode E_g est déplacée vers des valeurs plus élevées. Les nanoparticules ainsi formées ont une taille réduite. Cette observation est en parfait accord avec les images MET à haute résolution représentés sur la figure 2.20.

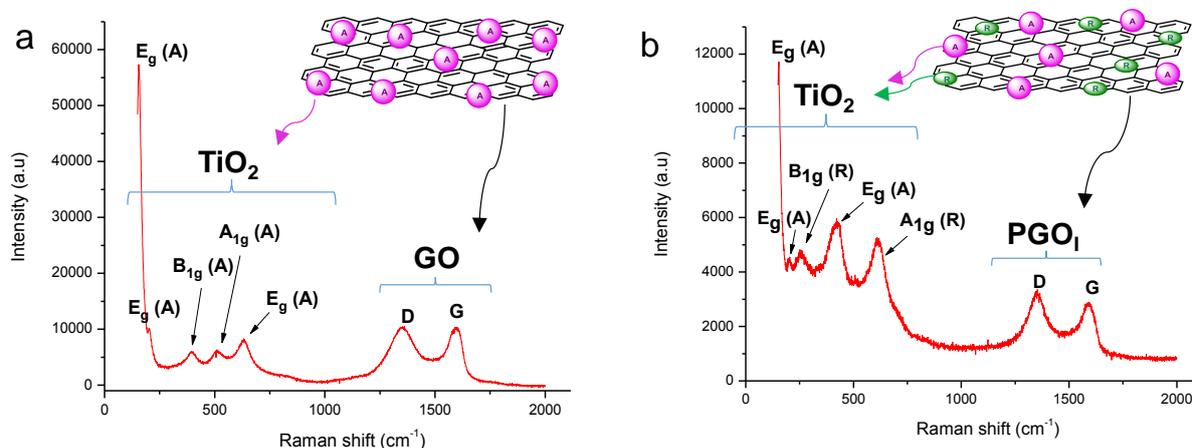
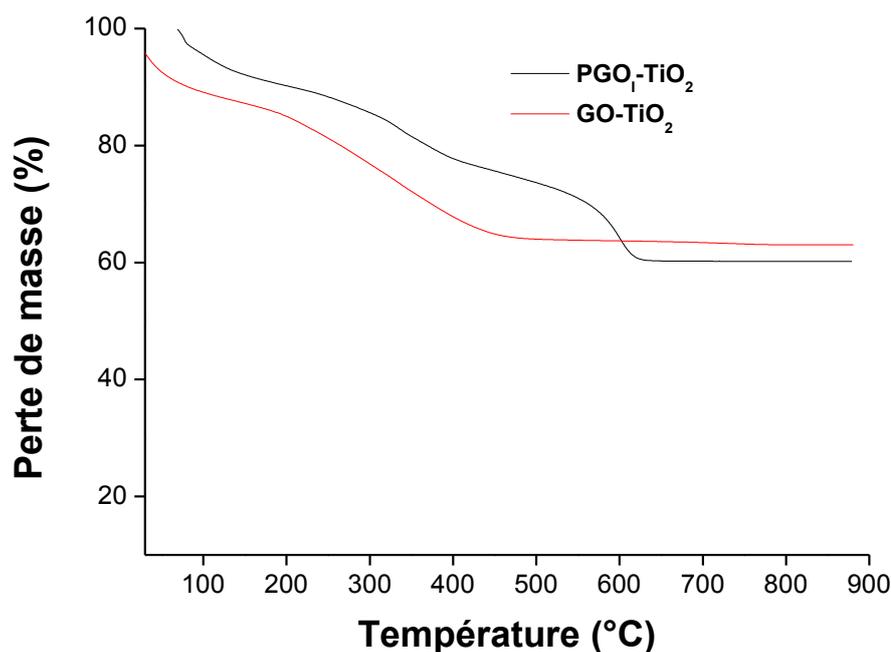


Figure 2.22 : Spectres Raman de (a) GO-TiO_2 et (b) $\text{PGO}_1\text{-TiO}_2$

2.3.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique des composites a été évaluée par ATG. En examinant les profils de dégradation des deux matériaux représentés sur la figure 2.23, on s'aperçoit que dans les deux cas, nous avons une perte de masse de l'ordre de 60% et qu'à 900°C , un résidu persiste. Ce résidu trouvé à 900°C correspond à la phase minérale ou plutôt au dioxyde de titane formé. Le profil de dégradation dans le cas de $\text{PGO}_1\text{-TiO}_2$ est remarquablement décalé vers des températures plus élevées par rapport à celui du GO-TiO_2 . Dans le cas de GO-TiO_2 , la température à laquelle 30% de la masse initiale est oxydée est de 374°C alors que celle de $\text{PGO}_1\text{-TiO}_2$ est de 564°C . Cette augmentation de la température renseigne sur la haute stabilité thermique induite par la présence du phosphore dans la surface du GO. Elle est attribuée à la haute stabilité des ponts P-O-Ti établis entre le PGO_1 et le TiO_2 formé.

Figure 2.23 : Courbes ATG de GO-TiO₂ et PGO₁-TiO₂

2.4. PGO comme support de nanoparticules d'or

Les nanoparticules supportées sur le GO sont largement utilisées en catalyse. Les groupements fonctionnels présents en sa surface servent comme sites d'ancrage et ainsi une variété de nanoparticules peuvent être supportées.⁴³ Pour qu'un matériau soit utilisé en catalyse comme support de métaux, il faut qu'il soit doté d'une haute stabilité thermique. Comme nous avons montré que la phosphorylation du GO améliore sa stabilité thermo-oxydative, nous nous sommes proposés de l'utiliser comme support de nanoparticules d'or. Ces nanoparticules ont été choisies car elles sont dotées d'une propriété intrinsèque à savoir la résonance plasmonique de surface. En effet, l'interaction des nanoparticules avec la lumière est caractérisée par une bande d'absorption dans le domaine UV-visible appelée bande plasmonique.

En un premier temps, le complexe chloraurique a été solubilisé dans une dispersion de PGO dans l'eau. Pour former des nanoparticules d'Or, nous avons utilisé le NaBH₄ comme réducteur.

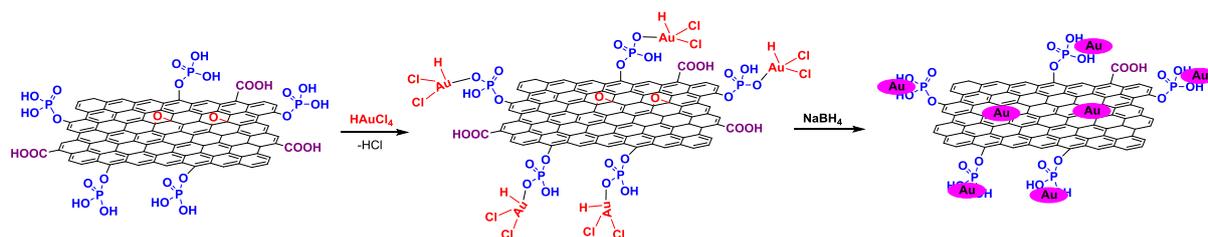


Figure 2.24 : Schéma illustratif de l'adsorption du complexe chloraurique sur le PGO et la formation de nanoparticules d'or par réduction

2.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible

L'interaction entre le GO ou PGO₁ avec HAuCl₄ a été suivie par spectroscopie UV-Vis et par microscopie électronique en transmission pour évaluer leur capacité à stabiliser les nanoparticules d'or.⁴⁴ Comme on peut le constater sur la figure 2.25, après ajout de PGO₁ à la solution aqueuse de HAuCl₄, la bande s'est décalée de 11 nm vers le rouge, suggérant que de fortes interactions se sont établies entre le PGO₁ et HAuCl₄.⁴⁵ Ce décalage vers le rouge, n'a pas été observé lors de l'ajout du GO à la solution aqueuse de HAuCl₄. Ceci nous permet de confirmer que les groupements phosphates présent à la surface du PGO interagissent avec les ions AuCl₄⁻.

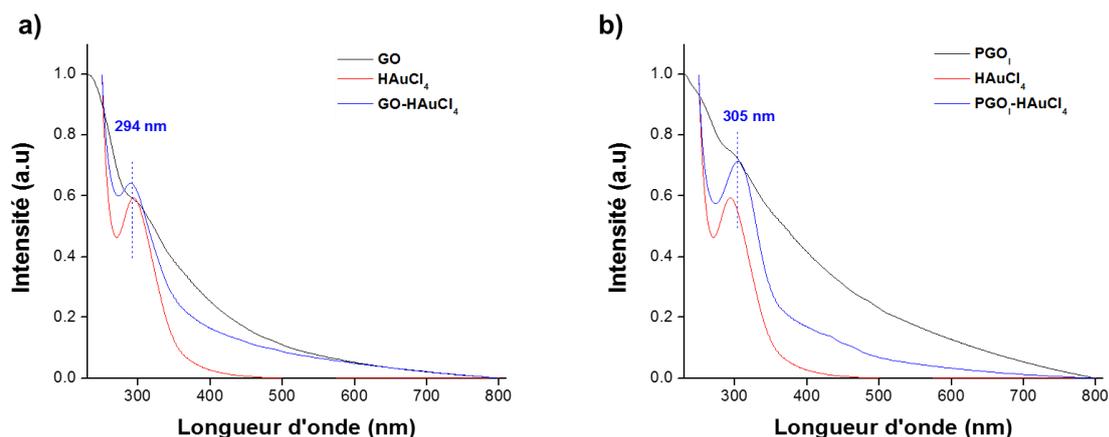


Figure 2.25 : Spectres UV-Vis de (a) GO, HAuCl₄,GO-HAuCl₄ et (b) PGO₁, HAuCl₄, PGO₁-HAuCl₄

Après ajout du NaBH₄, la couleur de la solution vire du jaune au rose (figure 2.26) et le pic correspondant à l'absorption des ions AuCl₄⁻ est remplacé par une autre bande autour de 515-530 nm (figure 2.27). L'apparition de la bande de résonance plasmonique de surface renseigne sur la formation des nanoparticules d'or.⁴⁶



Figure 2.26 : PGO₁-HAuCl₄, PGO₁-Au, PGO₁-Au (3 mois)

Les dispersions de GO ou PGO₁ ont été conservées pendant 3 mois. Sur la figure 2.27, apparait le spectre UV-VIS de Au-GO et Au-PGO₁. Comme on peut le constater, la bande est observée dans les deux cas indiquant une agglomération des nanoparticules. Néanmoins, la bande observée dans le cas de Au-PGO₁ est plus étroite que celle de Au-GO.

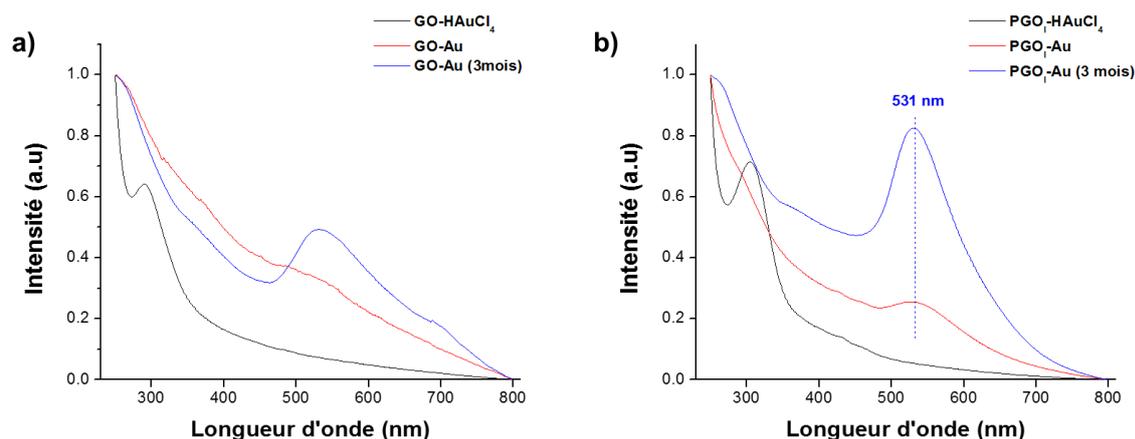


Figure 2.27 : Spectres UV-Vis de (a) GO-HAuCl₄, GO-Au, GO-Au (3mois) et (b) PGO₁-HAuCl₄, PGO₁-Au, PGO₁-Au (3mois)

2.4.2. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR)

La microscopie électronique en transmission à haute résolution a été utilisée pour visualiser la dispersion des nanoparticules sur la surface des deux supports après 8 mois de stockage. D'après la figure 2.28, une agglomération est observée dans les deux cas. Néanmoins, dans le cas de Au-PGO₁ de petites nanoparticules non agglomérées ont mis en évidence que le PGO₁ stabilise davantage les nanoparticules.

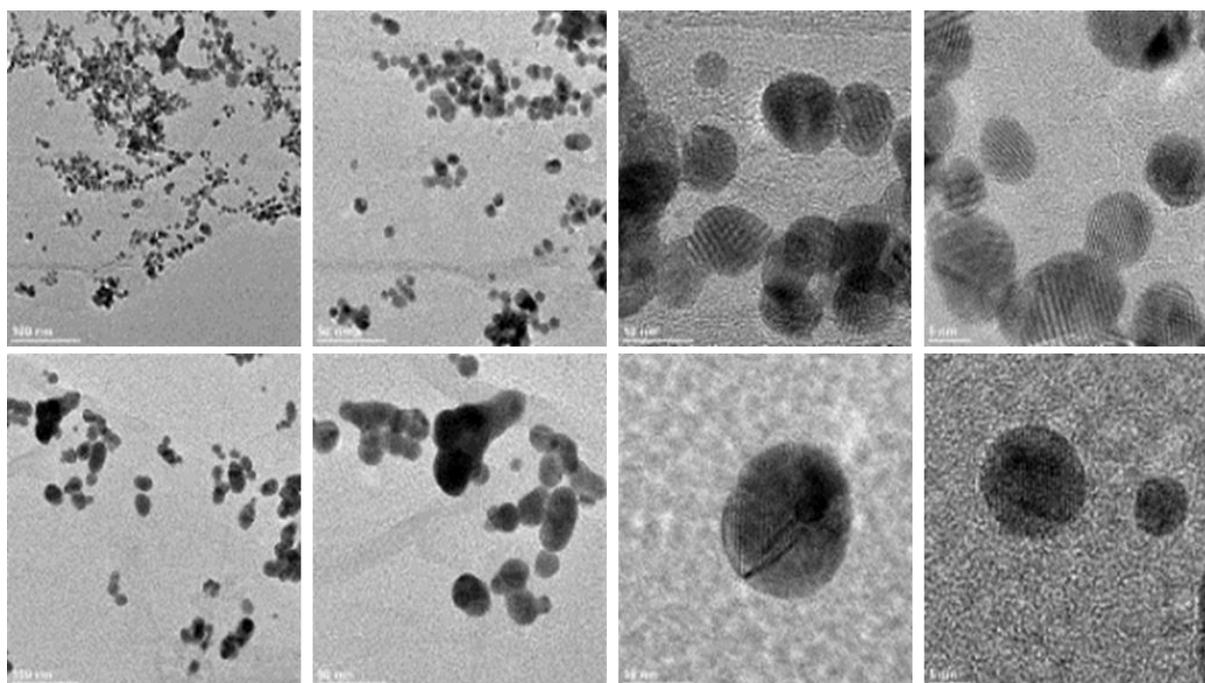


Figure 2.28 : Images MET-HR de GO-Au (en haut) et de PGO₁-Au (en bas) après 8 mois de conservation

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons procédé à modifier l'oxyde de graphène par différents dérivés phosphorés. Nous avons montré qu'incorporer le phosphore dans la structure du GO lui confère une excellente stabilité thermique et chimique contournant les limitations du GO notamment son instabilité thermique. La présence des groupements phosphates dans la structure du PGO_I a été explorée pour faire croître le dioxyde de titane sur la surface du matériau par voie sol-gel dans des conditions douces. Nous avons constaté qu'en fonction des groupements fonctionnels présents en surface, la cristallisation du dioxyde de titane est différente. En présence du GO, des nanoparticules d'anatase d'une taille moyenne de 5nm sont formées. En utilisant le PGO_I, on observe la coexistence des deux phases anatase et rutile. De plus, bien que la même quantité de dioxyde de titane ait cru en surface des deux supports, le composite PGO_I-TiO₂ est doté d'une meilleure stabilité thermique que son analogue non phosphorylé et ceci est probablement dû au meilleur ancrage obtenu dans le cas du PGO_I par établissement de liaisons P-O-Ti. Une nette amélioration a été observée quant à la stabilité des nanoparticules d'or formées par réduction chimique en surface du PGO_I et ce grâce à la capacité du PGO_I à coordiner les métaux et à sa haute stabilité thermique. Les résultats obtenus illustrent la versatilité offerte par la phosphorylation du GO pour la conception de nouveaux matériaux à base de graphène stables et multifonctionnels.

Les résultats décrits dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication sous forme d'article publiée dans le journal **Materials Chemistry Frontiers (IF : 6.78)**.⁴⁷

2.6. Partie expérimentale

2.6.1. Synthèse du GO phosphorylé (PGO₁)

Dans un ballon de 100 mL, 50 mg de GO sont dispersés dans 100 mL de solvant (THF, Toluène, CH₂Cl₂). Le mélange est soumis à une sonication de 60 min. Après sonication, on ajoute à la dispersion la base (Cs₂CO₃, K₂CO₃, Et₃N). La dispersion est maintenue sous agitation jusqu'à homogénéisation. Finalement, un volume déterminé de POCl₃ est ajouté à la dispersion. Le mélange est porté à reflux du solvant ou est maintenu à température ambiante (en fonction du PGO préparé) sous agitation pendant une durée de (24h-4 jours). Après agitation, un certain volume d'eau MilliQ est ajouté à la dispersion afin d'hydrolyser les Cl résiduels et le mélange est gardé sous agitation avant d'être filtré. Le produit filtré est lavé puis séché à température ambiante.

2.6.2. Synthèse de GO-TiO₂ et PGO₁-TiO₂

20 mg d'oxyde de graphène ont été dispersés dans 30 ml de toluène et soumis à une sonication pendant 70 min. 0,2 ml de Ti(acac)₂(OiPr)₂ a ensuite été ajouté à la dispersion du GO dans le toluène et le mélange a été maintenu sous agitation pendant 60 minutes, avant l'ajout de 9 ml d'eau désionisée. La suspension est laissée réagir à 40°C pendant 120 minutes. Après 2h d'agitation, 9ml d'eau désionisée sont ajoutés à la suspension. Cette dernière est laissée réagir à nouveau à 60°C pendant 44 h. A la fin de la réaction, le produit est filtré, lavé au toluène et séché à température ambiante. Un deuxième lavage du produit séché pour extraire le précurseur de Ti n'ayant pas réagi est effectué avec un extracteur Soxhlet pendant 12 h dans un mélange éther/CH₂Cl₂. Le solide GO-TiO₂ est finalement récupéré et est laissé sécher à température ambiante. Pour synthétiser PGO₁-TiO₂, les mêmes étapes ont été suivies en utilisant le PGO₁ au lieu de GO.

2.6.3. Synthèse de GO-Au ou PGO₁-Au

1 mL de HAuCl₄ (6mM) est ajouté à 4 mL d'une suspension de GO (0,5mg/ml). Après agitation, 0,60 ml d'une solution aqueuse de NaBH₄ (0,53 M) est ajouté à la suspension contenant le GO et le complexe d'or pour former des nanoparticules d'or stabilisées à la surface du GO. Pour synthétiser PGO₁-Au, les mêmes étapes ont été suivies en utilisant le PGO₁ au lieu de GO.

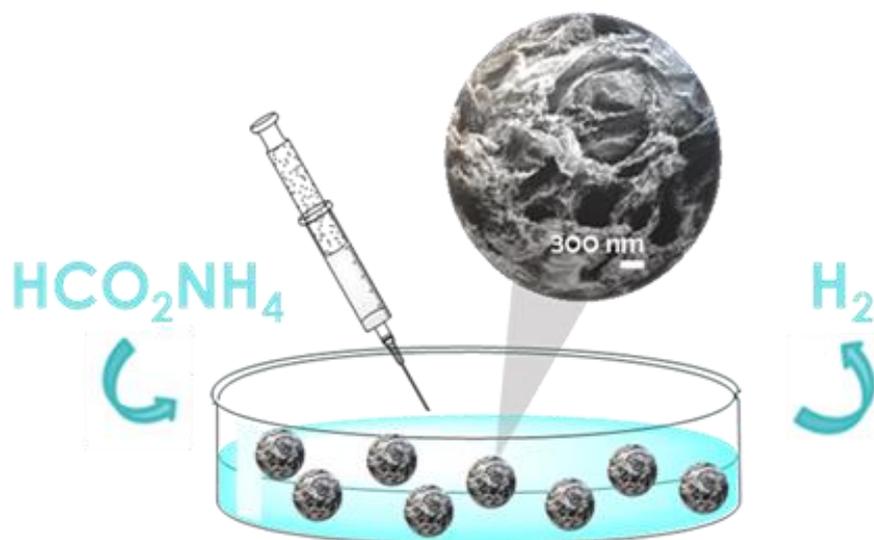
2.7. Références

- (1) Ferreira, A. D. B. L.; Nóvoa, P. R. O.; Marques, A. T. *Composite Structures* **2016**, *151*, 3.
- (2) Gupta, T. In *Carbon: The Black, the Gray and the Transparent*; Springer International Publishing: Cham, 2018, p 47.
- (3) Menéndez-Díaz, J. A.; Martín-Gullón, I. In *Interface Science and Technology*; Bandosz, T. J., Ed.; Elsevier: 2006; Vol. 7, p 1.
- (4) Angione, M. D.; Pilolli, R.; Cotrone, S.; Magliulo, M.; Mallardi, A.; Palazzo, G.; Sabbatini, L.; Fine, D.; Dodabalapur, A.; Cioffi, N.; Torsi, L. *Materials Today* **2011**, *14*, 424.
- (5) Jariwala, D.; Sangwan, V. K.; Lauhon, L. J.; Marks, T. J.; Hersam, M. C. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 2824.
- (6) In *Carbon Materials for Catalysis* 2008, p 131.
- (7) In *Carbon Materials for Catalysis* 2008, p 157.
- (8) In *Carbon Materials for Catalysis* 2008, p 177.
- (9) Lam, E.; Luong, J. H. T. *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 3393.
- (10) Wu, M.; Liao, J.; Yu, L.; Lv, R.; Li, P.; Sun, W.; Tan, R.; Duan, X.; Zhang, L.; Li, F.; Kim, J.; Shin, K. H.; Seok Park, H.; Zhang, W.; Guo, Z.; Wang, H.; Tang, Y.; Gorgolis, G.; Galiotis, C.; Ma, J. *Chemistry – An Asian Journal* **2020**, *15*, 995.
- (11) Liu, J.; Tang, J.; Gooding, J. J. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 12435.
- (12) Chen, D.; Feng, H.; Li, J. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 6027.
- (13) Compton, O. C.; Nguyen, S. T. *Small* **2010**, *6*, 711.
- (14) Wang, X.; Sun, G.; Routh, P.; Kim, D.-H.; Huang, W.; Chen, P. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 7067.
- (15) Ortiz-Medina, J.; Wang, Z.; Cruz-Silva, R.; Morelos-Gomez, A.; Wang, F.; Yao, X.; Terrones, M.; Endo, M. *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1805717.
- (16) In *Carbon Materials for Catalysis* 2008, p 45.
- (17) Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A. B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K. C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K. S. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 6156.
- (18) Enterría, M.; Figueiredo, J. L. *Carbon* **2016**, *108*, 79.
- (19) Han, X.; Han, J.; Liu, C.; Sun, J. *Advanced Functional Materials* **2018**, *28*, 1803471.
- (20) Puziy, A. M.; Poddubnaya, O. I.; Gawdzik, B.; Tascón, J. M. D. *Carbon* **2020**, *157*, 796.
- (21) Ghafuri, H.; Talebi, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55*, 2970.
- (22) Fareghi-Alamdari, R.; Haqiqi, M. G.; Zekri, N. *New Journal of Chemistry* **2016**, *40*, 1287.
- (23) Bao, C.; Guo, Y.; Yuan, B.; Hu, Y.; Song, L. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 23057.
- (24) Liao, S.-H.; Liu, P.-L.; Hsiao, M.-C.; Teng, C.-C.; Wang, C.-A.; Ger, M.-D.; Chiang, C.-L. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 4573.
- (25) Qian, X.; Song, L.; Yu, B.; Wang, B.; Yuan, B.; Shi, Y.; Hu, Y.; Yuen, R. K. K. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 6822.
- (26) Wang, X.; Xing, W.; Feng, X.; Yu, B.; Song, L.; Hu, Y. *Polymer Chemistry* **2014**, *5*, 1145.
- (27) Dong, L.; Hu, C.; Song, L.; Huang, X.; Chen, N.; Qu, L. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26*, 1470.
- (28) Bai, H.; Li, Y.; Zhang, H.; Chen, H.; Wu, W.; Wang, J.; Liu, J. *Journal of Membrane Science* **2015**, *495*, 48.
- (29) Galande, C.; Mohite, A. D.; Naumov, A. V.; Gao, W.; Ci, L.; Ajayan, A.; Gao, H.; Srivastava, A.; Weisman, R. B.; Ajayan, P. M. *Scientific Reports* **2011**, *1*, 85.
- (30) Trusovas, R.; Račiukaitis, G.; Niaura, G.; Barkauskas, J.; Valušis, G.; Pauliukaite, R. *Advanced Optical Materials* **2016**, *4*, 37.
- (31) In *Graphene Oxide* 2016, p 85.

- (32) McDonald, M. P.; Morozov, Y.; Hodak, J. H.; Kuno, M. In *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*; Gao, W., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2015, p 29.
- (33) Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. In *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy (Third Edition)*; Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E., Eds.; Academic Press: San Diego, 1990, p 355.
- (34) Some, S.; Shackery, I.; Kim, S. J.; Jun, S. C. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 15480.
- (35) Effenberger, F.; König, G.; Klenk, H. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1978**, *17*, 695.
- (36) Presti, C.; Alauzun, J. G.; Laurencin, D.; Mutin, P. H. *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 2051.
- (37) Goods, J. B.; Sydlik, S. A.; Walish, J. J.; Swager, T. M. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 718.
- (38) Gao, W. In *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*; Gao, W., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2015, p 1.
- (39) Ferrari, A. C.; Basko, D. M. *Nature Nanotechnology* **2013**, *8*, 235.
- (40) Shen, J.; Yan, B.; Shi, M.; Ma, H.; Li, N.; Ye, M. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 3415.
- (41) Zhu, L.; Lu, Q.; Lv, L.; Wang, Y.; Hu, Y.; Deng, Z.; Lou, Z.; Hou, Y.; Teng, F. *RSC Advances* **2017**, *7*, 20084.
- (42) Raj, K.; Shanmugam, R.; Mahalakshmi, R.; Viswanathan, B. *Indian journal of chemistry. Sect. A: Inorganic, physical, theoretical & analytical* **2010**, *49*, 9.
- (43) Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *312*, 99.
- (44) Amendola, V.; Meneghetti, M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 4277.
- (45) Katir, N.; El Kadib, A.; Collière, V.; Majoral, J. P.; Bousmina, M. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 6981.
- (46) MILEVICH, I. A.; VOROBYOVA, S. A. In *Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures*, p 286.
- (47) Anouar, A.; Katir, N.; Mamede, A.-S.; Aboulaich, A.; Draoui, K.; Royer, S.; El Kadib, A. *Materials Chemistry Frontiers* **2019**, *3*, 242.

Chapitre 3

Nanoparticules de Pd supportées sur des aérogels de CS-GO pour la déshydrogénation du formiate d'ammonium



3.1. Introduction

La consommation énergétique actuelle ne cesse d'augmenter alors que les réserves mondiales d'énergies non renouvelables s'épuisent très rapidement. En effet, 90% de l'approvisionnement énergétique provient directement des combustibles fossiles. Les émissions de CO₂ liées à l'utilisation de ces sources d'énergies motivent fortement la recherche de sources d'énergie propres et durables. En effet le CO₂ est un gaz à effet de serre majeur et son émission dans l'atmosphère modifie l'effet de serre naturel qui rend la Terre habitable. Ainsi il a été déclaré par le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) que l'utilisation des combustibles fossiles doit être progressivement réduite et remplacée par l'utilisation des énergies renouvelables d'ici 2050 pour éviter des changements climatiques drastiques.¹

Trouver des sources d'énergie propres alternatives aux énergies fossiles qui se font rares est un défi urgent à remonter. Le rôle de l'hydrogène est de plus en plus reconnu comme excellente alternative aux énergies non renouvelables existantes. Même s'il n'est pas naturellement disponible car il se trouve lié dans des composés chimiques avec d'autres éléments, son rôle de vecteur énergétique provient de ses caractéristiques exceptionnelles.² Les principaux avantages de l'hydrogène comme vecteur d'énergie³ peuvent être résumés comme suit :

- Il est transportable.
- Il peut être utilisé comme combustible chimique et comme matière première chimique dans un certain nombre de processus industriels.
- Il est écologique ; la combustion de l'hydrogène pour produire de l'énergie ($\Delta H = 120 \text{ kJ.g}^{-1}$) est, contrairement à la combustion des énergies fossiles couramment utilisées comme le charbon et le gaz naturel, une réaction sans carbone.
- Contrairement à l'électricité, l'hydrogène peut être stocké sous diverses formes.

Malgré son fort potentiel, une utilisation généralisée est toujours confrontée à deux obstacles majeurs, son stockage et son transport.⁴ Son stockage dans des conditions ambiantes et ce en quantités suffisantes pour atteindre l'autonomie d'un véhicule automobile par exemple est un grand défi.⁵ Parmi les différentes alternatives considérées, on trouve l'utilisation de porteurs d'hydrogène organiques liquides (connus comme Liquid Organic Hydrogen Carriers ; LOHCs) qui, à la demande, peuvent générer l'hydrogène pouvant être utilisé dans une pile à combustible.⁶

Dans ce contexte, la catalyse des réactions produisant l'hydrogène à partir des LOHCs doit être continuellement améliorée.⁷ Parmi les exigences auxquelles doivent répondre les catalyseurs utilisés pour générer l'hydrogène à partir de ces porteurs organiques, on trouve un TOF élevé qui doit être atteint dans des conditions modérées et une procédure d'élaboration du catalyseur facile à mettre en œuvre. L'un des porteurs liquides organiques les plus étudiés est l'acide formique et ses sels.⁸ Ceci est principalement dû à l'état physique non gazeux de l'acide formique et de ses dérivés et leur large disponibilité par hydrogénation catalytique du CO₂.

Un grand nombre d'études décrivent la préparation de catalyseurs pour la décomposition de l'acide formique et du formate en H₂ et CO₂.^{9,10} La plupart des catalyseurs décrits pour la décomposition du formate sont des métaux de transition ayant une activité hydrogénante/déshydrogénante bien établie.¹¹ Parmi les catalyseurs décrits, ceux à base de palladium supporté, présentent une activité catalytique nettement supérieure à celles des autres métaux.^{1,12-14} D'après des études préalables, l'activité catalytique des nanoparticules de palladium (NPs de Pd) est souvent déterminée par la nature du support sur lequel elles sont déposées.¹⁵ Par ailleurs, il a été trouvé que la taille des nanoparticules de Pd supportées est fortement corrélée à l'activité catalytique et que celle-ci ne doit généralement pas dépasser une taille déterminée.¹⁶ Parmi les supports utilisés on retrouve le dioxyde de titane,¹⁷ le carbone dopé à l'azote,^{13,15,18} et le charbon actif.¹¹

Dans ce chapitre, nous nous sommes proposés de préparer des nanoparticules de palladium supportées sur des aérogels de chitosane renforcés par l'oxyde de graphène et leur utilisation en catalyse. Le choix de ce type de support peut être justifié par l'abondance du chitosane dans la nature et la possibilité de

synthétiser le GO à partir du graphite. En effet, le chitosane, comme il a été préalablement décrit dans l'introduction, est un polysaccharide à forte abondance dans la nature, obtenu par désacétylation de la chitine.¹⁹ Sa particularité réside dans la présence de groupements amines dans sa structure.²⁰ Ces groupements possèdent une grande affinité vis-à-vis de nombreux métaux et ainsi dote le chitosane d'un grand pouvoir de chélation.^{21,22} De nombreuses études rapportent la mise en forme du chitosane. Par précipitation de la solution de chitosane dans une solution basique, des microsphères sont obtenues. Les aérogels de chitosane sont souvent utilisés en catalyse car ils sont dotés d'une surface spécifique assez élevée et la procédure de leur préparation est relativement simple et peu coûteuse.²³ Bien qu'ils soient largement utilisés en catalyse, les aérogels de chitosane ne sont souvent pas stables dans les conditions auxquelles se déroulent les réactions. Dans une étude préalablement publiée par notre groupe, il a été montré que l'ajout de quantités déterminées de GO améliore les propriétés mécaniques des aérogels de CS.²⁴ Grâce à la dispersion facile du GO dans l'eau, des solutions de GO-CS peuvent être facilement préparées.

Nous avons utilisé différentes quantités de GO variant entre 3% et 12%. Nous nous sommes limités à 12% comme charge maximale car au-delà de ce pourcentage la solution du chitosane devient très visqueuse et par conséquent les hydrogels précipités ne maintiennent pas une forme sphérique et homogène.

3.2. Préparation d'aérogels à base de CS et de GO

Les solutions composites CS/GO_x% ($x=3\%$, 7% , 12%) ont été préparées en dispersant une certaine quantité d'oxyde de graphène, correspondant aux différents pourcentages massiques utilisés, dans de l'eau ultra pure. La dispersion du GO dans l'eau est ajoutée au chitosane. Un volume précis d'acide acétique, nécessaire pour la solubilisation du chitosane, est finalement ajouté à la suspension. Après 21h d'agitation, une suspension stable est obtenue et est utilisée pour la préparation d'aérogels.

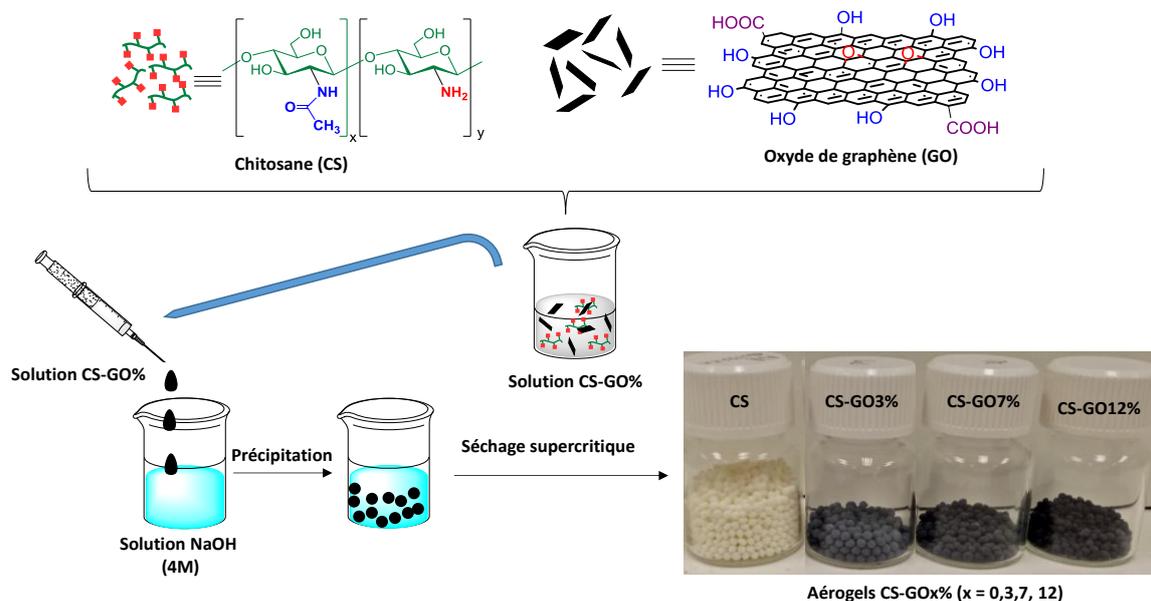


Figure 3.1 : Schéma illustratif des différentes étapes de préparation des aérogels CS-GO_x%

3.3. Caractérisation structurale des aérogels (CS/GO_x%)

3.3.1. Analyse texturale par volumétrie d'adsorption d'azote

Il y a souvent recours à la volumétrie d'adsorption d'azote pour déterminer la surface spécifique et le volume poreux d'un échantillon solide sec. En effet, la détermination de ces deux paramètres est essentielle pour la caractérisation de catalyseurs. Cette technique a été employée dans notre cas pour déterminer la surface spécifique des aérogels composites et la méthode utilisée est celle de Brunauer-Emmet-Teller. Sur la figure 3.2 sont représentées les isothermes d'adsorption des différents aérogels préparés.

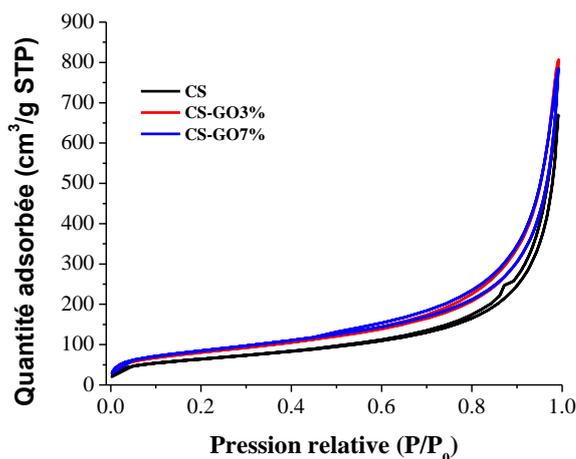


Figure 3.2 : Isothermes d'adsorption-désorption des aérogels (CS/GOx%)

Dans le tableau 3.1, on retrouve la valeur des surfaces spécifiques, le volume des pores ainsi que les valeurs de matériaux similaires décrits dans la littérature. On trouve que la surface spécifique augmente en fonction de la quantité de GO utilisée. On remarque que les microsphères préparées par précipitation d'une solution composite de CS-GO dans le NaOH sont généralement caractérisées par une surface spécifique élevée. Les microsphères préparées dans la référence 25 sont caractérisées par une faible surface spécifique. Ceci est peut-être dû au type de séchage utilisé par les auteurs. En effet, les auteurs ont utilisé la silice comme agent porogène. Après élimination de la silice, les microsphères ont été séchées par lyophilisation. Pour préserver la porosité, le séchage utilisé pour ce type de matériaux est d'une grande importance.²³

Tableau 3.1 : Comparaison des surfaces spécifiques et volumes des pores des aérogels (CS-GOx%) avec des matériaux similaires décrits dans la littérature

Matériau	GO (%)	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume des pores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Référence
CS	-	231	0,99	Ce travail
CS-GO3%	3%	294	1,25	Ce travail
CS-GO7%	7%	307	1,16	Ce travail
Pd@CS/RGO-10%	10%	<10	-	25
CS/GO _{10%}	10%	174	1,04	26
CS-GO-20%	20%	242	-	24

3.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les aérogels de chitosane et chitosane/oxyde de graphène (0%, 3%, 7% et 12% en GO) ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage à effet de champ (sigles en anglais FESEM). Une macroporosité peut être observée dans tous les aérogels. En augmentant la teneur du GO à 12%, des feuillets d'oxyde de graphène peuvent être distingués alors que dans le cas de teneurs inférieures, la présence d'agrégats de feuillets de GO est moins évidente (Figure 3.3).

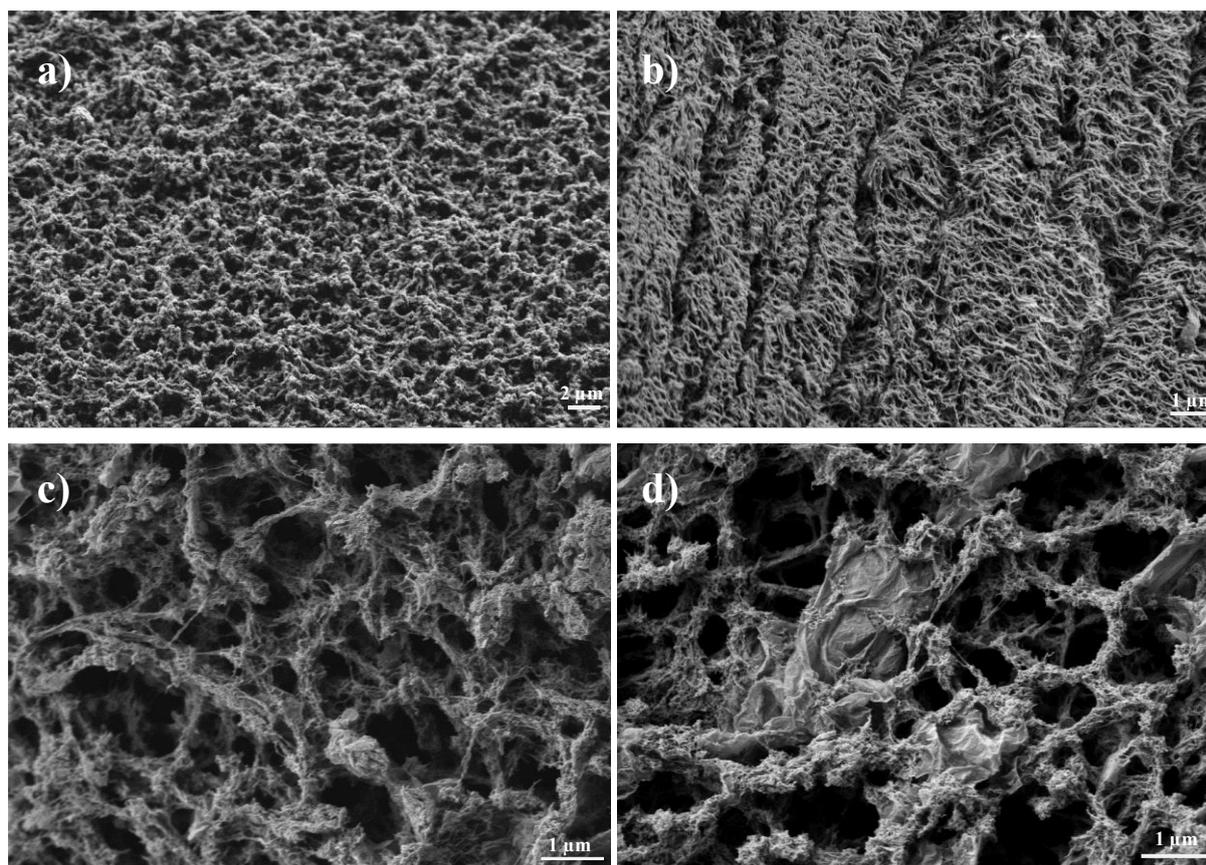


Figure 3.3 : Images MEB d'aérogels de CS/GOx% ((a):x=0%, (b) : x=3%, (c) : x=7% et (d) : x=12%)

L'image MEB d'une coupe transversale de l'aérogel CS-GO7% (figure 3.4) révèle la présence d'une porosité à échelle macroscopique et l'absence d'agrégats d'oxyde de graphène dans ces proportions.

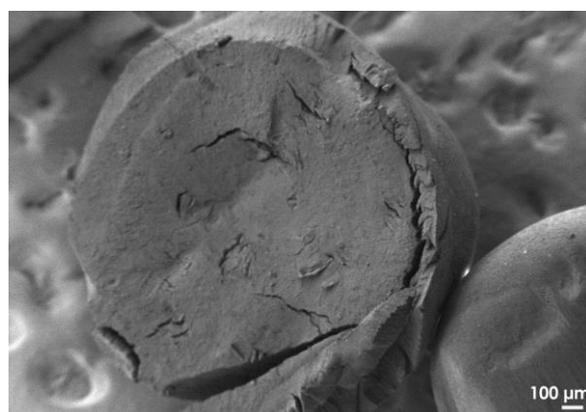


Figure 3.4 : Image MEB d'une coupe transversale de l'aérogel CS-GO7%

3.4. Nanoparticules de Pd supportées sur CS-GOx% (Pd@CS-GOx%)

Dans notre cas, les aérogels de CS et CS-GOx% ont été utilisés comme supports de nanoparticules de palladium. Les nanoparticules de Pd sont très efficaces pour le type de réaction auquel nous nous sommes intéressés.¹ Pour cela nous avons utilisé un précurseur de palladium hautement soluble en eau ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$). Une certaine quantité du précurseur de Pd a été solubilisée dans de l'eau ultra-pure. Les différents hydrogels de CS et de CS-GOx% ont été immergés dans la solution de Pd^{2+} pendant 24h afin d'assurer une sorption maximale des cations métalliques par les hydrogels. Le changement de couleur (du blanc vers le jaune) nous a permis de confirmer la chélation des cations métalliques. Une déshydratation des hydrogels par échange progressif d'eau par l'éthanol a été effectuée pour obtenir les alcogels. Les alcogels ont été ensuite immergés pendant 10 minutes dans une solution de borohydru

de sodium (NaBH_4) dans de l'éthanol. Le changement de couleur (du jaune vers le noir) révèle la réduction du Pd^{2+} et la formation de nanoparticules de $\text{Pd}(0)$. Les aérogels ont été finalement obtenus par séchage supercritique.

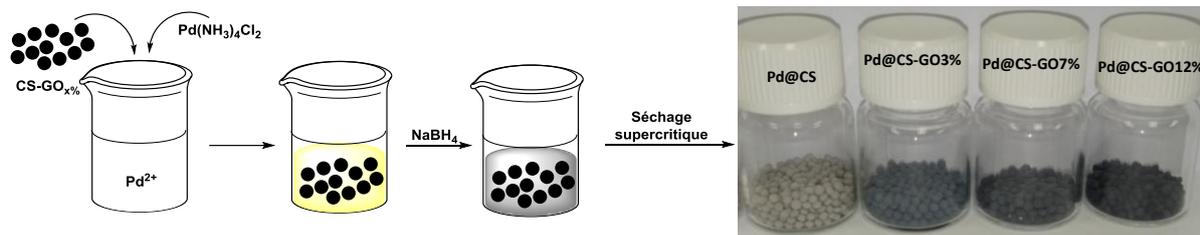


Figure 3.5 : Schéma illustratif de la synthèse des aérogels $\text{Pd@CS-GO}_x\%$

3.4.1. Détermination de la composition chimique de $\text{Pd@CS-GO}_x\%$

Pour déterminer la quantité du métal contenue dans les différents aérogels, une quantité déterminée du matériau est dissoute dans de l'eau régale diluée (mélange HCl/HNO_3). La solution ainsi obtenue est analysée par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif connue par ses sigles en anglais (ICP-OES). Il est à noter que les hydrogels CS ou $\text{CS-GO}_x\%$ ont été imprégnés dans une solution de Pd^{2+} ayant une concentration de 19mM. On constate que la quantité de Pd adsorbée par les hydrogels est assez similaire (tableau 3.2).

La fraction massique de carbone et azote est déterminée par analyse élémentaire CNHX. Les pourcentages des différents éléments sont présentés dans le tableau 3.2. Il a été trouvé que tous les matériaux présentent une fraction massique d'azote similaire (aux environs de 6,5% N).

3.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée pour confirmer la formation des nanoparticules de Pd et l'exfoliation du GO par le chitosane. Sur la figure 3.6 sont représentés les diffractogrammes de Pd@CS , Pd@CS-GO7\% et Pd@CS-GO12\% . On constate qu'en augmentant la quantité de GO dans les composites, un pic apparaît à $2\theta=9,7^\circ$. Dans le cas de Pd@CS-GO7\% , le pic correspondant au plan 002 du GO est peu intense indiquant une bonne exfoliation des feuillets du GO par le chitosane. L'intensité de ce pic augmente considérablement dans le cas de Pd@CS-GO12\% . Ceci peut être expliqué par le fait qu'à cette concentration, la solution composite devient extrêmement visqueuse, son homogénéisation par agitation devient difficile et par conséquent le GO ne peut pas être exfolié d'une manière efficace. L'intensité du pic du GO indique la présence d'agrégats de GO dans le matériau. L'absence de pics caractéristiques du Pd métallique (plan (111) à 40°) suggère la formation de petites nanoparticules de Pd ou une réduction incomplète du précurseur.²⁷

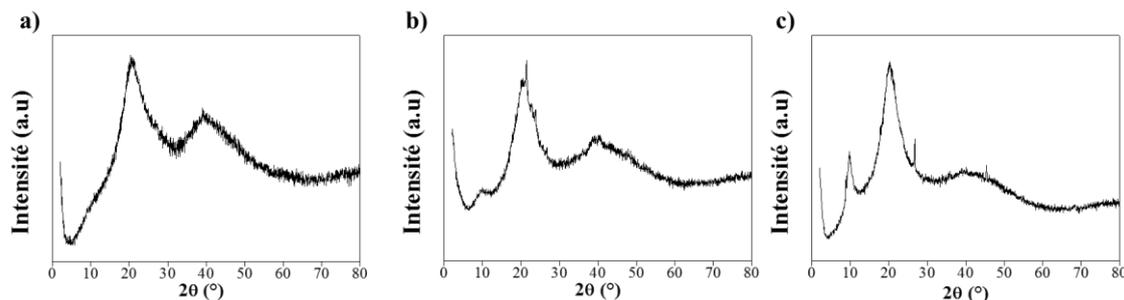


Figure 3.6 : Diffractogrammes de rayons X de a) Pd@CS , b) Pd@CS-GO7\% et c) Pd@CS-GO12\%

3.4.3. Analyse texturale par volumétrie d'adsorption d'azote

Dans la figure 3.7 sont représentées les isothermes d'adsorption des différents matériaux préparés. On remarque que la surface spécifique des aérogels varie en fonction de la teneur du GO. Les aérogels à base de 3% de GO présentent la surface spécifique la plus élevée ($459\text{m}^2/\text{g}$). En augmentant la quantité de GO, on remarque que la surface spécifique diminue. Ceci peut être due à la meilleure exfoliation du GO par le chitosane dans Pd@CS-GO3\% . Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats de la

diffraction des rayons X et ceux d'une étude préalablement réalisée dans notre groupe²⁴ où il a été trouvé que la surface spécifique diminue avec la quantité de GO ajoutée. Dans le cas de Pd@CS-GO12%, la non exfoliation du GO par le chitosane favorise l'existence de zones où le GO est aggloméré.

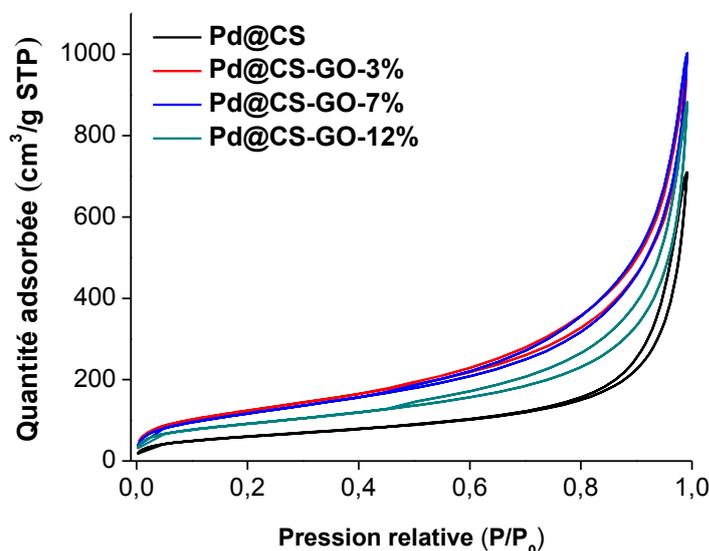


Figure 3.7 : Isothermes d'adsorption des catalyseurs préparés

3.4.4. Microscopie électronique

– Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a été utilisée pour caractériser la structure des catalyseurs ainsi que la distribution du palladium dans les aérogels.

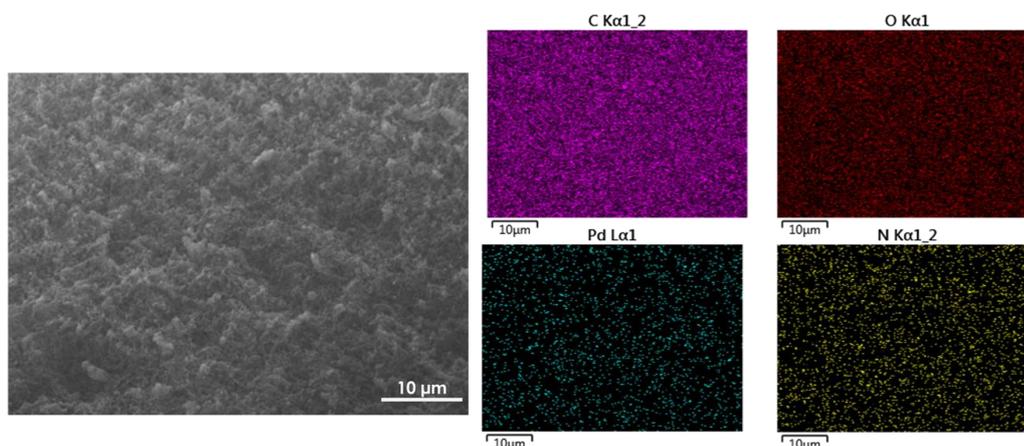


Figure 3.8 : Image MEB de Pd@CS et mapping élémentaire de C, O, Pd et N

Les images MEB-EDS de Pd@CS et Pd@CS-GO7% (figures 3.8 et 3.9 respectivement) révèlent la distribution des différents éléments présents dans les aérogels. Dans les deux cas, l'absence d'agrégats de nanoparticules de Pd ainsi que leur distribution homogène nous permettent de conclure que les nanoparticules de palladium formées sont petites de taille et distribuées d'une manière uniforme dans les matériaux préparés.

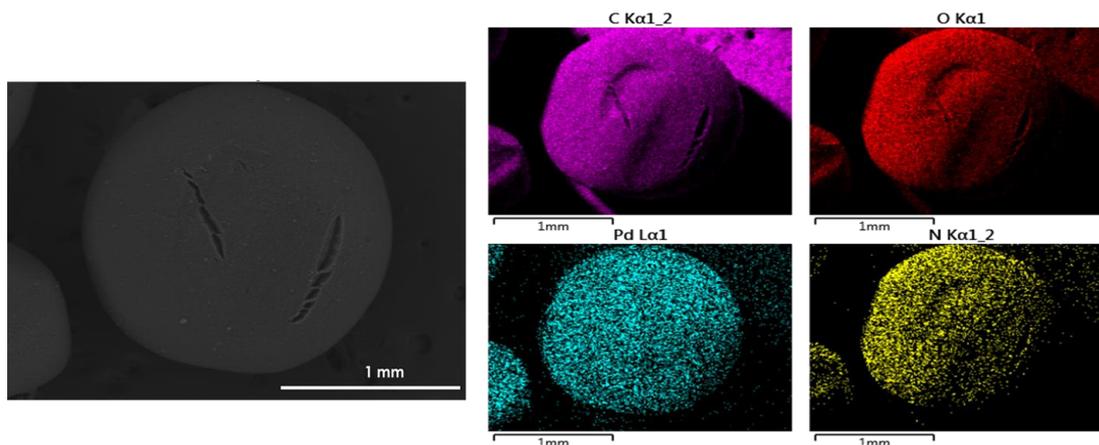


Figure 3.9 : Image MEB de Pd@CS-GO7% et mapping élémentaire de C, O, Pd et N

– *Microscopie électronique en transmission à balayage (METB)*

La taille des nanoparticules a été déterminée par microscopie électronique en transmission à balayage (METB ou STEM en anglais). La technique STEM permet l'acquisition des images en champ sombre annulaire à grand angle (High Angle Annular Dark Field, HAADF). A partir de ces images (figure 3.10), on remarque que des nanoparticules de l'ordre d'1nm voire subnanométriques, distribuées d'une manière homogène, ont été formées. Les histogrammes de distribution de taille révèlent la coexistence de particules de différentes tailles. La taille moyenne des nanoparticules trouvée est de 1,7nm. La petite taille trouvée par microscopie électronique explique l'absence des pics caractéristiques du Pd métallique sur les diffractogrammes des matériaux.

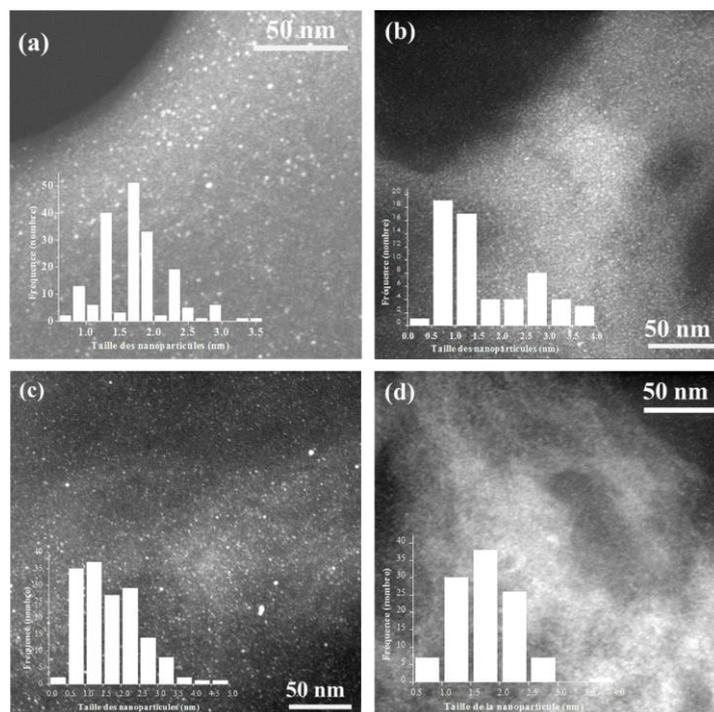


Figure 3.10 : Images METB et distribution de la taille des nanoparticules de Pd de a) Pd@CS, b) Pd@CS-GO3%, c) Pd@CS-GO7% et d) Pd@CS-GO12%

3.4.5. Chimisorption du CO

La chimisorption ou adsorption chimique a été utilisée pour déterminer la proportion active du métal supporté sur les aérogels synthétisés. Au cours de l'analyse, le catalyseur est réduit avec l'hydrogène puis évacué pour découvrir la phase active. Une quantité déterminée du monoxyde de carbone est ensuite adsorbée à différentes pressions partielles donnant lieu à une isotherme d'adsorption chimique.

Cette mesure de l'isotherme est répétée après évacuation à la température de l'analyse, pour éliminer les espèces faiblement adsorbées (méthode double-isotherme). La différence entre les deux isothermes représente la quantité de gaz lié chimiquement et peut être utilisé pour calculer la surface active du métal.

Les résultats obtenus par cette analyse sont regroupés dans le tableau 3.2. Le matériau Pd@CS-GO12% possède la surface la plus active avec une dispersion du métal atteignant 54%.

Tableau 3.2 : Surfaces spécifiques, volumes des pores, teneur en Pd et N des matériaux préparés

Matériau	^a Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) ₁₎	^b Volume des pores (cm ³ .g ⁻¹)	Pd(%)	N(%)	^c Taille des NPs (nm)	^d Dispersion du Pd (%)
Pd@CS	220	1,06	2,5	6,24	1,7±0,5	26,27
Pd@CS-GO3%	459	1,45	3,78	6,79	1,6±0,9	6,93
Pd@CS-GO7%	435	1,51	3,44	6,50	1,8±0,8	21,14
Pd/CS@GO12%	333	1,31	1,53	6,54	1,7±0,5	54,34

^a Volumétrie par adsorption d'azote

^b Volumétrie par adsorption d'azote

^c Microscopie électronique en transmission à balayage

^d Chimisorption de CO

3.4.6. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

Nous avons utilisé la spectroscopie photoélectronique à rayons X pour déterminer l'état d'oxydation du Pd. Nous avons analysé le catalyseur Pd@CS-GO7% car comme il sera démontré dans la partie 3.5, ce matériau a une bonne activité catalytique et la meilleure stabilité.

La figure 3.11 montre la présence de deux singulets centrés autour de 337 eV et 342 eV correspondant respectivement aux orbitales 3d_{5/2} et 3d_{3/2}.²⁸ La déconvolution du pic 3d_{5/2} indique que l'état d'oxydation prédominant dans le catalyseur correspond au Pd(0) avec une proportion de 0,208%. Une contribution du Pd²⁺ apparaît dans le spectre avec une proportion de 0,154%. La présence du palladium à un état d'oxydation +II peut être facilement expliquée par une réduction incomplète du palladium lorsque les alcogels sont immergés dans la solution de borohydrure de sodium ou par une oxydation ultérieure du catalyseur. Quant au spectre N1s, sa déconvolution indique la présence de deux pics à 399,42 eV et 400,11 eV correspondant respectivement aux fonctions amines et amides.²⁹

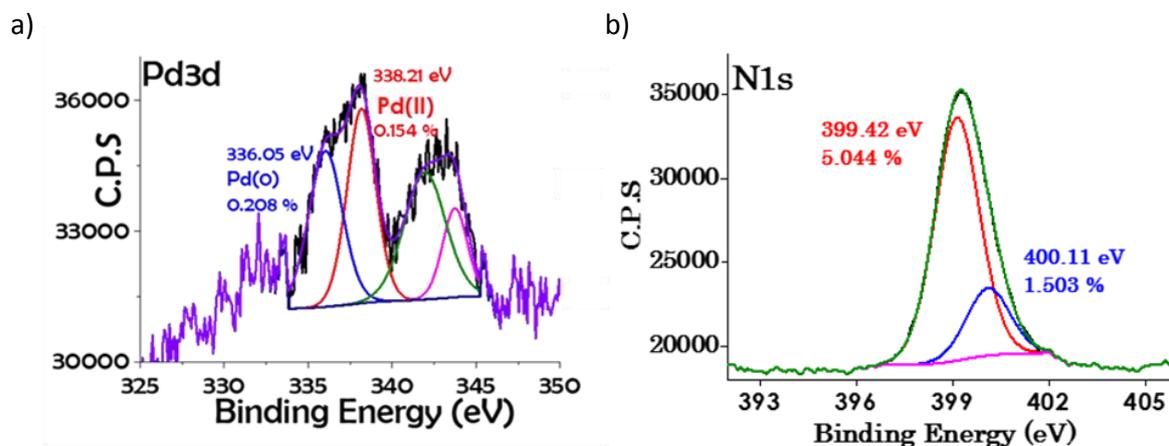


Figure 3.11 : Spectres XPS haute résolution avec déconvolution de Pd3d et N1s

3.5. Activité catalytique

3.5.1. Etalonnage et quantification de l'hydrogène et du dioxyde de carbone

La déshydrogénation du formiate d'ammonium est une réaction permettant de générer l'hydrogène et le dioxyde de carbone comme produits. Dans la littérature, ces deux gaz sont généralement quantifiés à l'aide d'une burette connectée au réacteur où a lieu la réaction.¹³ Le volume indiqué sur la burette correspond au volume des deux gaz et une quantification exacte n'est généralement pas rapportée. Dans quelques cas, une trappe de NaOH est utilisée pour capturer le CO₂.^{11,30} Dans notre cas et pour pouvoir quantifier les gaz produits par cette réaction, nous avons utilisé un micro GC muni de deux colonnes qui permettent de détecter l'hydrogène, le dioxyde de carbone, le méthane, l'éthane et autres gaz.

Pour la quantification, nous avons effectué un étalonnage du réacteur utilisé en le remplissant avec des gaz à différentes concentrations d'hydrogène variant de 1% jusqu'à 50%. Ensuite nous collectons un volume déterminé du réacteur à l'aide d'une seringue Hamilton® que nous injectons dans le micro GC. Le même volume a été collecté pour les différentes réactions réalisées. Pour les différentes concentrations utilisées, nous obtenons une aire spécifique d'H₂. La pente de la droite obtenue en traçant l'aire mesurée en fonction des différents pourcentages d'hydrogène utilisés a été utilisée pour quantifier l'hydrogène généré lors des réactions. La même procédure a été réalisée pour quantifier le CO₂.

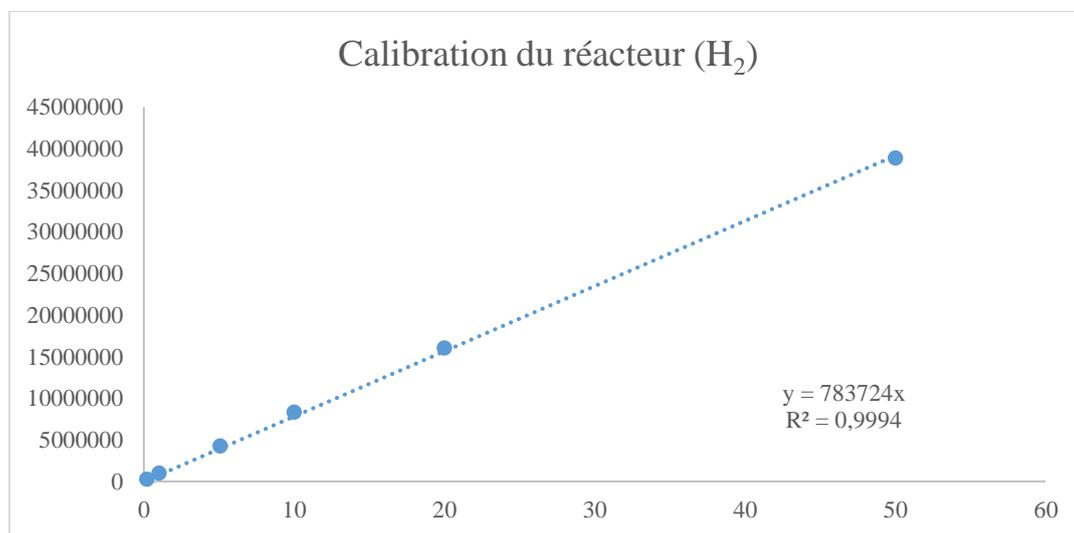


Figure 3.12 : Courbe d'étalonnage utilisée pour quantifier l'hydrogène où l'axe des ordonnées correspond aux aires obtenues pour les différentes injections effectuées. L'axe des abscisses représente les concentrations d'hydrogène utilisées pour effectuer l'étalonnage

Généralement, il est fortement souhaité d'utiliser l'acide formique comme porteur liquide d'hydrogène car seuls l'hydrogène et le dioxyde de carbone sont formés au cours de la réaction.



Dans un premier temps, nous avons testé nos catalyseurs pour la déshydrogénation de l'acide formique. Pd@CS a été utilisée comme catalyseur pour la déshydrogénation d'une solution 0,1M de HCOOH. Dans ce cas, le seul produit formé était le CO₂ en une quantité négligeable. De plus, les aérogels ont été dissous car le pH de la solution était à 1. En général, ces valeurs de pH fortement acides favorisent la lixiviation du Pd supporté et nuisent à la stabilité du catalyseur.

Dans la majorité des études publiées rapportant la déshydrogénation de l'acide formique, des additifs sont ajoutés afin de neutraliser les solutions. Le formiate de sodium est l'un des additifs les plus utilisés pour contrebalancer l'acidité de l'acide formique. Des ratios de 9 :1 sont généralement utilisés pour atteindre la neutralité et éviter l'empoisonnement de l'espèce catalytique.³¹ La décomposition du formiate de sodium donne à son tour lieu à la formation de H₂ et CO₂ seulement sa solubilité dans l'eau reste inférieure à celle du formiate d'ammonium.

Pour optimiser les conditions de réaction, nous avons testé Pd@CS car il est doté d'une bonne dispersion du métal (26% déterminée par chimisorption de CO). Dans chaque réaction, 10 mmoles du réactif ont été utilisées et la quantité de Pd a été fixée à $11,75\mu\text{moles}$.

3.5.2. Optimisation des conditions de la réaction en utilisant Pd@CS comme catalyseur

Comme nous pouvons le constater sur la figure 3.13, la quantité d'hydrogène générée par la décomposition du formiate d'ammonium est légèrement supérieure à celle obtenue par la déshydrogénation du formiate de sodium. Ceci peut être expliqué par la meilleure solubilité du formiate d'ammonium dans l'eau. En effet, la solubilité du formiate d'ammonium dans l'eau à température ambiante est de 22 mol.L^{-1} alors que celle du formiate de sodium est de 12 mol.L^{-1} .¹¹

En augmentant la température, la solubilité du formiate d'ammonium dans l'eau augmente et atteint une valeur de 84 mol.L^{-1} à 80°C . Toutes les réactions ont été ainsi effectuées en utilisant des solutions du formiate d'ammonium.

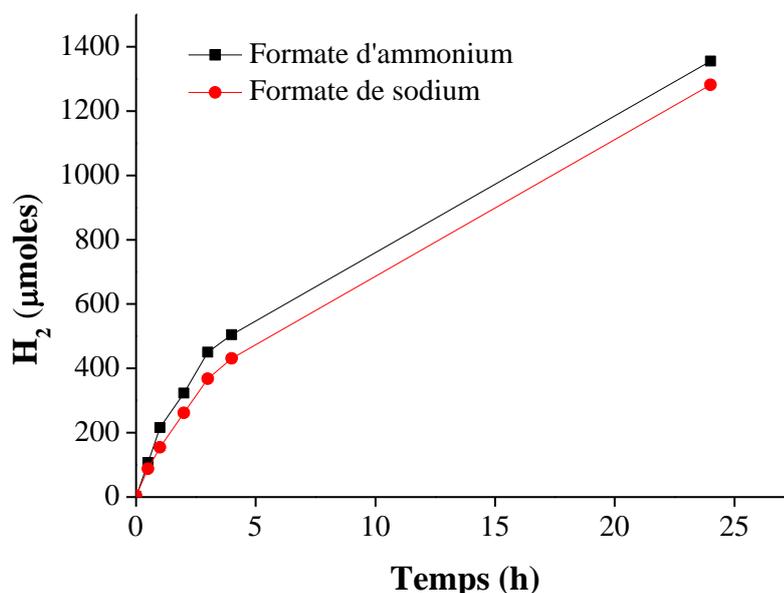


Figure 3.13 : Courbes de production de H_2 à partir de la décomposition du formiate d'ammonium et du formiate de sodium catalysée par Pd@CS. La quantité de Pd utilisée est de $11,75\mu\text{moles}$.

Pour démontrer l'effet de la solubilité du formiate d'ammonium sur la production de l'hydrogène, nous avons choisi trois températures à savoir, 25°C , 40°C et 60°C . Nous nous sommes limités à 60°C car cette température est considérée comme modérée et il a été trouvé que la stabilité des aérogels peut être préservée à cette température. Sur la figure 3.14, on constate que la quantité d'hydrogène produite à 60°C est quatre fois supérieure à celle produite à 25°C démontrant ainsi l'effet de la solubilité du formiate d'ammonium sur la production d'hydrogène. L'énergie d'activation apparente calculée en utilisant la loi d'Arrhenius est de $50,35\text{ kJ.mol}^{-1}$.

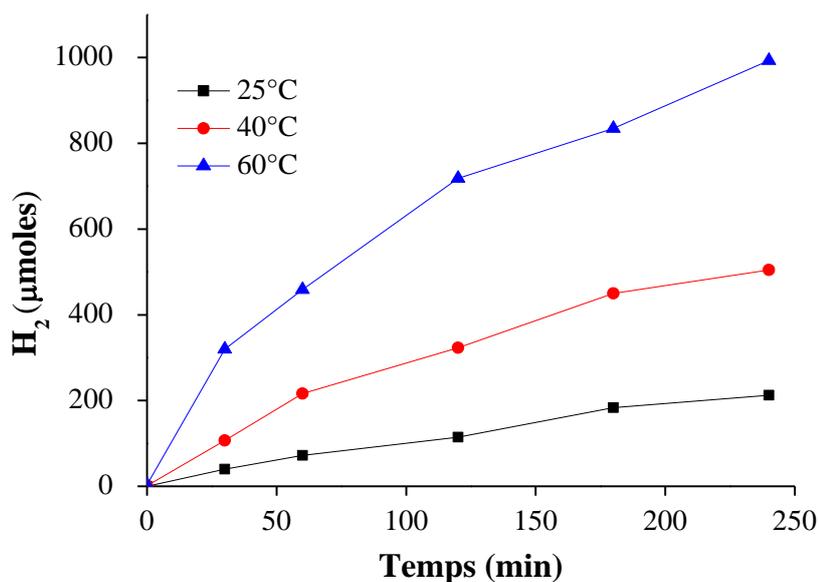
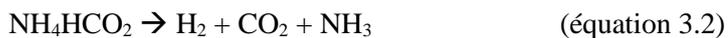


Figure 3.14 : Courbes de production de H₂ à partir de la décomposition du formiate d'ammonium catalysée par Pd@CS à différentes températures. La quantité de Pd utilisée est de 11,75 μmoles.

Selon la stœchiométrie de la réaction de décomposition montrée dans l'équation 3.2, on s'attend à ce que la décomposition de NH₄HCO₂ donne lieu à des quantités stœchiométriques de CO₂ et H₂.



La figure 3.15 montre que les quantités de CO₂ produites augmentent en fonction de la température mais restent inférieures à celles de l'H₂. En effet, en comparant les courbes tracées dans les figures 3.14 et 3.15, on peut constater que la quantité d'H₂ obtenue après 4h de réaction à 60°C est de 993 μmoles alors que celle obtenue pour le CO₂ est de seulement 284 μmoles. D'autre part, nous avons remarqué que le pH de la solution augmente de 7 à 9 après 4h de réaction à 60°C. Ceci est probablement dû au dégagement de NH₃ produit par hydrolyse de NH₄⁺. Ainsi l'écart entre H₂ et CO₂ est lié à la solubilité du dioxyde de carbone dans les solutions à pH basique.

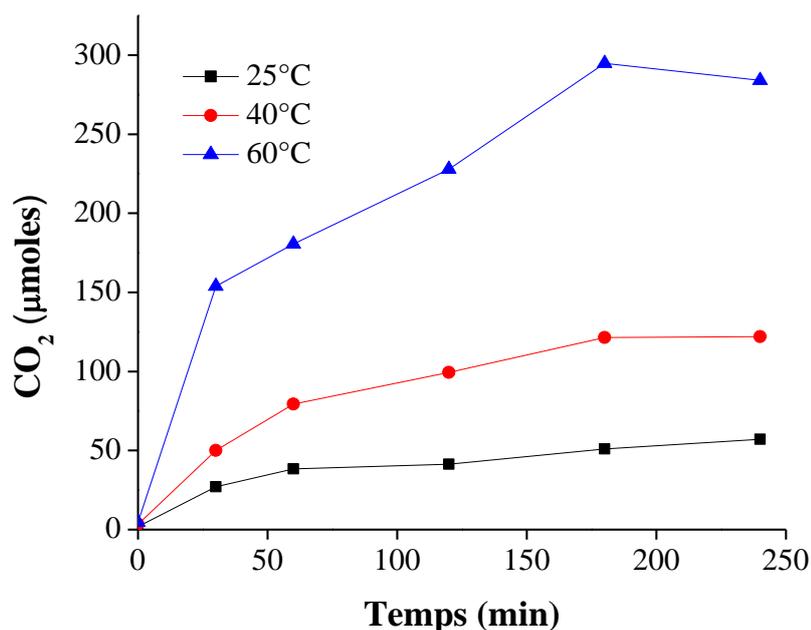


Figure 3.15 : Courbes de production du CO₂ à partir de la décomposition du formiate d'ammonium catalysée par Pd@CS à différentes températures. La quantité de Pd utilisée est de 11,75µmoles.

L'activité catalytique de Pd@CS a été comparée à celle d'un catalyseur commercial 10%Pd/AC. Ce catalyseur a préalablement démontré une activité remarquable dans ce type de réaction.¹¹ Nous avons utilisé la microscopie électronique pour déterminer la taille des nanoparticules de 10%Pd/AC. Comme on peut le constater sur la figure 3.16, les nanoparticules de Pd sont uniformément distribuées sur la surface du charbon actif et possèdent une taille moyenne de 4nm.

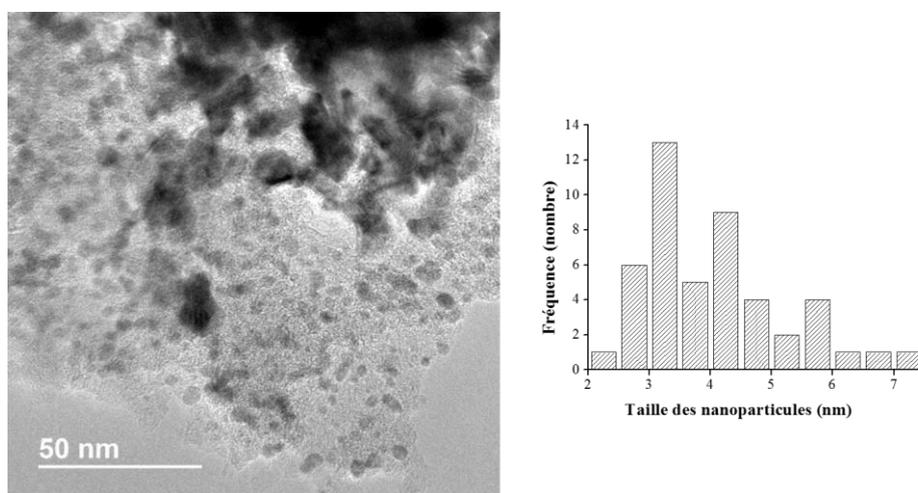


Figure 3.16 : Image MET de 10%Pd/AC et la distribution de la taille des nanoparticules de Pd

Les tests effectués ont montré que notre catalyseur possède une meilleure activité catalytique. En effet d'après la figure 3.17 on constate que la quantité d'hydrogène obtenue après 4h de réaction est de 504µmoles pour Pd@CS et seulement de 307µmoles pour 10%Pd/AC. Cette meilleure activité catalytique est probablement due à la taille inférieure des nanoparticules de Pd supportées sur l'aérogel de chitosane.

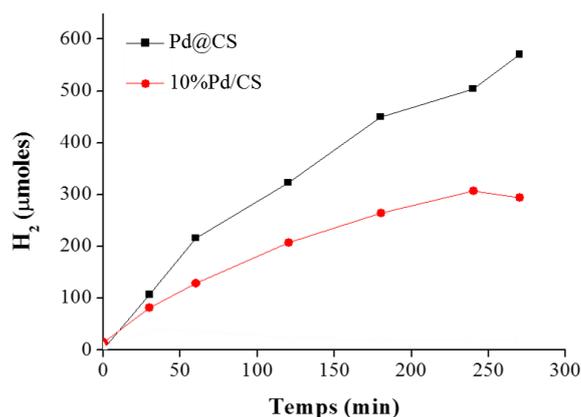


Figure 3.17 : Courbes de production de H₂ à partir de la décomposition du formiate d'ammonium catalysée par Pd@CS et 10%Pd/AC. La quantité de Pd utilisée est de 11,75µmoles.

Nous avons voulu tester la stabilité du catalyseur ainsi que sa durabilité dans le temps en effectuant des recyclages. En effet, les catalyseurs utilisés dans ce type de réaction doivent être stables et préserver leur activité catalytique lors des recyclages. Les réactions de recyclage ont été réalisées à 40°C. Après 24h de réaction, aucun lavage préalable ni activation n'ont été effectués, seule la solution du formiate d'ammonium est remplacée. Sur la figure 3.18, on constate que l'activité catalytique de Pd@CS diminue au bout de la première réutilisation. En effet, la quantité d'hydrogène obtenue après 24h de réaction par le catalyseur lors de sa première utilisation est de 1355µmoles, celle-ci passe à 890µmoles lors du premier recyclage pour enfin chuter à 517µmoles lors du deuxième recyclage.

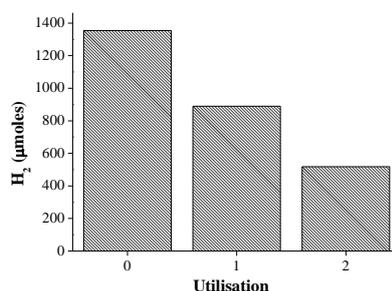


Figure 3.18 : Quantités de H₂ produites par déshydrogénation du formiate d'ammonium formées au bout de trois utilisations de Pd@CS

Pour identifier la cause de la désactivation de Pd@CS, nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission à balayage pour observer la taille des nanoparticules. Cette analyse montre que la taille moyenne des nanoparticules augmente de 1,7 nm à 24,7 nm (figure 3.19). La désactivation est ainsi due à cette augmentation remarquable de taille des NPs. Quant à la stabilité mécanique des aérogels, après 48h d'agitation, les microsphères de chitosane se sont décomposées et afin de les recycler, celles-ci ont été filtrées.

Une analyse de la solution après 72h de réaction a été réalisée pour voir s'il y a eu lixiviation du Pd. La valeur de Pd trouvée en solution est assez négligeable ($7,54 \cdot 10^{-5}\%$) et nous permet de confirmer davantage que l'augmentation de la taille des NPs est la principale cause de désactivation.

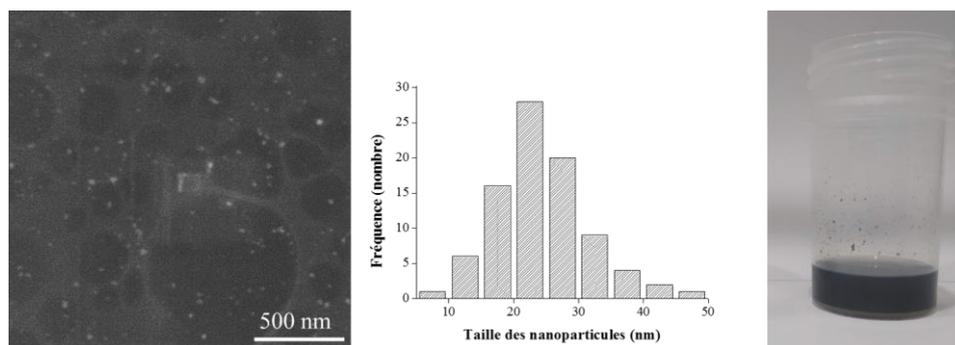


Figure 3.19 : Image METB de Pd@CS et distribution de la taille des NPs de Pd après deux recyclages. La photo à droite correspond à l'état des microsphères après 48h d'agitation

3.5.3. Activité catalytique de Pd@CS-GOx%

Il a été préalablement trouvé que les aérogels de chitosane acquièrent une stabilité hydrothermale et chimique après ajout de quantités déterminées de GO grâce à l'hydrophobicité conférée par le matériau carboné au polysaccharide. D'autant plus, il a été rapporté que les propriétés mécaniques sont nettement améliorées.²⁴

Pour améliorer la friabilité des aérogels Pd@CS, nous avons ajouté différentes quantités de GO correspondant à différentes charges massiques (3% ; 7% et 12%). Les aérogels Pd@CS-GOx% ont été testés à leur tour dans la déshydrogénation du formiate d'ammonium.

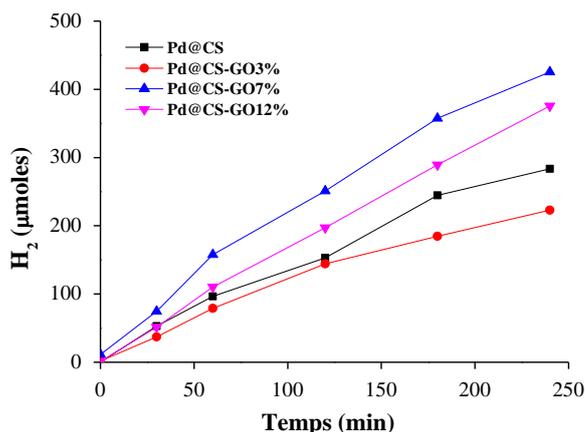


Figure 3.20 : Courbes de production de H₂ à partir de la décomposition du formiate d'ammonium catalysée par les différents catalyseurs synthétisés. La quantité de Pd utilisée est de 11,75 μmoles. Conditions de la réaction ; solution aqueuse 1M de NH₄HCO₂, 25°C

On remarque qu'en ajoutant l'oxyde de graphène, la quantité d'hydrogène produite augmente en fonction de la quantité ajoutée du GO. A partir de la figure 3.20, on constate que Pd@CS-GO7% est le matériau qui possède la meilleure activité catalytique. La quantité obtenue après 4h de réaction à 25°C est de 425 μmoles. Cette activité catalytique remarquable peut être expliquée par la bonne dispersion du Pd (21%) dans l'aérogel et sa surface spécifique élevée. L'effet qu'ont ces deux paramètres sur l'activité catalytique se reflète par l'activité catalytique moindre démontrée par Pd@CS-GO12% et Pd@CS-GO3%. En ce qui concerne Pd@CS-GO12%, on trouve qu'une quantité de 376 μmoles d'H₂ s'est formée au bout de 4h. Bien que celui-ci possède la meilleure dispersion métallique (54%) de Pd, son activité reste inférieure à celle de Pd@CS-GO7%. La différence d'activité dans ce cas peut être attribuée à la surface spécifique des deux matériaux. En effet, Pd@CS-GO7% est caractérisé par une surface spécifique de 435 m²/g alors que la surface spécifique de Pd@CS-GO12% n'est que 333 m²/g. Quant à Pd@CS-GO3%, bien qu'il possède la surface spécifique la plus élevée (459 m²/g), la quantité d'H₂ produite au bout de 4h n'est que de 240 μmoles. La faible activité démontrée par ce catalyseur est principalement attribuée à la mauvaise dispersion du Pd dans sa surface. En effet, la valeur de 6,93% déterminée par chimisorption indique que 93% du Pd présent en surface de Pd@CS-GO3% est inactif.

L'effet de la température a été évalué également. D'après la figure 3.21, on constate que la performance des catalyseurs à 60°C suit la même tendance qu'à 25°C. En effet, Pd@CS-GO7% possède la meilleure activité catalytique et permet de produire 1336 μ moles d' H_2 au bout de 4h. Cette quantité n'a été obtenue par Pd@CS qu'après 24h de réaction à 40°C.

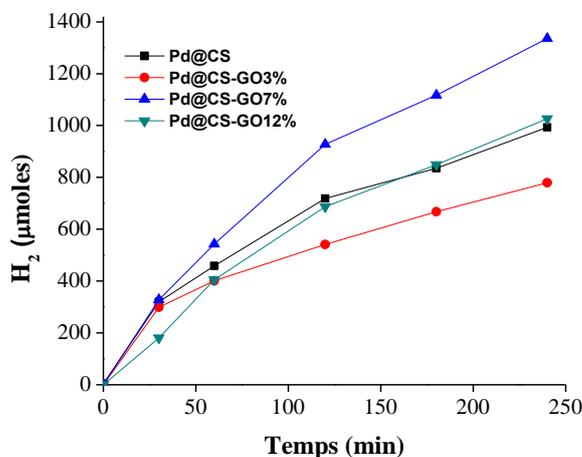


Figure 3.21: Courbes de production de H_2 à partir de la décomposition du formiate d'ammonium catalysée par les différents catalyseurs synthétisés. La quantité de Pd utilisée est de 11,75 μ moles. Conditions de la réaction ; solution aqueuse 1M de NH_4HCO_2 , 60°C

Dans une étude préalable, il a été trouvé que la réaction de décomposition du formiate d'ammonium dans le méthanol donne lieu à une meilleure conversion. A cet effet, nous avons testé nos catalyseurs dans une solution de formiate d'ammonium dans le méthanol à température ambiante. D'après la figure 3.22, on remarque que la quantité d'hydrogène produite par décomposition de NH_4HCO_2 dans le méthanol à température ambiante est beaucoup plus importante que celle produite en utilisant l'eau comme solvant à la même température. Les matériaux Pd@CS-GO7% et Pd@CS-GO12% permettent de produire des quantités d'hydrogène 3 fois plus importantes que celles produites par Pd@CS et Pd@CS-GO3%. Dans le cas de Pd@CS et en raison de la meilleure dispersion du Pd, on s'attend à ce que la production soit beaucoup plus importante. Seulement on a trouvé que ce catalyseur donne lieu à 444 μ moles d' H_2 uniquement. L'augmentation considérable du pH après chaque réaction suggère la formation de NH_3 . On suppose que le Pd supporté sur ce catalyseur est susceptible de s'empoisonner par l'ammoniac formé.

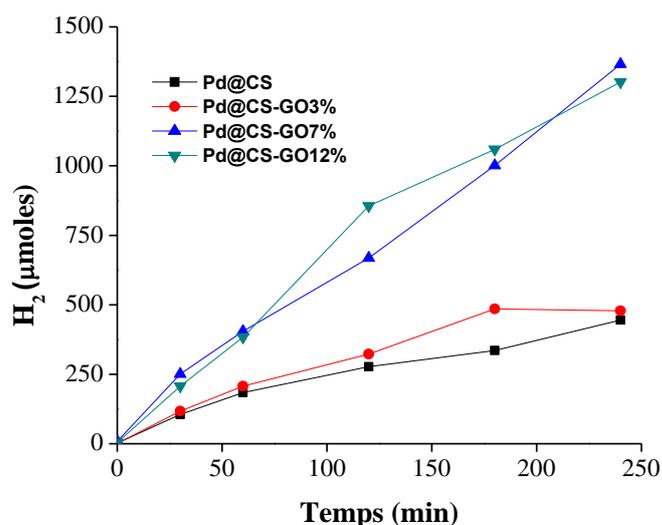


Figure 3.22 : Courbes de production de H₂ à partir de la décomposition du formiate d'ammonium catalysée par les différents catalyseurs synthétisés. La quantité de Pd utilisée est de 11,75µmoles. Conditions de la réaction ; solution 1M de NH₄HCO₂ (méthanol), 25°C

L'effet de la température a été évaluée et dans ce cas on trouve que le matériau Pd@CS-GO12% possède la meilleure activité catalytique (figure 3.23). En effet, à 60°C, on trouve qu'une quantité remarquable d'hydrogène se forme atteignant les 5293µmoles au bout de 4h. Le catalyseur Pd@CS-GO7% permet à son tour de former 4431µmoles d'hydrogène. Tenant en compte qu'une quantité de 10mmoles de NH₄HCO₂ est utilisée dans chaque réaction, les quantités d'H₂ produites par Pd@CS-GO12% et Pd@CS-GO7% correspondent ainsi à des conversions de 53% et 44% respectivement.

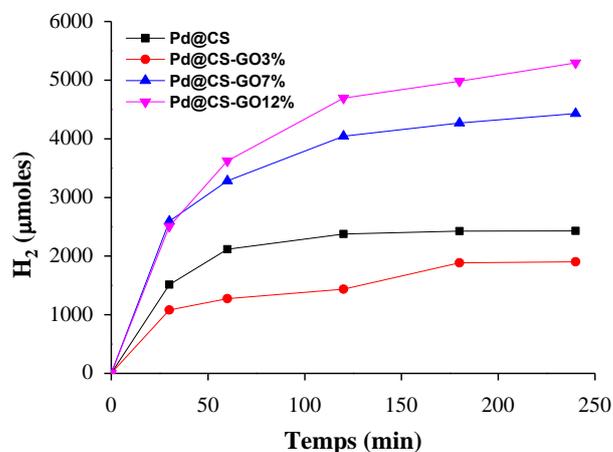


Figure 3.23 : Courbes de production de H₂ à partir de la décomposition du formiate d'ammonium catalysée par les différents catalyseurs synthétisés. La quantité de Pd utilisée est de 11,75µmoles. Conditions de la réaction ; solution 1M de NH₄HCO₂ (méthanol), 60°C

Concernant le CO₂, on constate d'après la figure 3.24 que les quantités formées ne sont pas stœchiométriques et ceci peut être expliqué par la solubilité du CO₂ dans le méthanol.

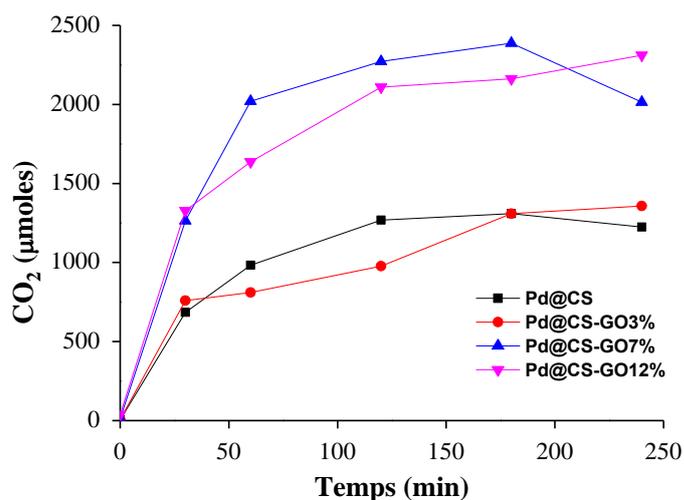


Figure 3.24 : Courbes de production de CO_2 à partir de la décomposition du formiate d'ammonium catalysée par les différents catalyseurs synthétisés. La quantité de Pd utilisée est de $11,75\mu\text{moles}$. Conditions de la réaction ; solution 1M de NH_4HCO_2 (méthanol), 60°C

Vu que Pd@CS-GO12% et Pd@CS-GO7% ont démontré une activité catalytique importante à 60°C en utilisant le méthanol comme solvant, on a procédé à les réutiliser pour évaluer leur stabilité.

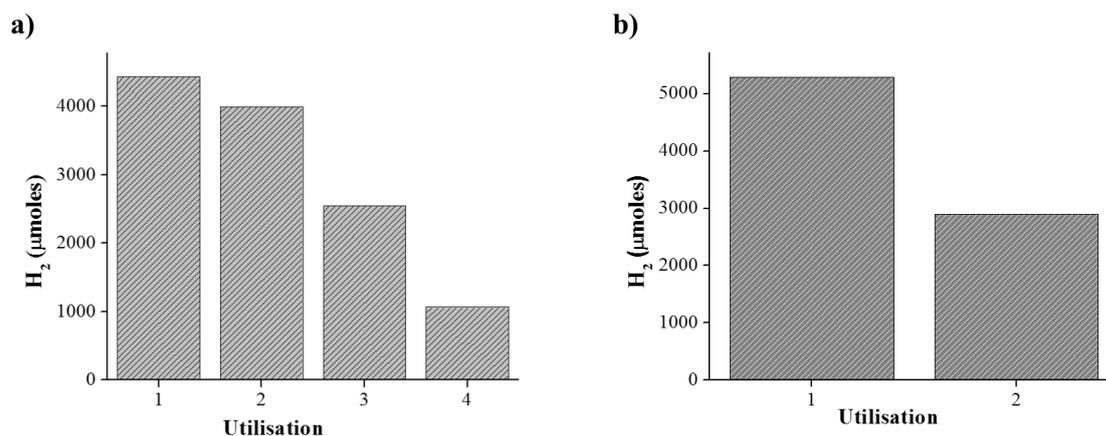


Figure 3.25 : Quantités d'hydrogène produites par déshydrogénation du formiate d'ammonium formées au bout de a) quatre utilisations de Pd@CS-GO7% et b) deux utilisations de Pd@CS-GO12%

Dans le cas de Pd@CS-GO12% une diminution de la quantité produite d'hydrogène de presque la moitié ($5293\mu\text{moles}$ lors de la 1^{ère} utilisation contre $2897\mu\text{moles}$ lors de la deuxième utilisation) a été observée (figure 3.25). Il est important de noter que pour recycler Pd@CS-GO12%, nous avons procédé par une filtration car les microsphères se sont décomposées au bout de 4h d'agitation. La friabilité de ces aérogels peut être expliquée par la mauvaise exfoliation du GO par le chitosane. Le catalyseur Pd@CS-GO7% se désactive graduellement et au bout de la 4^{ème} utilisation seulement $1066\mu\text{moles}$ d'hydrogènes sont produites. Les aérogels maintiennent leur forme sphérique après 4 réutilisations. (Figure 3.26).

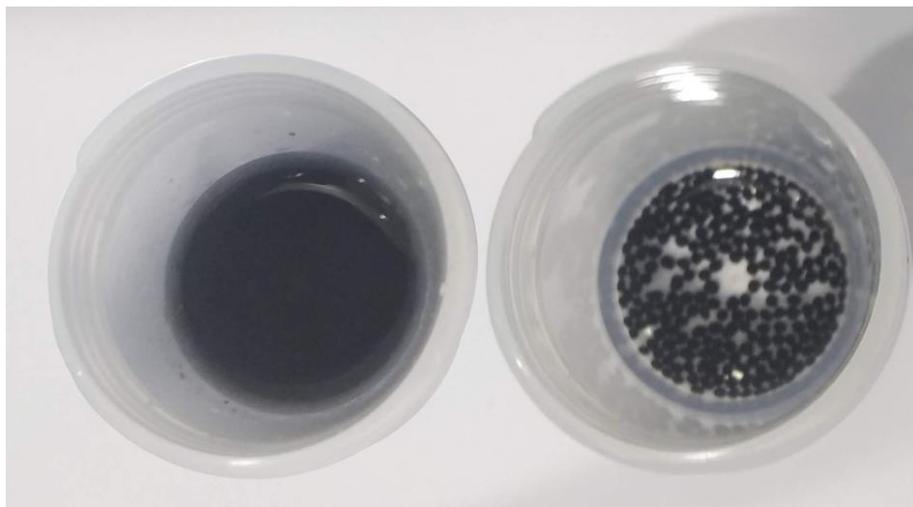


Figure 3.26 : De gauche à droite, aspect de Pd@CS-GO12% au bout de deux utilisations et de Pd@CS-GO7% après 4 utilisations

Une désactivation progressive des catalyseurs a été observée pour tous les catalyseurs recyclés. D'après l'équation 2.2, l'ammoniac est un produit qui se forme lors de la décomposition du formiate d'ammonium. En raison de la capacité du Pd à former des complexes,³⁰ il a été préalablement suggéré que des complexes $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ se forment à la surface du catalyseur. Le catalyseur s'empoisonne par l'ammoniac formée et ceci se traduit par une diminution de l'activité catalytique. Pour confirmer cette hypothèse de complexation et la faible activité catalytique qui en découle, nous avons utilisé une certaine quantité du précurseur $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ comme catalyseur dans les mêmes conditions de réaction. La quantité d'hydrogène produite n'était que de 11,05 μmoles .

Le TOF est un paramètre important qui permet de comparer l'activité des catalyseurs synthétisés à celle des matériaux décrits dans la littérature. Sur la figure 3.27, on constate qu'avec Pd@CS-GO7%, le TOF calculé est de l'ordre de 2300h^{-1} lorsque la réaction a lieu à 60°C en utilisant le méthanol comme solvant. Cette valeur a été déterminée en tenant compte de la dispersion métallique du Pd dans ce matériau qui est de 21%. Le TOF calculé pour Pd@CS-GO12% n'est que de 889h^{-1} car la dispersion du métal dans ce catalyseur est élevée (54%).

Le Turn Over Frequency est en général calculé en utilisant la relation suivante :

$$TOF = \frac{n_{R,in} - n_{R,out}}{n_{cat} \times t \times \text{dispersion métallique}}$$

Où :

- $n_{R,in}$: quantité de matière du réactif à transformer (en mol)
- $n_{R,out}$: quantité de matière du réactif à la fin de la réaction
- n_{cat} : quantité de matière du catalyseur utilisé (en mol)
- t : temps de la réaction
- dispersion métallique déterminée par chimisorption de CO ou autre technique.

Les TON et TOF sont généralement déterminés pour qu'on puisse comparer l'activité catalytique de nos matériaux avec ceux décrits dans la littérature.

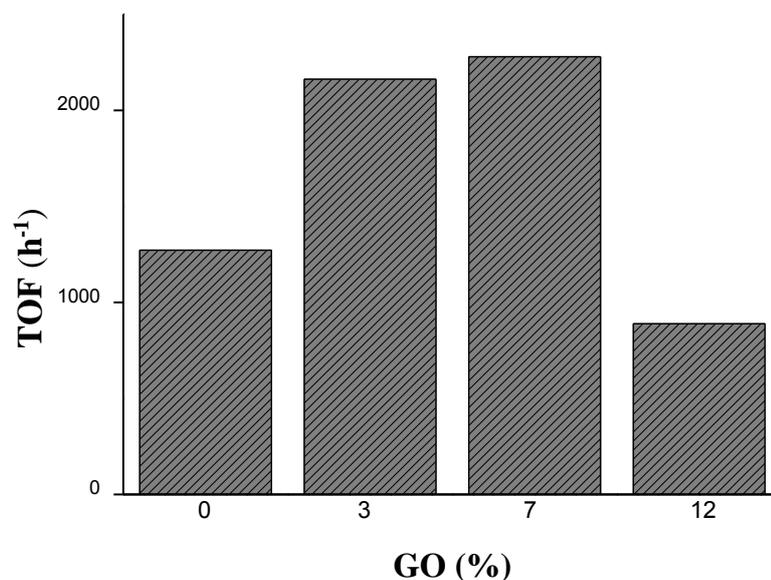


Figure 3.27 : Valeurs du Turn Over Frequency (TOF) trouvées pour les différents catalyseurs synthétisés

Tableau 3.3: Comparaison de l'activité catalytique de Pd@CS-GO7% avec des matériaux similaires décrits dans la littérature

Matériau	TON	TOF(h ⁻¹)	Dispersion métallique (%)	Conditions	Référence
Pd@CS-GO7%	1144,5	2289	21,14	60°C	32
Pd/N-HTC	557,6	8365	34,6	75°C	33
Pd/CN _{0,25}	138,3	5530	7,35	25°C	34

Dans notre cas, la quantité d'hydrogène a été déterminée par microGC. Dans les références 33 et 34, les quantités d'H₂ ont été déterminées à l'aide d'une burette connectée au réacteur. A partir des valeurs présentées sur le tableau 3.3, on constate que si l'on réfère au TON, notre catalyseur présente une meilleure activité catalytique. Alors que si l'on se réfère au TOF, le matériau Pd@CS-GO7% présente une activité catalytique inférieure. Il faut noter que dans notre cas le TOF a été déterminé après 30 min de réaction. Dans la référence 33 après 4 minutes de réaction et dans la référence 34 après seulement 1min30s.

3.6. Conclusion

Dans le présent chapitre, nous avons décrit la synthèse de nanoparticules de Pd supportées sur des aérogels composites à base de CS et GO. Les nanoparticules formées sont caractérisées par une petite taille (<2nm) et sont adéquates pour promouvoir la déshydrogénation du formiate d'ammonium.

Il a été trouvé qu'une proportion optimale de GO influe la surface spécifique des aérogels ainsi que la dispersion de l'espèce active. Le GO agit comme agent de réticulation 2D et permet de renforcer la structure des aérogels. Lorsque la quantité de GO est de 12%, une diminution de la surface spécifique est observée et les aérogels deviennent friables. La microscopie électronique a révélé la présence d'agrégats de GO dans les macropores de ce matériau.

Les matériaux ont été testés comme catalyseurs pour la déshydrogénation du formiate d'ammonium et ont démontré une bonne activité catalytique. Nous avons trouvé que pour ce type de réaction, la surface spécifique, la dispersion du métal et la taille des nanoparticules jouent un rôle crucial.

Cette étude a montré que le méthanol est le solvant approprié pour promouvoir la déshydrogénation de NH_4HCO_2 . Un TOF de 2289h^{-1} a été obtenu à 60°C par le catalyseur ayant la proportion optimale de GO (7%). Cette activité est comparable à celles généralement trouvées dans la littérature.

Une augmentation de la taille des nanoparticules a été observée et a été considérée comme principale cause de désactivation des catalyseurs. De plus, une augmentation du pH après chaque réaction nous a permis de déduire que l'ammoniac se forme lors de chaque réaction. La complexation de l'ammoniac avec les nanoparticules de Pd favorise la formation des $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ qui à leur tour favorisent l'empoisonnement de l'espèce catalytique et nuisent à son activité.

3.7. Partie expérimentale

3.7.1. Synthèse des aérogels Pd@CS

Dans un bécher de 100ml, 1000 mg de chitosane (MMW, ACROS Organics) sont dissous dans 50 ml d'une solution aqueuse d'acide acétique (1,25vol%). L'agitation est maintenue pendant 21h pour assurer une solubilisation complète du polysaccharide. La solution est précipitée goutte à goutte dans une solution de NaOH 4M. Les hydrogels sont maintenus sous agitation pendant 3h dans la solution basique puis sont lavés copieusement jusqu'à neutralisation du pH. Les hydrogels obtenus ont été ensuite immergés dans une solution aqueuse de Pd(NH₃)₄Cl₂.xH₂O (19 mM) pendant 24h. Les hydrogels ont été déshydratés par échange progressif d'eau par de l'éthanol en utilisant consécutivement quatre solutions avec une proportion relative eau-éthanol de 75-25, 50-50, 25-75 et 0-100. Pendant chaque échange eau-éthanol, les microsphères sont maintenues sous agitation pendant 10 min. Les alcogels obtenus ont été réduits par une solution de borohydrure de sodium et ont été finalement séchés avec un sécheur CO₂ supercritique automatisé.

3.7.2. Synthèse des aérogels Pd@CS-GOx%

Les mêmes étapes de synthèse des aérogels Pd@CS ont été suivies pour synthétiser Pd@CS-GOx%. Avant précipitation, une quantité déterminée de GO (correspondant à 3, 7 et 12% en masse) est exfoliée dans 50 ml d'une solution aqueuse d'acide acétique (1,25vol%). La dispersion du GO est ensuite ajoutée à 1g de chitosane. L'agitation a été maintenue pendant 21h pour assurer une solubilisation complète du chitosane. La solution CS-GOx% est précipitée goutte à goutte dans une solution de NaOH 4M. Le lavage des hydrogels, leur imprégnation par le Pd, l'échange progressif de l'eau par l'éthanol, la réduction et le séchage supercritique ont été utilisés pour préparer les aérogels Pd@CS-GOx%.

3.7.3. Déshydrogénation du formiate d'ammonium

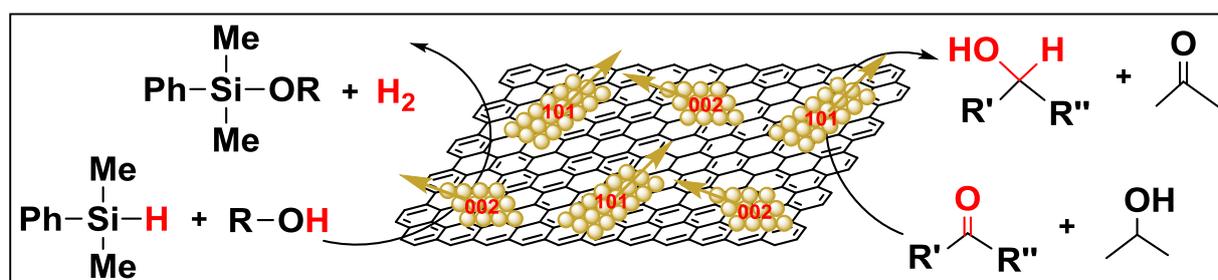
Les réactions ont été réalisées dans un réacteur de 130 ml sous agitation constante (250 rpm/min) à une température donnée (de 25°C à 60°C). Le réacteur a été purgé trois fois avec de l'argon. Une quantité déterminée de catalyseur est ajoutée à 10 ml d'une solution de formiate d'ammonium 1 M (10 mmoles de formiate d'ammonium dans le solvant utilisé). La quantité de Pd utilisée dans chaque réaction a été fixée à 11,75 µmoles. La formation de H₂ et CO₂ a été confirmée en injectant un volume de la phase gazeuse de la réaction dans un chromatographe Agilent 490 MicroGC. Aucune trace de CO n'a été formée. La quantité de chaque gaz formé a été déterminée en injectant un volume précis de la phase gazeuse. L'aire étant proportionnelle à la quantité injectée, en utilisant la pente de la droite d'étalonnage, on retrouve la quantité des gaz injectés.

3.8. Références

- (1) Navlani-García, M.; Mori, K.; Salinas-Torres, D.; Kuwahara, Y.; Yamashita, H. *Frontiers in Materials* **2019**, *6*.
- (2) Graetz, J. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 73.
- (3) Rosen, M. A.; Koochi-Fayegh, S. *Energy, Ecology and Environment* **2016**, *1*, 10.
- (4) Andersson, J.; Grönkvist, S. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 11901.
- (5) Uhrig, F.; Kadar, J.; Müller, K. *Energy Science & Engineering* **2020**, *8*, 2044.
- (6) Aakko-Saksa, P. T.; Cook, C.; Kiviaho, J.; Repo, T. *Journal of Power Sources* **2018**, *396*, 803.
- (7) Shimbayashi, T.; Fujita, K.-i. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 130946.
- (8) Eppinger, J.; Huang, K.-W. *ACS Energy Letters* **2017**, *2*, 188.
- (9) Li, S.; Singh, S.; Dumesic, J. A.; Mavrikakis, M. *Catalysis Science & Technology* **2019**, *9*, 2836.
- (10) Yi, N.; Saltsburg, H.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 816.
- (11) Su, J.; Yang, L.; Lu, M.; Lin, H. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 813.
- (12) Akbayrak, S.; Tonbul, Y.; Özkar, S. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *206*, 384.
- (13) Bi, Q.-Y.; Lin, J.-D.; Liu, Y.-M.; He, H.-Y.; Huang, F.-Q.; Cao, Y. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 11849.
- (14) Li, Z.; Yang, X.; Tsumori, N.; Liu, Z.; Himeda, Y.; Autrey, T.; Xu, Q. *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 2720.
- (15) Wang, Z.; Wang, C.; Mao, S.; Gong, Y.; Chen, Y.; Wang, Y. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 25791.
- (16) Wang, J.; Tan, H.; Jiang, D.; Zhou, K. *Nano Energy* **2017**, *33*, 410.
- (17) Hattori, M.; Einaga, H.; Daio, T.; Tsuji, M. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 4453.
- (18) Chen, Y.; Li, X.; Wei, Z.; Mao, S.; Deng, J.; Cao, Y.; Wang, Y. *Catalysis Communications* **2018**, *108*, 55.
- (19) El Kadib, A. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 217.
- (20) Kadib, A. E.; Bousmina, M.; Brunel, D. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2014**, *14*, 308.
- (21) Guibal, E. *Separation and Purification Technology* **2004**, *38*, 43.
- (22) Navarro, R.; Guzmán, J.; Saucedo, I.; Revilla, J.; Guibal, E. *Macromolecular Bioscience* **2003**, *3*, 552.
- (23) El Kadib, A. *The Chemical Record* **2020**, *20*, 753.
- (24) Frindy, S.; Primo, A.; Ennajih, H.; el kacem Qaiss, A.; Bouhfid, R.; Lahcini, M.; Essassi, E. M.; Garcia, H.; El Kadib, A. *Carbohydrate Polymers* **2017**, *167*, 297.
- (25) Zheng, X.; Zhao, J.; Xu, M.; Zeng, M. *Carbohydrate Polymers* **2020**, *230*, 115583.
- (26) Wu, K.; Liu, X.; Li, Z.; Jiao, Y.; Zhou, C. *Materials Science and Engineering: C* **2020**, *106*, 110162.
- (27) Wang, Z.; Xu, C.; Gao, G.; Li, X. *RSC Advances* **2014**, *4*, 13644.
- (28) Frindy, S.; Primo, A.; Lahcini, M.; Bousmina, M.; Garcia, H.; El Kadib, A. *Green Chemistry* **2015**, *17*, 1893.
- (29) Zhang, C.; Zhang, H.; Li, R.; Xing, Y. *RSC Advances* **2017**, *7*, 48189.
- (30) Dobrovolná, Z.; Červený, L. *Research on Chemical Intermediates* **2000**, *26*, 489.
- (31) Wang, Z.-L.; Yan, J.-M.; Wang, H.-L.; Ping, Y.; Jiang, Q. *Scientific Reports* **2012**, *2*, 598.
- (32) Anouar, A.; Katir, N.; El Kadib, A.; Primo, A.; García, H. *Molecules* **2019**, *24*, 3290.
- (33) Chaparro-Garnica, J.; Navlani-García, M.; Salinas-Torres, D.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8*, 15030.
- (34) Bi, Q.-Y.; Lin, J.-D.; Liu, Y.-M.; He, H.-Y.; Huang, F.-Q.; Cao, Y. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 11849.

Chapitre 4

Nanoparticules orientées et subnanométriques de Ru supportées sur le graphène et leur application en catalyse



4.1. Introduction

Les nanoparticules métalliques sont d'un grand intérêt car elles possèdent des propriétés physiques et chimiques complètement différentes de celles trouvées dans les métaux massifs « bulk metals ». ¹ Les propriétés intrinsèques d'une nanoparticule métallique émanent principalement de sa taille, sa forme et sa cristallinité. Ainsi en contrôlant ces paramètres, il est possible d'affiner davantage les propriétés des nanoparticules. La taille des nanoparticules joue un rôle fondamental en catalyse. En effet, en 1987 Haruta découvrit que l'activité catalytique des nanoparticules d'or pour l'oxydation du CO en CO₂ augmente lorsque celles-ci ont une taille plus petite que 5 nm. ² Outre l'effet de la taille, il a été trouvé que l'orientation des nanoparticules améliore drastiquement l'activité catalytique. ^{3,4} Les nanoparticules métalliques orientées sont généralement synthétisées par voie chimique ou colloïdale. ⁵ Cette approche consiste en deux étapes : la décomposition d'un précurseur métallique portant l'atome métallique et la nucléation des atomes métalliques libérés et leur assemblage en une forme et taille données. ⁶

Les nanoparticules obtenues par voie chimique sont souvent stabilisées par des ligands qui exercent un effet stérique en limitant leur croissance. Le ligand ne se contente pas uniquement de stabiliser la taille des NPs mais peut aussi avoir un impact sur leur structure cristalline. Des nanocristaux d'or avec une forme et facette cristallographique définies ont été synthétisées par voie colloïdale en utilisant la polyéthylénimine. Dans ce cas, le ligand s'adsorbe fortement sur la facette cristallographique exposée pendant la formation des nanocristaux et empêche leur croissance. ⁷

Un contrôle de la facette cristallographique exposée par la nanoparticule aurait une influence significative sur son activité et sa sélectivité dans la catalyse de différentes réactions. ^{4,8}

Des nanoparticules triangulaires d'argent orientées ont été synthétisées en réduisant une solution de nitrate d'argent et de citrate de sodium. ⁹ Ces nanoparticules ont démontré une excellente activité catalytique pour la réduction électrocatalytique du CO₂ en CO. Cette activité a été attribuée aux facettes cristallographiques (100) exposées. En effet, les facettes Ag(110) et Ag(100) possèdent une meilleure activité pour ce type de réaction contrairement à Ag(111). Ceci est principalement lié à l'adsorption du carboxyle qui est nettement plus forte dans le cas de (110) et (100). ¹⁰

Bien que la synthèse colloïdale ait donné lieu à des catalyseurs extrêmement actifs, ⁴ les conditions où ont lieu les réactions (hautes températures, utilisation de bases, solvants, etc.) favorisent généralement l'agglomération progressive des nanoparticules et leur précipitation. Ainsi récupérer le métal se trouvant en phase colloïdale devient difficile et la réutilisation de ces catalyseurs est souvent impossible. Pour faciliter la réutilisation des nanoparticules orientées synthétisées par voie colloïdale, celles-ci peuvent être supportées sur un solide. Grâce à sa surface spécifique élevée ainsi qu'à la présence d'un nuage d'électrons π , le graphène a été et est toujours considéré comme support de nanoparticules métalliques. ^{11,12} Ce nuage électronique joue un rôle important car il favorise les interactions avec les orbitales d partiellement occupées et qui caractérisent les métaux de transition. ¹³ Plusieurs catalyseurs décrits dans la littérature portent sur l'utilisation du graphène ou oxyde de graphène comme support. ¹¹ Seulement la majorité des procédures décrites consistent ou bien en une préformation de nanoparticules puis leur imprégnation sur le support ou l'imprégnation du support avec le précurseur métallique suivie d'une réduction chimique ou thermique. ¹⁴

Ainsi développer une approche permettant une synthèse simultanée des nanoparticules métalliques orientées et du graphène en une seule étape est fortement souhaitée. En 2015, le groupe Garcia a développé une approche permettant d'obtenir des nanoparticules orientées supportées sur le graphène mono ou multicouches par pyrolyse d'un mélange d'une solution aqueuse de polysaccharides et d'un précurseur métallique. ¹⁵

La même méthode a été ultérieurement appliquée à d'autres métaux (Au, ¹⁶ Ag, ¹⁷ Pt, ¹⁸ Cu ^{15,19} et Cu₂O ²⁰). L'activité catalytique de ces matériaux atteignant des TON et TOF de l'ordre de 10⁵ a largement dépassé celle des catalyseurs préalablement décrits en littérature. Les catalyseurs synthétisés par le groupe Garcia se préparent à partir d'une solution de chitosane et d'un précurseur métallique. Le mélange est déposé par spin coating sur un substrat de quartz. Les films obtenus sont ensuite pyrolysés à 900°C. Pour confirmer l'orientation des nanoparticules, la diffraction des rayons X associée à d'autres techniques de caractérisation telles que la microscopie électronique à transmission et la diffraction

d'électrons rétrodiffusés ont été utilisées. Conditionner les formes des nanoparticules métalliques pour exposer des facettes cristallographiques bien définies en fonction de l'atmosphère utilisée est propice à la conception de catalyseurs extrêmement actifs.²¹ Théoriquement, il a été démontré que l'atmosphère des réactions peut avoir un impact sur la surface exposée des nanoparticules et induire une transformation de forme.²² Wang et al, ont trouvé qu'en variant les atmosphères de prétraitement, différentes facettes cristallographiques peuvent être exposées. Sous azote, les nanoparticules de Fer ont une forme cubique et exposent préférentiellement les facettes (100). En utilisant l'H₂ comme atmosphère de prétraitement, les nanoparticules ont une forme icosaédrique et exposent les facettes (110).²²

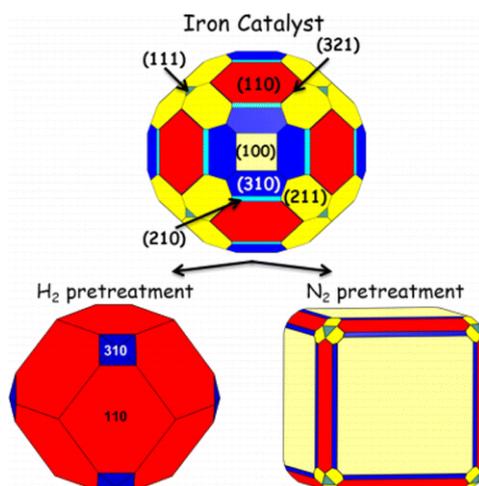


Figure 4.1 : Dépendance de la forme cristalline des nanoparticules métalliques de Fer de l'atmosphère de prétraitement²²

Théoriquement, il a été trouvé que les formes des nanoparticules de Ru évoluent significativement lorsqu'elles sont traitées thermiquement sous une atmosphère de CO. Cette transformation de forme influe drastiquement l'activité catalytique des nanoparticules dans la réaction de Fischer-Tropsch.²³ Récemment, il a été trouvé qu'en traitant des nanoparticules de Ru à structure cubique à faces centrées à de hautes températures et à hautes pressions d'hydrogène, leur nombre de coordination augmente et par conséquent plus de facettes cristallographiques sont exposées. De plus, il s'avère qu'un traitement thermique à haute température et à faible pression d'H₂ sont les conditions optimales pour favoriser l'exposition des facettes (111).²⁴

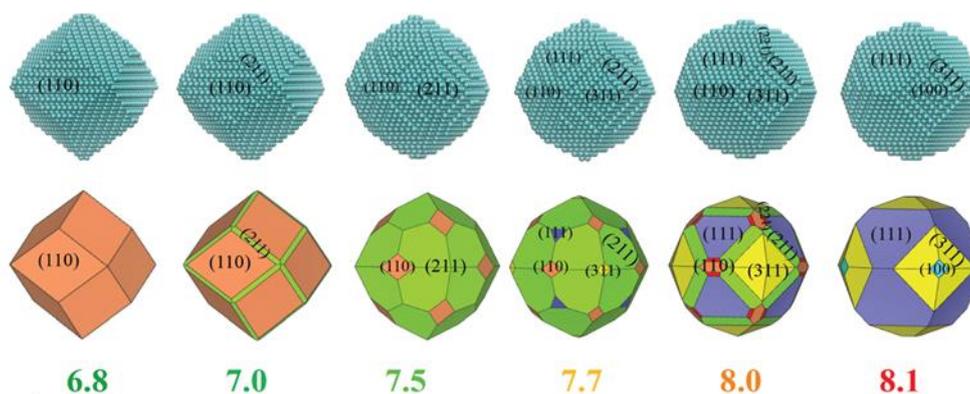


Figure 4.2 : Evolution de la structure cristalline des nanoparticules de Ru en fonction du nombre de coordination. Figure adaptée de la référence 23

Aucune approche synthétique permettant d'obtenir des nanoparticules ayant deux orientations préférentielles supportées sur le graphène n'a été rapportée jusqu'à présent. Dans ce chapitre, nous allons décrire la préparation de nanoparticules de Ru présentant une ou deux orientations préférentielles supportées sur le graphène. Les matériaux ainsi synthétisés seront dénotés comme suit :

- $\overline{Ru}(002)/G$ correspondant au matériau à base de graphène sur lequel sont supportées des nanoparticules de Ru présentant une orientation préférentielle (002)

- $\overline{Ru}(002-101)/G$ correspondant au matériau à base de graphène sur lequel sont supportées des nanoparticules de Ru présentant deux orientations préférentielles à savoir (002) et (101).

Ces matériaux seront utilisés comme catalyseurs de réactions de couplage déshydrogénatif des hydrosilanes et dans des réactions de réduction de la cyclohexanone en cyclohexanol par transfert d'hydrogène. En guise de comparaison, nous allons aussi décrire la méthode de synthèse d'aérogels de carbone sur lesquels sont supportées des particules subnanométriques de Ru. Ce matériau est dénoté $1\%Ru@A-CG$.

4.2. Synthèse des nanoparticules de Ru supportées sur le graphène

Nous nous sommes inspiré du protocole¹⁵ développé par notre groupe pour synthétiser le graphène et les nanoparticules métalliques de Ru orientées simultanément. Pour préparer $\overline{Ru}(002)/G$, un mélange d'une solution d'ammonium d'alginate et $Ru(NH_3)_6Cl_3 \cdot xH_2O$ est déposé par spin-coating sur un substrat de quartz. Le film obtenu est ensuite pyrolysé à 1000°C sous atmosphère d'argon.

Pendant la pyrolyse, les chaînes d'alginate, en absence d'oxygène, se transforment en graphène et le Ru(III) fortement adsorbé sur les chaînes d'alginate est réduit (Ru(0)). A de hautes températures, le Ru réduit s'agglomère jusqu'à formation de nanoparticules. Il a été observé que la croissance des nanoparticules métalliques est limitée grâce aux fortes interactions entre le polysaccharide et le précurseur métallique.^{25,26} En général dans ce type de synthèse, le pourcentage métallique utilisé et la température à laquelle est réalisée la pyrolyse ont un effet sur la taille des nanoparticules formées.¹⁶ Nous avons préalablement trouvé que la graphitisation est nettement améliorée en augmentant la température de pyrolyse et en utilisant une atmosphère enrichie en hydrogène.²⁷

Pour préparer $\overline{Ru}(002-101)/G$, nous avons procédé à pyrolyser les films à 1000°C sous atmosphère de 5% H_2 /95% d'Ar. Contrairement aux méthodes conventionnelles préalablement décrites pour la préparation de nanoparticules de Ru supportées sur le graphène où la synthèse du graphène et la formation des nanoparticules se font en différentes étapes,²⁸ l'approche développée par notre groupe permet de former en une seule étape les nanoparticules en même temps que le graphène. De ce fait, de fortes interactions entre le support et les nanoparticules sont créées. Afin de comparer l'effet de l'orientation sur les activités catalytiques, nous avons procédé à préparer des aérogels de carbone graphitisés sur lesquels sont supportées des nanoparticules de Ru. Le choix d'aérogels de carbone comme support réside dans le fait que par pyrolyse d'aérogels d'alginate, des carbones graphitiques à haute surface spécifique (de l'ordre de 400 m²/g) sont généralement obtenus.² Ce matériau ne présente aucune orientation.

Pour préparer $1\%Ru@A-CG$, des hydrogels d'acide alginique, obtenus par précipitation goutte à goutte d'une solution d'alginate de sodium dans une solution d'acide chlorhydrique (2M), sont imprégnés par une solution métallique de $RuCl_3$. Les hydrogels imprégnés ont été ensuite déshydratés dans des solutions à concentrations croissantes en éthanol. Les alcogels ont été séchés par CO_2 supercritique et les aérogels ont été finalement pyrolysés à 900°C sous une atmosphère de 5% H_2 /95% d'Ar. Nous avons choisi de précipiter la solution de l'alginate de sodium dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique au lieu d'une solution de chlorure de calcium car nous avons constaté que la quantité de sodium et calcium résiduels n'est pas négligeable après pyrolyse des aérogels précipités dans la solution de $CaCl_2$. Ces quantités peuvent donc avoir une influence sur l'activité catalytique.

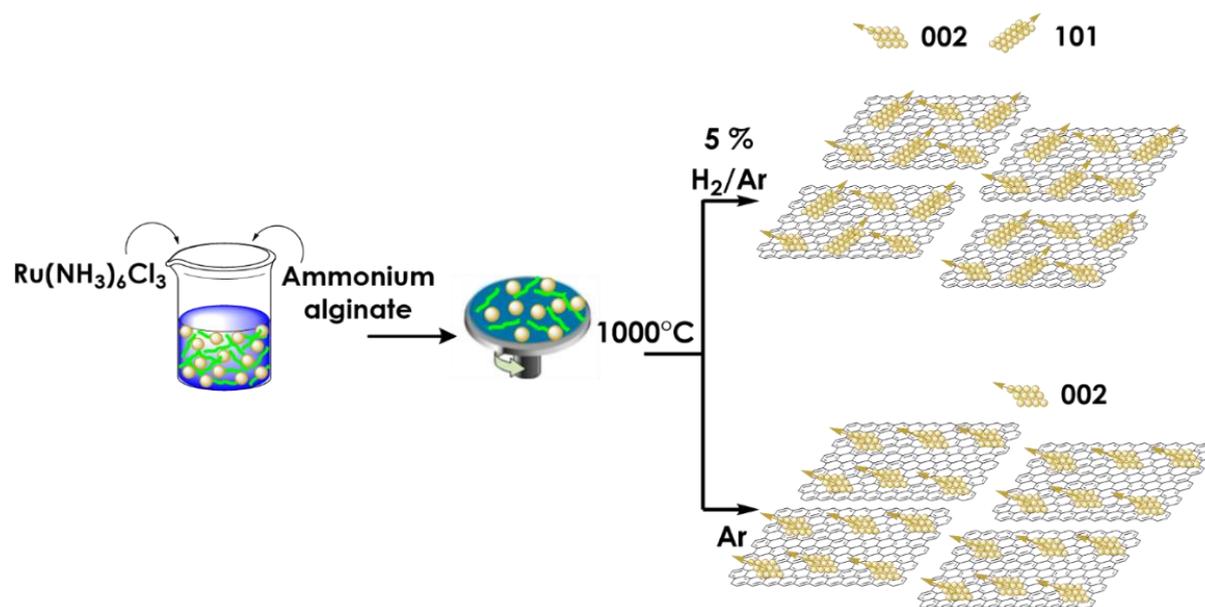


Figure 4.3 : Schéma illustratif de la procédure utilisée pour préparer des nanoparticules de Ru présentant une ou deux orientations préférentielles supportées sur le graphène

Au cours des optimisations réalisées pour pouvoir orienter les nanoparticules de Ru, différents précurseurs métalliques et différents polysaccharides ont été utilisés comme le chitosane, l'ammonium d'alginate et le sodium d'alginate. Les approches utilisées pour déposer le métal sur les polysaccharides ont aussi été optimisées.

Tableau 4.1 : Optimisation des paramètres

Matériau	Précurseur du graphène	Précurseur métallique	Pourcentage métallique	Conditions de pyrolyse		Orientation
				Température	Atmosphère	
Ru-G1	Alginate d'ammonium	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	50mM	1000°C	$5\% \text{H}_2/\text{Ar}$	Aucune
$\overline{\text{Ru}}(002)/\text{G}$	Alginate d'ammonium	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	20%	1000°C	Ar	002
$\overline{\text{Ru}}(002-101)/\text{G}$	Alginate d'ammonium	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	20%	1000°C	$5\% \text{H}_2/\text{Ar}$	002-101
Ru-G2	Alginate de sodium	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	20%	1000°C	$5\% \text{H}_2/\text{Ar}$	Aucune
Ru-G3	Chitosane	RuCl_3	20%	1000°C	$5\% \text{H}_2/\text{Ar}$	Aucune

Dans les études préalablement publiées par notre groupe, les nanoparticules métalliques orientées et supportées sur le graphène ont été obtenues comme suit :

- Soit par mélange du sel métallique avec la solution aqueuse du polysaccharide puis dépôt sur des substrats de quartz par spin coating,¹⁶
- Ou bien dépôt des solutions de polysaccharides sur les substrats de quartz puis imprégnation de ces substrats de métal par immersion dans des solutions métalliques à différentes concentrations.¹⁸

Bien que la deuxième approche ait démontré son efficacité pour les nanoparticules de Pt,¹⁶ dans le cas du Ru, une faible adsorption du métal a été observée et par conséquent les films obtenus après pyrolyse

ne présentait aucune orientation. Le matériau obtenu présentait tous les plans caractéristiques du Ru métallique à structure hexagonale compacte (Ru-G1).

4.3. Caractérisation des nanoparticules de Ru supportées sur le graphène

4.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée comme première technique de caractérisation pour confirmer l'orientation préférentielle des nanoparticules préparées par pyrolyse. Dans une étude publiée en 2003, des films de Ru obtenus par dépôt chimique en phase vapeur dans une atmosphère contenant 98% d'Ar et 2% d'O₂ s'orientaient de manière préférentielle.³⁰ La facette cristallographique préférentielle était la 002 et les auteurs ont attribué cette orientation préférentielle au fait que les plans (001) possèdent l'espace interplanaire cristallographique le plus court au sein de la structure hexagonale du Ru métallique et par conséquent devraient être la direction de croissance la plus préférable et stable thermodynamiquement.

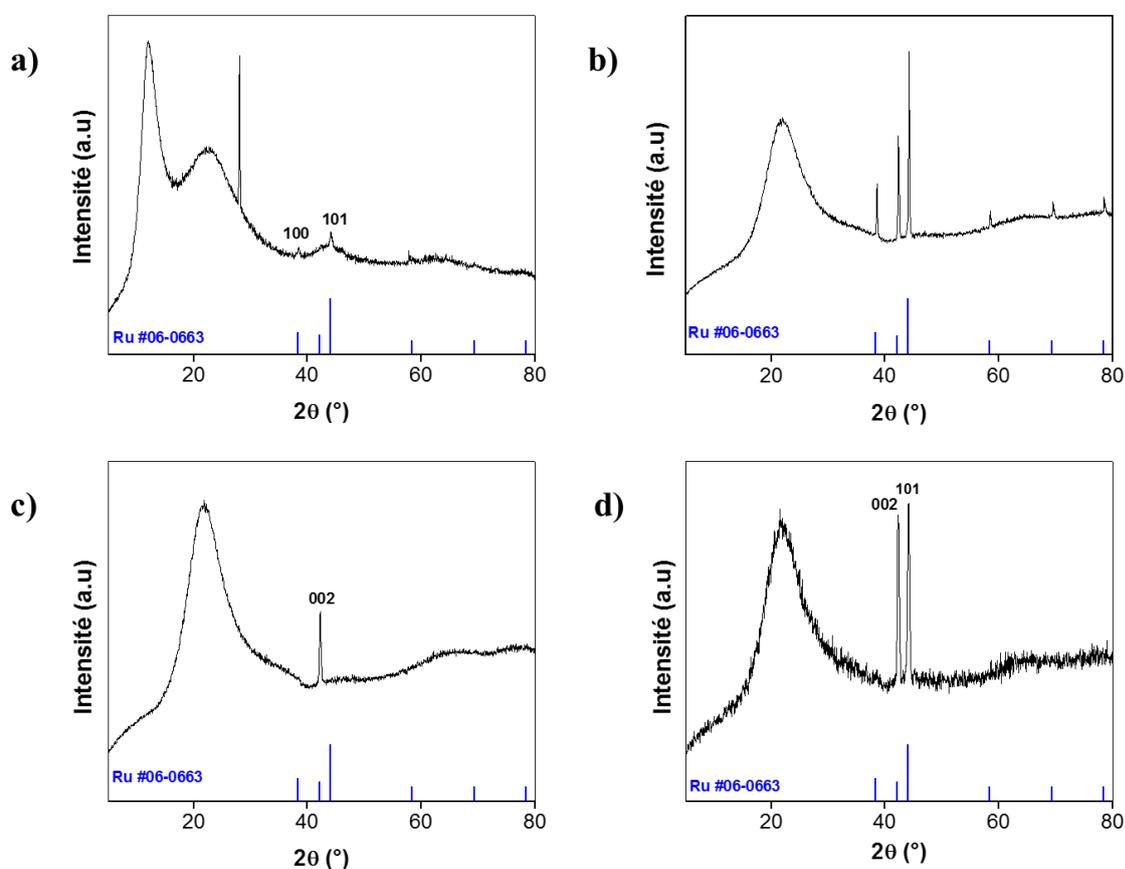


Figure 4.4 : Diffractogrammes des rayons X de a) 1%Ru@A-CG, b) Ru-G1 c) $\overline{Ru}(002)/G$ et d) $\overline{Ru}(002-101)/G$

Sur la figure 4.4 sont représentés les diffractogrammes des matériaux préparés. Dans le cas de 1%Ru@A-CG, l'intensité des pics est très faible. En général une faible intensité des pics de diffraction peut se traduire par deux phénomènes soit par une faible teneur en métal ou par la formation de nanoparticules métalliques de très petite taille. Pour déterminer la teneur en métal, une certaine quantité d'aérogels a été dispersée dans un certain volume d'eau régale et chauffée à 100°C pendant 24h pour assurer une meilleure lixiviation du Ru du support. Le lixiviat obtenu a ensuite été analysé par ICP-OES. La quantité trouvée après analyse de 1%, n'étant pas négligeable, nous a permis de déduire en un premier temps que la taille des nanoparticules est infiniment petite. En revanche, dans les diffractogrammes des matériaux $\overline{Ru}(002)/G$ et $\overline{Ru}(002-101)/G$, l'intensité des pics est bien définie. Dans des études antérieures,^{15,16,31} l'absence de certains pics de diffraction a été considérée comme preuve irréfutable de l'orientation préférentielle des nanoparticules métalliques. Dans le cas de

$\overline{Ru}(002)/G$, l'apparition d'un seul pic à 42° coïncidant avec le plan ou facette 002 permet de confirmer que les nanoparticules formées ont crû préférentiellement selon cette direction. Cette orientation observée a été expliquée dans les études préalables comme étant le résultat de la formation simultanée du graphène et des nanoparticules métalliques. Dans le cas de $\overline{Ru}(002-101)/G$ et contrairement à $\overline{Ru}(002)/G$, obtenu en effectuant une pyrolyse dans un milieu contenant 5% d' H_2 et 95% d'Ar, deux pics de diffraction apparaissant à 42° et 44° et correspondant aux plans (002) et (101) respectivement, indiquent que l'ajout de l'hydrogène à l'atmosphère de pyrolyse favorise la croissance des plans (101). Il est important de noter que l'obtention de nanoparticules présentant deux orientations préférentielles obtenues en une seule étape n'a jamais été rapportée. L'intérêt de synthétiser ce type de matériau réside dans le fait qu'on puisse comparer l'activité catalytique des différentes facettes cristallographiques expérimentalement. En effet, il a été préalablement trouvé que pour une réaction définie, certaines facettes cristallographiques sont beaucoup plus actives que d'autres et ceci est généralement lié à une meilleure adsorption des réactifs sur ces facettes.¹⁰

4.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée en un premier temps pour révéler la texture des matériaux préparés. Concernant les films $\overline{Ru}(002)/G$ et $\overline{Ru}(002-101)/G$, elle a aussi permis de révéler la distribution des nanoparticules de Ru sur les multicouches de graphène. Sur la figure 4.5 sont présentées les images MEB des trois matériaux préparés ainsi que l'histogramme de distribution de la taille des nanoparticules de Ru pour $\overline{Ru}(002)/G$ et $\overline{Ru}(002-101)/G$. Dans le cas de $\overline{Ru}(002)/G$, une surface lisse sans fissuration est observée sur laquelle apparaissent des nanoparticules de Ru distribuées de façon non homogène. Par ailleurs, à l'échelle micrométrique, ces nanoparticules présentent un motif dendritique sur le graphène qui est dû à la coalescence et agrégation des atomes de Ru sur les feuillets de graphène pendant la pyrolyse. La distribution de la taille des nanoparticules révèle la présence et coexistence de petites particules de l'ordre de 10 nm et de grandes particules de 150 nm. La taille moyenne trouvée après comptage statistique est de 60nm. Cette large distribution reflète la tendance des nanoparticules de Ru à s'agréger à de hautes températures. Il faut noter que les matériaux présentant une orientation préférentielle ont été obtenus en utilisant une charge métallique de 20% en masse par rapport à l'acide alginique. En diminuant la charge métallique à 5%, une taille moyenne plus petite et une distribution de taille plus étroite ont été observées. Bien que les images MEB de $\overline{Ru}(002-101)/G$ présentent de nombreuses similarités avec celles de $\overline{Ru}(002)/G$ en terme de structuration dendritique et en terme de distribution non uniforme de la taille des nanoparticules, l'influence de l' H_2 se reflète par une distribution de taille plus étroite. Quant aux aérogels obtenus après pyrolyse, ceux-ci possèdent une structure poreuse résultant de l'interconnexion des fibres du polysaccharide. Le fait que les nanoparticules de Ru ne peuvent être observées à ces échelles confirme la formation de petites nanoparticules. La présence du Ru sur les microsphères a été mise en évidence par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Le mapping de l'élément de Ru obtenu par EDS révèle une distribution homogène du métal sur la microsphère (figure 4.5)

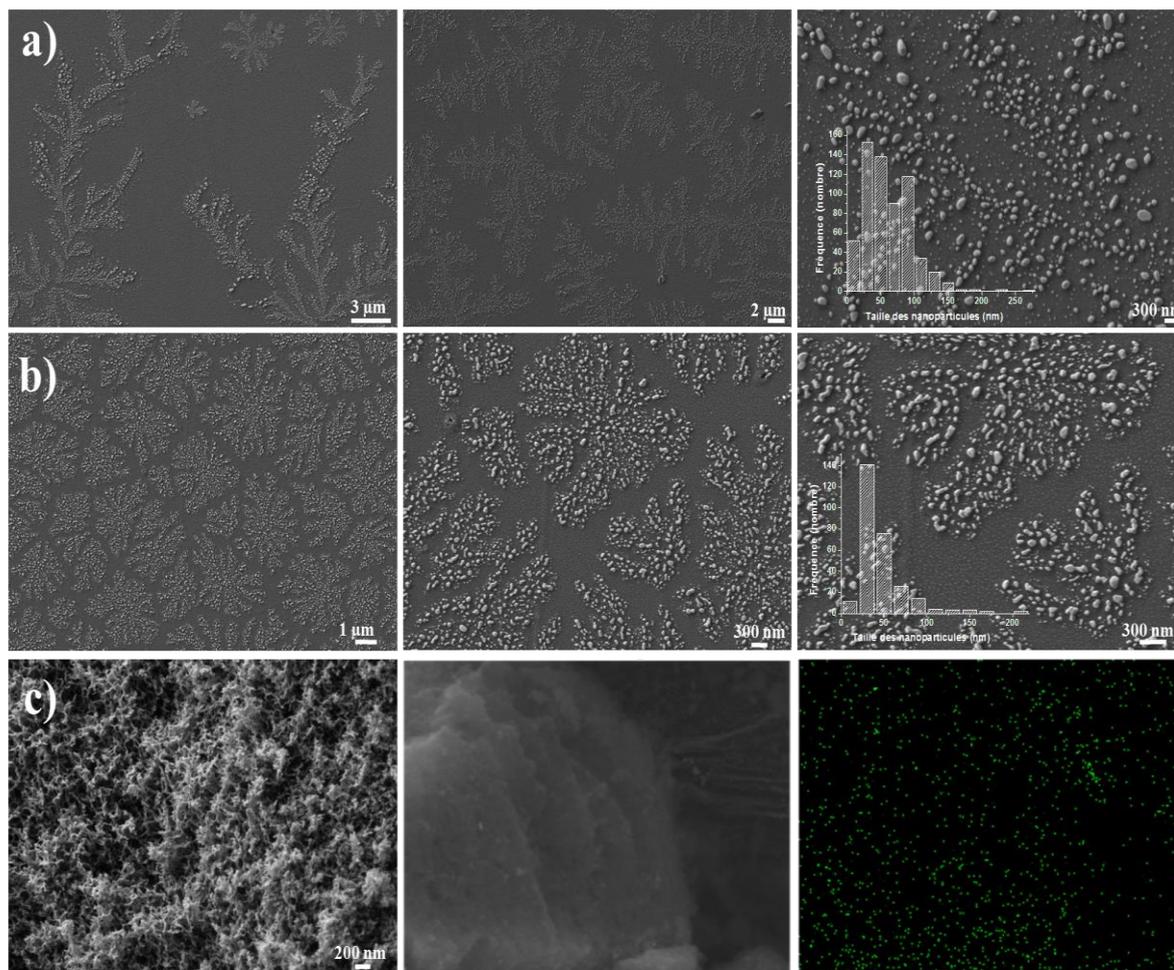


Figure 4.5 : Images MEB de a) $\overline{Ru}(002)/G$, b) $\overline{Ru}(002-101)/G$, c) $1\%Ru@A-CG$ à différentes échelles. Les histogrammes incrustés sur les images a) et b) représentent la distribution de la taille des nanoparticules de Ru

4.3.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les images MET de $\overline{Ru}(002)/G$ révèlent la présence de petites nanoparticules dont la taille varie entre 5 et 10 nm ne pouvant être observées en microscopie électronique à balayage (Figure 4.6). A des échelles de l'ordre de 5 nm, il est possible de distinguer les plans réticulaires des nanoparticules métalliques. En mesurant la distance entre ces plans, nous pouvons identifier le plan ou facette exposée et dans notre cas confirmer l'orientation ou non de la nanoparticule. Dans le cas de $\overline{Ru}(002)/G$, la diffraction électronique des nanoparticules de Ru présentes sur l'échantillon montre qu'il s'agit de monocristaux avec une distance interplanaire de 2.12 Å correspondant au plan (002). Cette observation vient donc confirmer l'information obtenue par diffraction des rayons X.

Dans le cas de $\overline{Ru}(002-101)/G$, des nanoparticules coalescentes de différentes forme et taille peuvent être distinguées sur la figure 4.6. Les distances interplanaires calculées pour ces deux nanoparticules sont de 2,12 et 1,99 Å correspondant aux plans 002 et 101, respectivement. Les images MET de $1\%Ru@A-CG$ révèlent une taille nettement plus petite qui peut être à peine distinguée.

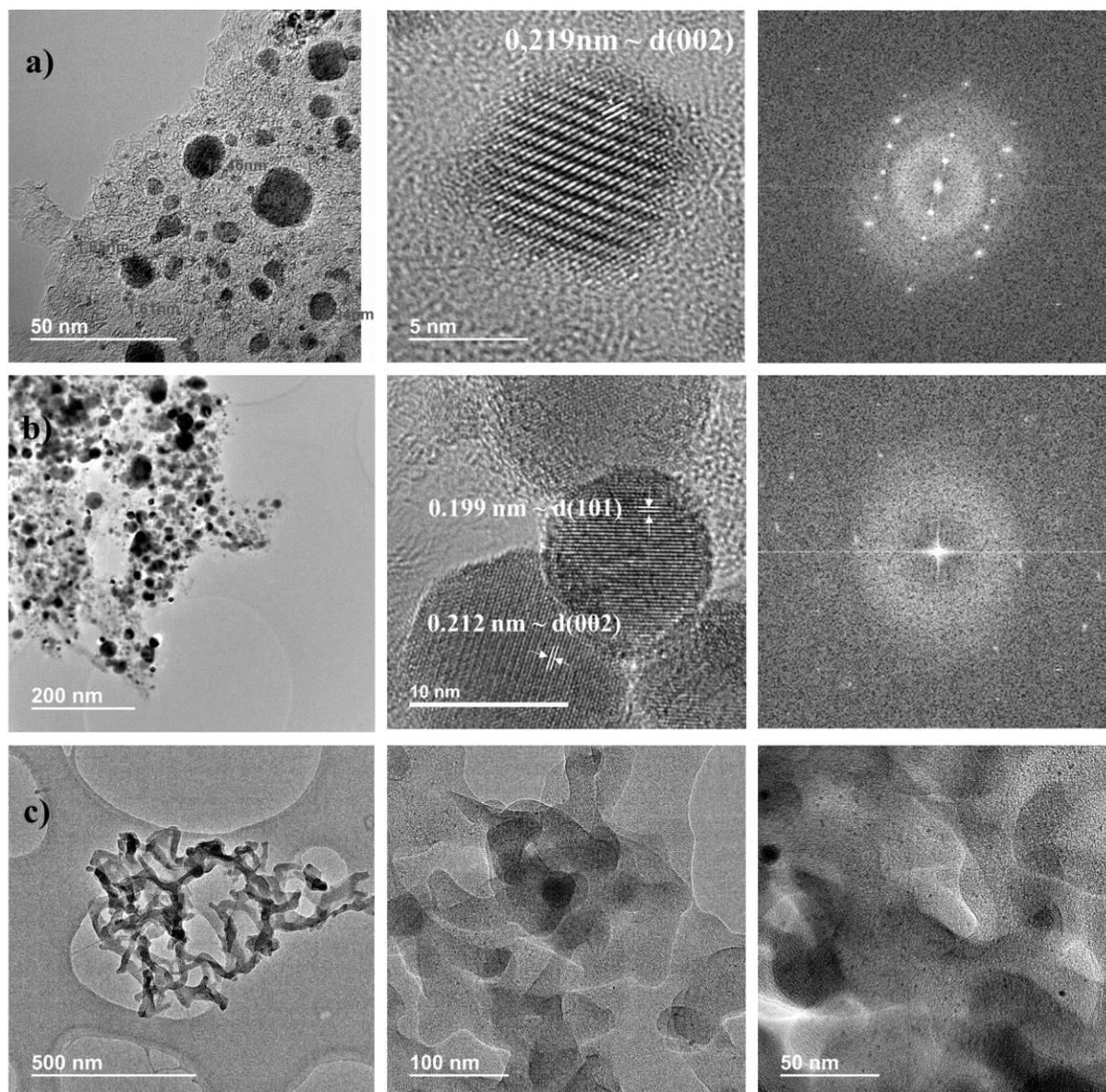


Figure 4.6 : Images MET et MET-HR de a) $\overline{Ru}(002)/G$, b) $\overline{Ru}(002-101)/G$, c) $1\%Ru@A-CG$. Sur les images des matériaux des nanoparticules orientées, l'image à droite représente la diffraction électronique.

4.3.4. Microscopie électronique en transmission à balayage (METB)

La microscopie électronique en transmission à balayage (METB ou STEM en anglais) a été utilisée pour déterminer la taille des NPs de Ru supportées sur l'aérogel avec exactitude. En ce qui concerne les films $\overline{Ru}(002)/G$ et $\overline{Ru}(002-101)/G$, la METB a été combinée avec l'EDS pour confirmer la nature des nanoparticules. La technique METB permettant l'acquisition des images en champ sombre annulaire à grand angle (High Angle Annular Dark Field, HAADF), il est donc plus facile de déterminer la taille des nanoparticules supportées sur $1\%Ru@A-CG$ qui sont difficilement distinguées sur les clichés MET (figure 4.6). La taille moyenne des nanoparticules trouvée est de 0,99nm (figure 4.7) La distribution de la taille des nanoparticules étant étroite révèle une bonne stabilisation du métal par les aérogels.

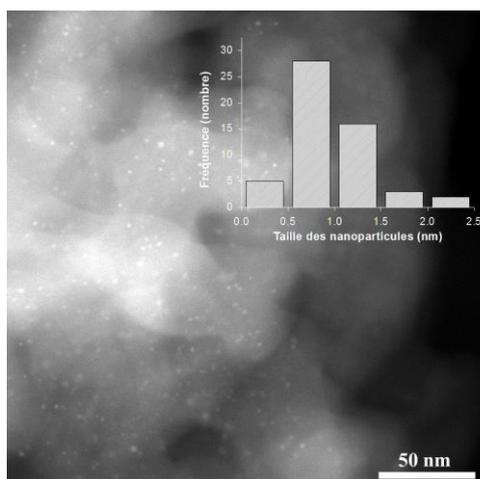


Figure 4.7 : Image METB de 1%Ru@A-CG et distribution de taille des nanoparticules

Dans le cas des films de nanoparticules orientées, la technique METB associée à l'EDS a permis de confirmer que les nanoparticules supportées sur les feuillets de graphène correspondent à l'élément Ru (figure 4.8). Le mapping de Ni apparaît car l'échantillon a été déposée sur une grille de Ni.

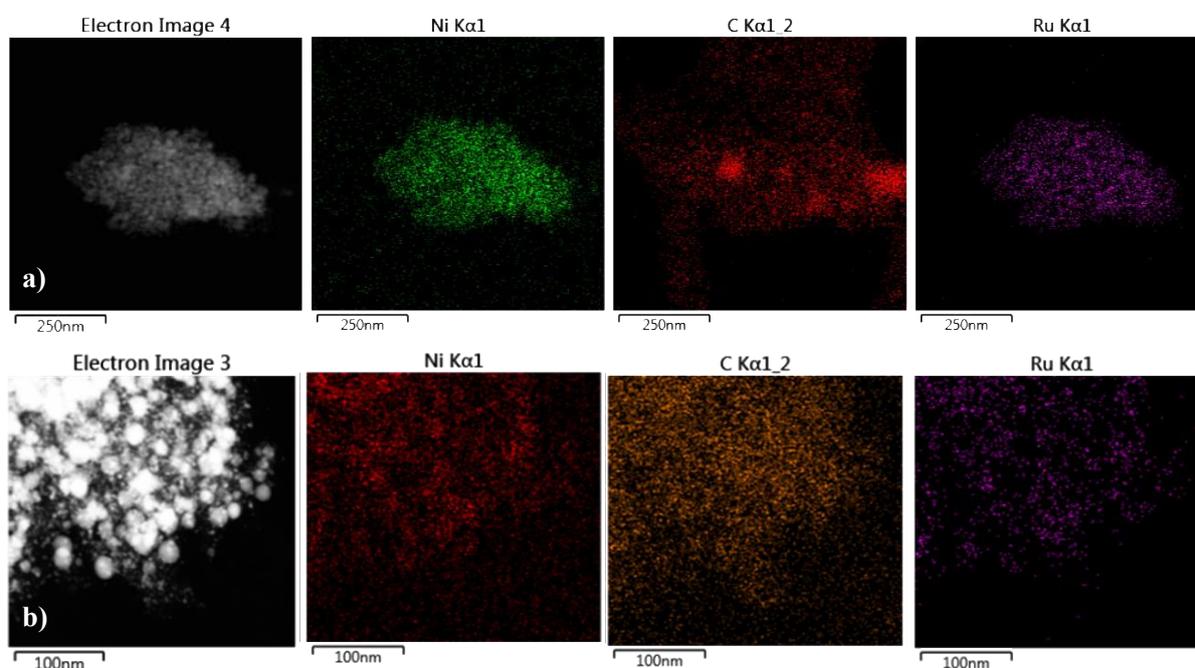


Figure 4.8 : Images METB de a) $\overline{Ru}(002)/G$ et b) $\overline{Ru}(002-101)/G$ et mapping élémentaire des différents éléments présents sur les matériaux

4.3.5. Microscopie à force atomique (AFM)

Des études ont montré préalablement que les propriétés physiques des matériaux à base de graphène sont déterminées par leur structure, en particulier l'épaisseur et les défauts ou présence de contaminants.³² La microscopie à force atomique est la technique la plus utilisée pour déterminer l'épaisseur du graphène déposé sur un substrat. En effet, grâce à sa résolution subnanométrique, les informations concernant la surface du film peuvent recueillies grâce à une sonde qui la balaye. Il a été démontré par notre groupe que l'épaisseur du film obtenu par pyrolyse de films de chitosane dépend de la vitesse à laquelle le dépôt par spin coating est réalisé. En effet, plus la vitesse augmente plus fine est la couche déposée. Dans notre cas, nous avons utilisé une vitesse de 4000 révolutions par minute, par conséquent l'épaisseur doit être de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. D'autant plus, la hauteur des nanoparticules déposées sur ces couches de graphène peut aussi être calculée. Dans notre cas, il est

important de déterminer la hauteur des nanoparticules supportées sur les films et voir l'effet que peut avoir l'ajout de l'hydrogène à l'atmosphère de pyrolyse sur la croissance des nanoparticules.

Pour pouvoir déterminer l'épaisseur du film et par conséquent déterminer le nombre de couches de graphène, la surface du film est rayée avec une pointe de diamant de telle façon à ce qu'on puisse distinguer les multicouches de graphène du substrat de quartz. La figure 4.9 montre des images AFM topographiques sur une échelle de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ et de $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ pour $\overline{Ru}(002)/G$ et $\overline{Ru}(002-101)/G$ respectivement. Les profils de lignes sur les deux images sont aussi représentés sur la figure 4.9. La distance verticale trouvée pour $\overline{Ru}(002)/G$ est de 13,5nm alors que celle trouvée pour $\overline{Ru}(002-101)/G$ est de 19,5 nm. Ces épaisseurs restent comparables et indiquent que l'ajout de l'hydrogène à l'atmosphère de pyrolyse n'a pas un effet apparent sur l'épaisseur des multicouches obtenues.

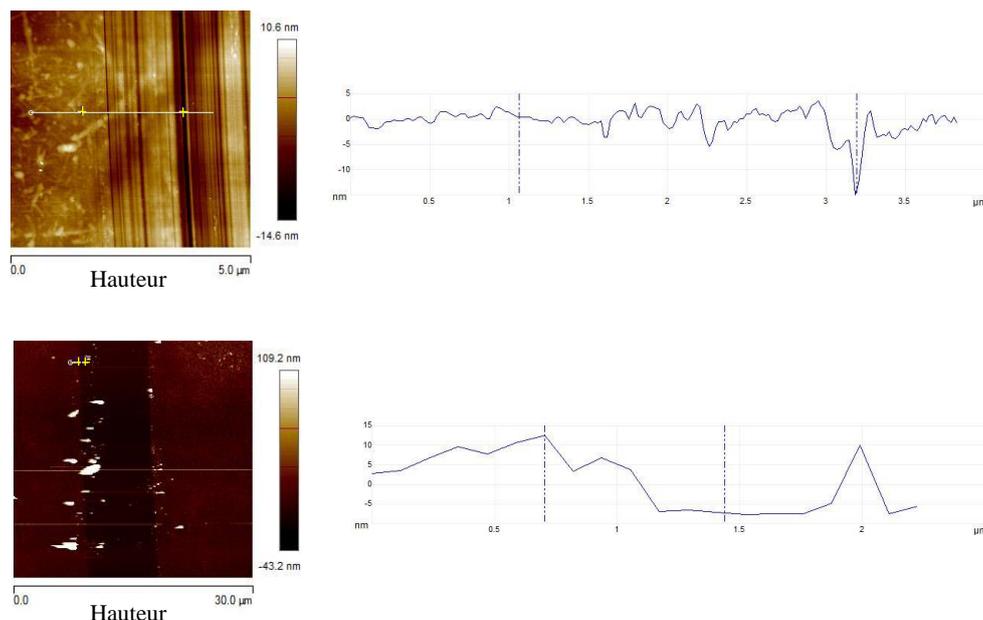


Figure 4.9 : Images AFM topographiques de a) $\overline{Ru}(002)/G$ et b) $\overline{Ru}(002-101)/G$. Les profils de ligne correspondent aux zones délimitées par les croix jaunes dans les images topographiques

La hauteur des nanoparticules a été déterminée par AFM. Comme on peut le constater sur l'image 4.10, des nanoparticules de hauteur plus ou moins uniformes sont distribuées sur la surface des matériaux. La hauteur des nanoparticules moyenne trouvée pour $\overline{Ru}(002)/G$ est de 4,3nm alors que celle trouvée pour $\overline{Ru}(002-101)/G$ est de 7,6 nm. Les films $\overline{Ru}(002)/G$ et $\overline{Ru}(002-101)/G$ possèdent tous les deux la facette (002) en commun, mais diffèrent par la hauteur vu que la facette 101 est moins développée dans le film $\overline{Ru}(002)/G$ que dans $\overline{Ru}(002-101)/G$. On peut donc conclure que l' H_2 fait croître les nanoparticules de Ru dans le sens de la hauteur, développant ainsi la facette cristallographique (101).

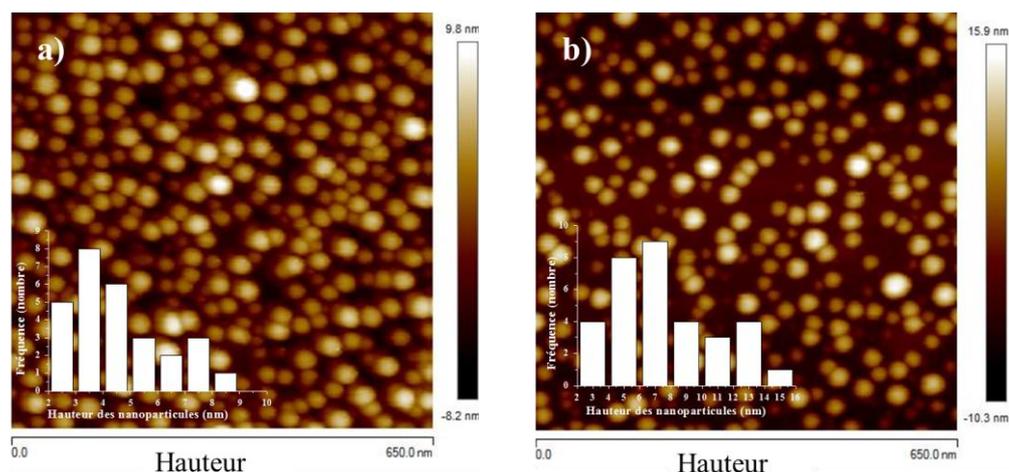


Figure 4.10 : Images AFM frontales de a) $\overline{Ru}(002)/G$ et b) $\overline{Ru}(002-101)/G$ montrant la distribution des nanoparticules sur la surface des films. Sur les deux images sont aussi représentées les distributions de la hauteur des nanoparticules.

4.3.6. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayons X a été utilisée pour déterminer l'état d'oxydation du Ru dans les films. Le spectre XPS obtenu a été traité et analysé au moyen du logiciel CASA XPS qui permet de déconvoluer les spectres et quantifier les différents éléments présents dans le matériau. Pour ce faire, les spectres sont calibrés en prenant comme référence le pic de carbone à 284,5 eV.

Les spectres des films de Ru déposés sur le graphène sont représentés sur la figure 4.11. Les pics Ru3d et C1s ont des positions coïncidentes. Dans le cas de $\overline{Ru}(002)/G$, nous pouvons observer que le pic Ru3d est divisé en deux singulets centrés autour de 280,11 et 284,31 eV correspondant aux orbitales 3d_{5/2} et 3d_{3/2} respectivement. Alors que le pic Ru3d_{3/2} coïncide avec le signal C1s, Ru3d_{5/2} est déconvolué en une seule composante correspondant au Ru métallique. Un décalage de l'énergie de liaison d'une valeur de -0,19 eV par rapport à la valeur de référence de l'orbitale Ru3d_{5/2} indique que la densité électronique de Ru(0) est beaucoup plus élevée. Ce décalage et changement d'énergie de liaison ont été préalablement observés dans le cas des nanoparticules métalliques orientées supportées sur le graphène.¹⁶ En effet, ce décalage à des énergies de liaison plus faibles ou plus élevées a été attribué aux fortes interactions entre le métal et le support qui s'opèrent par un transfert de charge du graphène au métal.¹³

Dans le cas de $\overline{Ru}(002-101)/G$, aucun décalage d'énergie de liaison par rapport aux valeurs de référence de Ru(0) n'est observé. Les pics de Ru apparaissant à 280,33 et 284,53 eV correspondent aux orbitales 3d_{5/2} et 3d_{3/2} respectivement. En comparant les spectres de $\overline{Ru}(002-101)/G$ et de $\overline{Ru}(002)/G$, on constate que la proportion atomique de surface relative de Ru est environ deux fois plus élevée que celle trouvée pour $\overline{Ru}(002)/G$. Ces observations peuvent être rationalisées en considérant la hauteur des nanoparticules de Ru dans les deux matériaux. En effet, nous avons trouvé par AFM que les nanoparticules de Ru formées dans le cas de $\overline{Ru}(002-101)/G$ sont deux fois plus hautes que celles formées pour $\overline{Ru}(002)/G$. Vu que les nanoparticules dans le cas de $\overline{Ru}(002-101)/G$ sont plus hautes, une interaction avec le plan basal du graphène est plus faible et par conséquent une contribution de Ru beaucoup plus élevée est attendue. Le manque d'interaction entre le graphène et le Ru(0) dans le cas de $\overline{Ru}(002-101)/G$ est reflété par l'absence de décalage des pics des orbitales de Ru(0) vers d'autres énergies de liaisons plus élevées ou plus faibles.

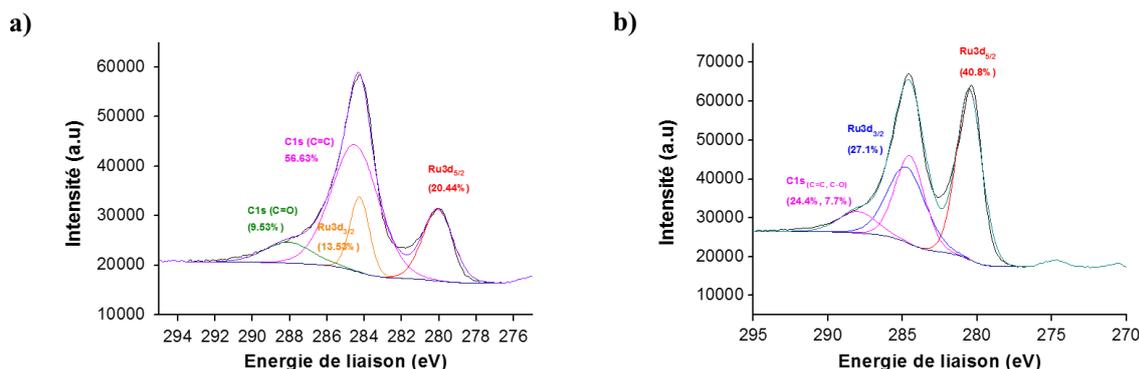


Figure 4.11 : Spectres XPS haute résolution Ru3d+C1s de a) $\overline{Ru}(002)/G$ et b) $\overline{Ru}(002-101)/G$ avec déconvolution des différents éléments

4.3.7. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des films contenant des nanoparticules de Ru orientées supportées sur le graphène à défauts montrent des signaux faibles en raison de la faible épaisseur des films déposés. Des pics à environ 2900, 2700, 1600 et 1350 cm^{-1} attribuables aux pics G + D, 2D, G et D du graphène à défauts ont été enregistrés. Pour les films $\overline{Ru}(002-101)/G$, ces bandes sont plus étroites, un fait attribué à la présence de l' H_2 dans l'atmosphère de pyrolyse. En effet, dans une étude récente,²⁷ il a été démontré que l'ajout d'hydrogène à l'atmosphère de pyrolyse améliore la qualité du graphène obtenu. Dans ce cas, malgré leur faible intensité, les pics ont une meilleure résolution. Un pic étroit indique une meilleure qualité de graphène et un empilement de quelques couches. Aucun pic correspondant aux oxydes de Ru n'a été détecté. De plus, les bandes apparaissant à des décalages Raman inférieurs à 1000 cm^{-1} correspondent aux bandes Raman du quartz. Ceci nous permet de confirmer davantage que les couches de graphène déposées sont fines. Dans le spectre Raman des aérogels de carbone graphitisé, les bandes D et G apparaissant à 1350 et 1598 cm^{-1} sont caractéristiques du graphène obtenu par pyrolyse des polysaccharides.²⁹ Ces deux bandes sont accompagnées d'une autre bande située à 2700 cm^{-1} correspondant à la bande 2D. Le ratio I_D/I_G trouvé est de 0,8. Cette valeur est très communément trouvée pour ce type de matériau.²⁹

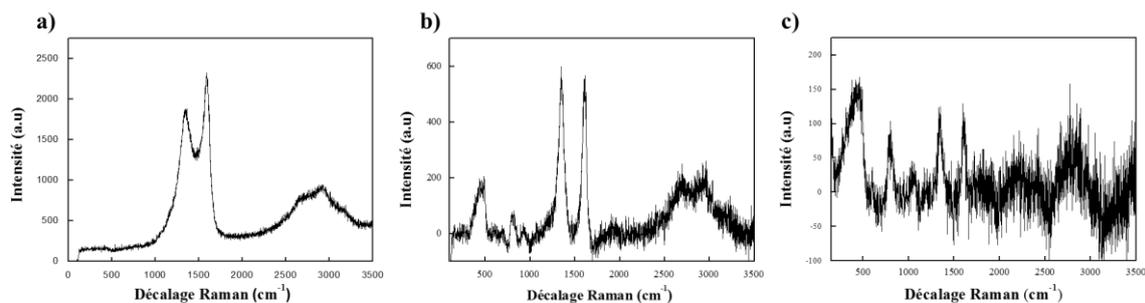


Figure 4.12 : Spectres Raman de a) 1%Ru@A-CG, b) $\overline{Ru}(002)/G$ et c) $\overline{Ru}(002-101)/G$

4.3.8. Calculs théoriques

Pour rationaliser la double orientation obtenue lorsque l'atmosphère de pyrolyse a été changée, des calculs théoriques ont été réalisés. Selon les calculs réalisés, il est trouvé que la facette (002) est plus stable thermodynamiquement. Ceci explique sa formation préférentielle par pyrolyse sous argon. Il est connu que l'adsorption de molécules ou gaz sur un atome est fortement modulé par la localisation de cet atome en surface. Par exemple, chaque atome présent en surface d'une nanoparticule a la possibilité d'adsorber deux H.³³ Pour comprendre le phénomène d'adsorption des différents gaz utilisés pendant la pyrolyse sur les facettes cristallographiques, une analyse des potentiels électrostatiques de surface a été faite. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP ; Molecular Electrostatic Potential) calculé révèle des phénomènes différents pour chacune des facettes (002) et (101). La facette (002) est caractérisée par des potentiels de surface positifs alors que la facette (101) est caractérisée par des potentiels négatifs. Lorsque ces facettes sont supportées sur le graphène, ces potentiels sont atténués significativement.

L'interaction entre un feuillet de graphène et le plan (002), caractérisée par une courte distance de l'ordre de 2,19-2,29 Å, indique une forte interaction ($E_{\text{int}}=-2,35\text{eV}$). En vue de sa stabilité thermodynamique et sa forte interaction avec le graphène, il est donc attendu que celle-ci se forme pendant la pyrolyse sous argon.

Un autre phénomène est observé lorsque l'atmosphère est enrichie en hydrogène. En effet, il est trouvé que l' H_2 peut être chimisorbé et dissocié sur les deux facettes, néanmoins l'adsorption de H_2 sur le plan (101) est plus favorisée d'un point de vue énergétique ($-0,49\text{eV}$ pour Ru(101) contre $-0,28\text{eV}$ pour Ru(002)). Récemment, il a été trouvé que les nanoparticules de Ru subissent des changements structuraux lorsqu'elles sont traitées à haute température sous un flux d'hydrogène important et ainsi plus de facettes cristallographiques sont exposées. Selon nos calculs, il est trouvé que pendant la formation de la facette (002), l'hydrogène présent dans l'atmosphère s'adsorbe et inhibe la croissance de celle-ci. Ceci induit une restructuration pendant laquelle le plan (101) se développe à cause de sa plus grande énergie d'adsorption d' H_2 .

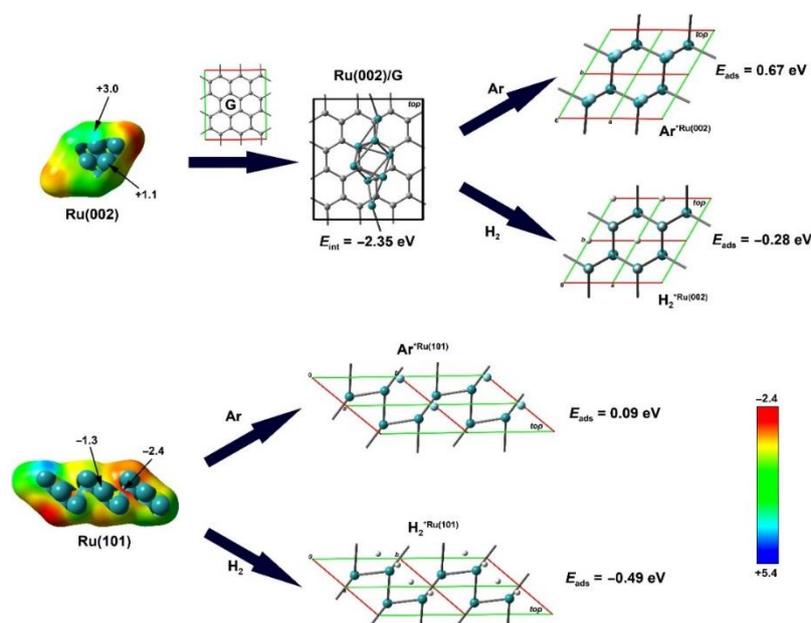


Figure 4.13 : Potentiel électrostatique moléculaire (sigles en anglais MEP) tracé sur la surface de van der Waals (en eV) et adsorption d' H_2/Ar des plans Ru(002) et Ru(101)

4.4. Activité catalytique

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie propre pourrait réduire la pollution environnementale car elle permettrait de s'affranchir de l'utilisation des combustibles fossiles. S'agissant d'un vecteur d'énergie, il doit être ainsi produit puis stocké avant son utilisation ainsi pour les perspectives d'avenir d'une énergie à base d'hydrogène, le développement de technologies appropriées pour le stockage et le transport sûrs et rentables de l'hydrogène est d'une grande importance. Au cours des dernières décennies, plusieurs méthodes de stockage de l'hydrogène ont été étudiées. Son stockage peut être sous forme solide par adsorption sur hydrures métalliques, sous forme gazeuse par compression, sous forme liquide par liquéfaction à de très basses températures ou par hydrogénation de composés organiques (vecteurs d'hydrogène organiques). Les liquides organiques porteurs d'hydrogène³⁴ (Liquid Organic Hydrogen Carriers ; LOHCs) offrent de nombreux avantages :

- Ils possèdent une densité de stockage élevée d'hydrogène,
- Ils ne nécessitent pas d'importants investissements pour leur implémentation car cette technologie est compatible avec l'infrastructure existante,
- Ils permettent la fermeture du cycle de carbone en réduisant les émissions de gaz toxiques et la pollution environnementale qui en découle.

Afin d'assurer l'efficacité du stockage de l'hydrogène à travers les LOHCs, il faut que les réactions soient réversibles c'est-à-dire qu'il faut que les rendements de la réaction d'hydrogénation du milieu pour stocker l'hydrogène et de celle qui extrait l'hydrogène par déshydrogénation soient élevés.

Des porteurs tels que le cyclohexane et le méthylcyclohexane sont considérés comme appropriés pour le stockage et transport d'hydrogène car les produits de leur déshydrogénation (benzène et toluène) peuvent être hydrogénés de manière réversible et sont liquides à des températures ambiantes facilitant ainsi leur stockage et leur transport.³⁵

Les hydrosilanes possèdent un atome polarisé négativement pouvant réagir avec des réactifs protiques tels que les alcools. La réaction entre un hydrosilane et un alcool produit l'hydrogène moléculaire et l'éther silylique.¹⁷ Ces réactions sont extrêmement avantageuses car elles se déroulent dans des conditions douces en présence d'un catalyseur approprié.³⁶ De fortes liaisons Si-O sont établies faisant que cette réaction soit favorisée d'un point de vue thermodynamique. Bien que ce couplage déshydrogénatif puisse se produire dans des conditions douces, il faut qu'il soit réversible ; la régénération de l'hydrosilane à partir de l'éther silylique doit se produire. La régénération nécessite généralement un fort réducteur tel que le tétrahydroaluminat de lithium (LiAlH₄).³⁷

La manipulation facile et la faible toxicité des hydrosilanes font d'eux de bons vecteurs d'hydrogène organiques. Des fragments contenant la liaison Si-O sont très fréquemment rencontrés dans la nature. En effet la majorité des minéraux silicatés et le dioxyde de silicium simple sont constitués par cette liaison et ces derniers constituent à leur tour une grande partie de la croûte terrestre. Ceci est dû à ce que ce type de liaison est assez fort alors que les liaisons Si-C n'étant pas assez fortes, elles sont souvent substituées par les Si-O.³⁸ Par ailleurs, elles ont une forte tendance à s'oligomériser pour constituer des chaînes Si-O-Si.

Les matériaux ou composés silylés sont dotés de propriétés uniques à savoir une haute inertie et flexibilité les devançant par rapport aux polymères organiques constitués de chaînes C-C. Ceci explique la production mondiale annuelle massive de polysiloxanes et autres composés organosiliciés. Parmi les méthodes permettant la synthèse de ce type de liaison, on trouve le couplage déshydrogénatif des hydrosilanes avec les alcools.

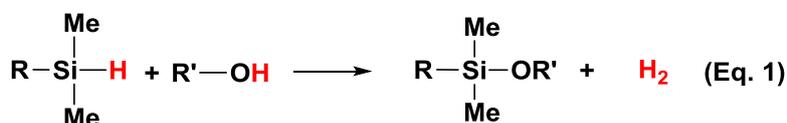
Notre groupe a préalablement démontré l'efficacité des catalyseurs à base de nanoparticules supportées sur le graphène dans les réactions de couplage déshydrogénatif des hydrosilanes. En effet, des nanoparticules de cuivre supportées sur le graphène à défauts obtenu par pyrolyse de l'acide alginique ont démontré une excellente activité catalytique pour ce type de réactions à 100°C. Une conversion de 100% en silyléther a été atteinte après 24h en utilisant un ratio métal/substrat de 0,5 mol%.³⁹ Dans une étude ultérieure, des nanoparticules d'oxyde de cuivre Cu₂O orientées supportées sur le graphène à défauts ont démontré une excellente activité catalytique se traduisant par un TON de 136000 atteint après 24h de réaction à 110°C.¹⁵ En 2017, notre groupe a démontré l'efficacité de nanoparticules d'argent orientées en tant que catalyseur hétérogène de ce type de réaction. Un TON de l'ordre de 1625000 a été atteint à 110°C et après 48h de réaction.¹⁷

Bien que ces valeurs atteintes soient impressionnantes, ces réactions ont été conduites à de hautes températures. Dans ce type de réactions, développer un catalyseur pouvant être manipulé à une température ambiante est d'une extrême importance voilà pourquoi notre groupe en 2017,³⁶ a utilisé comme catalyseur des complexes de Ru supportés sur l'oxyde de graphène pour catalyser le couplage déshydrogénatif du diméthylphénylsilane avec différents alcools à chaînes courtes comme le méthanol, l'éthanol et le butanol. Ces matériaux ont démontré leur excellente activité catalytique et une conversion totale a été atteinte au bout de 10 min en utilisant un ratio métal/substrat égal à 1 mol%.

Dans ce contexte, nous nous sommes proposés d'utiliser les matériaux décrits dans ce chapitre pour catalyser la réaction du couplage déshydrogénatif entre le diméthylphénylsilane et différents alcools. Les réactions ont été performées à température ambiante et en utilisant des ratios métal/substrat de 0,03 mol% pour les aérogels de carbone graphitique et de $4,2 \cdot 10^{-4}$ mol% et $5,28 \cdot 10^{-4}$ mol% pour les films $\overline{Ru}(002)/G$ et $\overline{Ru}(002-101)/G$ respectivement.

4.4.1. Catalyse par nanoparticules subnanométriques

Dans un premier temps, nous avons utilisé 1%Ru@A-CG comme catalyseur de la réaction du couplage déshydrogénatif entre le diméthylphénylsilane (DMPS) et quatre alcools à savoir le butanol, le pentanol, l'hexanol et l'alcool benzylique (Eq.1). Nous avons choisi ces alcools car leur couplage avec le substrat est rarement décrit dans la littérature. De plus, on voulait voir l'effet du radical de l'alcool sur la vitesse de la réaction.



R = C₆H₅ : DMPS

R = C₆H₅-CH₂ : DMBS

R' = CH₃-(CH₂)₃, CH₃-(CH₂)₄, CH₃-(CH₂)₅ ou C₆H₅-CH₂

Il a été préalablement trouvé par notre groupe que le couplage entre le DMPS et des alcools à chaîne courte tels que le méthanol et l'éthanol atteint une conversion de 99% à 30°C en 10 minutes et en utilisant un catalyseur constitué d'un complexe de Ru supporté sur l'oxyde de graphène.³⁶

Sur la figure 4.14 sont représentés les courbes conversion-temps pour les différents alcools étudiés.

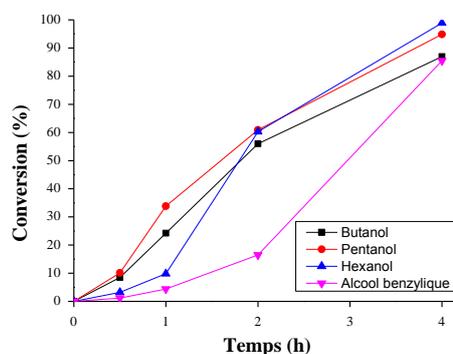


Figure 4.14 : Courbes de Conversion-Temps du couplage déshydrogénatif du diméthylphénylsilane et différents alcools catalysés par 1%Ru@A-CG

On constate que le couplage entre DMPS et hexanol atteint une conversion de 99% au bout de 4h. En ce qui concerne les autres alcools, d'importantes conversions sont atteintes au bout de 4h mais restent inférieures à celle trouvée dans le cas de l'hexanol. Les réactions ont été réalisées à 22°C et le ratio entre espèce catalytique et substrat était de 0,03 mol% dans un réacteur de 8ml. Malgré la faible quantité de catalyseur utilisée (3mg), la performance catalytique du matériau est remarquable. Ceci est principalement dû à la petite taille des nanoparticules métalliques supportées sur les aérogels. En effet, il est généralement attendu que les nanoparticules de petites tailles démontrent une meilleure activité catalytique.⁴⁰

Un autre substrat a été utilisé dans le cas des aérogels pour évaluer davantage leur performance. Il s'agit du diméthylbenzylsilane (DMBS). Dans ce cas-là, on peut constater qu'une conversion de 70% est atteinte au bout de 4h pour la réaction de couplage entre le pentanol et le DMBS suivie par celle entre l'hexanol et le DMBS avec une conversion de 47% (figure 4.15).

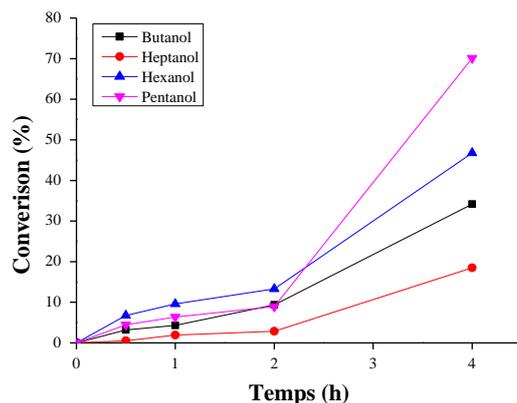


Figure 4.15 : Courbes de conversion-temps du couplage déshydrogénatif du DMBS et différents alcools catalysés par **Ru@A-CG**

Bien que les conversions atteintes pour le diméthylbenzylsilane (DMBS) restent inférieures à celles obtenues avec le DMPS, ce substrat peut aussi être considéré comme porteur d'hydrogène.

On remarque que pour les deux substrats, le couplage avec des alcools à longue chaîne est plus rapide. Les faibles conversions atteintes dans le cas de l'alcool benzylique peuvent être expliquées par sa faible réactivité.

Pour évaluer la stabilité des aérogels, nous avons procédé au recyclage de ces derniers. Nous avons varié les conditions de la réaction car le recyclage de 3mg de catalyseur n'est pas pratique. Nous avons escalé de dix fois les quantités utilisées car le recyclage de 30 mg est beaucoup plus pratique. Nous sommes partis de 10mmol de DMPS et 15ml d'alcool. La réaction choisie comme modèle pour le recyclage est le couplage entre butanol et DMPS. Le réacteur utilisé est d'un volume de 130 ml muni d'un manomètre. Avant chaque recyclage, le catalyseur est lavé deux fois avec le butanol et une fois avec l'éther puis est laissé sous atmosphère inerte pendant 20min.

En escalant les conditions de la réaction, celle-ci a atteint une conversion de 99% au bout d'1h30. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du volume du réacteur et par conséquent une meilleure dispersion du catalyseur dans le milieu.

On constate que le catalyseur maintient une bonne activité catalytique après 5 cycles d'utilisations. Une désactivation partielle est observée au bout de la 5^{ème} utilisation et la conversion atteinte n'est que de 76%.

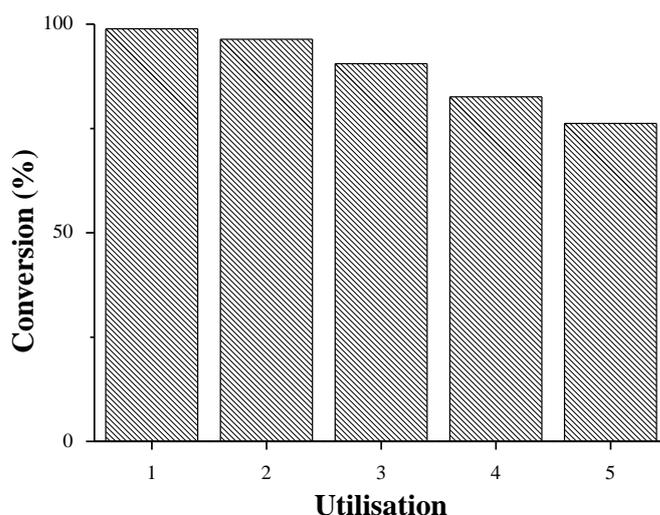


Figure 4.16 : Conversions atteintes au bout de 5 utilisations de 1%Ru@A-CG dans la réaction de couplage déshydrogénatif du DMPS et le butanol

Pour connaître la cause de la désactivation observée, nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission à balayage en champ sombre annulaire à grand angle. Cette analyse montre une augmentation de la taille des nanoparticules de Ru de 0,99 nm à 1,7 nm, ce qui peut expliquer la désactivation partielle du catalyseur.

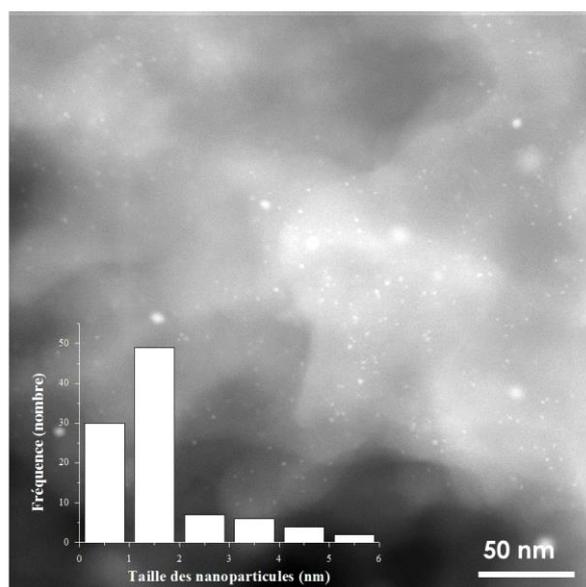


Figure 4.17 : Image METB de 1%Ru@A-CG après 5 utilisations dans la réaction du couplage déshydrogénatif entre DMPS et le butanol

4.4.2. Catalyse par nanoparticules de ruthénium orientées

Dans cette partie, nous avons utilisés les films de nanoparticules de Ru orientées à savoir $\overline{Ru}(002)/G$ et $\overline{Ru}(002-101)/G$ pour catalyser la réaction de couplage déshydrogénatif du diméthylphénylsilane avec le butanol, le pentanol, l'hexanol et l'alcool benzylique. Nous avons démontré avec 1%Ru@A-CG, l'efficacité des nanoparticules de Ru dans ce type de réaction à température ambiante. Pour chaque réaction, nous avons utilisé trois films ayant pour dimensions 1x1 cm² dans les deux cas vus que la teneur du métal contenue dans les films de 1x1 cm², déterminée par ICP, est assez comparable. En effet

pour l'échantillon $\overline{Ru}(002)/G$, chaque film d'1x1 cm² comporte $1,5 \cdot 10^{-9}$ mol de Ru alors que celui de $\overline{Ru}(002-101)/G$ comporte $1,7 \cdot 10^{-9}$ mol.

Les conversions trouvées après 4h de réaction pour les trois échantillons étudiés dans ce chapitre sont résumées dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Couplage déshydrogénatif du diméthylphénylsilane avec différents alcools [a]

Entrée	Catalyseur	Alcool (R-OH)	Conversion	TON	TOF
1	1%Ru@A-CG	Butanol	87	2928	732
2	1%Ru@A-CG	Pentanol	95	3194	798
3	1%Ru@A-CG	Hexanol	99	3329	832
4	1%Ru@A-CG	Alcool benzylique	85	2877	719
5	$\overline{Ru}(002-101)/G$	Butanol	25,4	48068	12017
6	$\overline{Ru}(002-101)/G$	Pentanol	15,6	29583	7395
7	$\overline{Ru}(002-101)/G$	Hexanol	18,4	34905	8726
8	$\overline{Ru}(002-101)/G$	Alcool benzylique	2,9	5587	1396
9	$\overline{Ru}(002)/G$	Butanol	7,9	19840	4960
10	$\overline{Ru}(002)/G$	Pentanol	7,1	17674	4418
11	$\overline{Ru}(002)/G$	Hexanol	8,9	22379	5594
12	$\overline{Ru}(002)/G$	Alcool benzylique	5,5	13691	3422

[a] Toutes les réactions ont été menées en utilisant 1mmol de DMPS, 1,5ml de R-OH et à température ambiante. Pour le cas de 1%Ru@A-CG, un ratio Métal/Substrat=0,03mol% a été utilisé. Pour $\overline{Ru}(002)/G$ et $\overline{Ru}(002-101)/G$, les ratio Métal/Substrat utilisés étaient de $4,2 \cdot 10^{-4}$ mol% et $5,2 \cdot 10^{-4}$ mol% respectivement. La conversion obtenue après 4h de réaction a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse en utilisant le dodécane comme étalon interne.

Comme on peut le constater, les nanoparticules présentant deux orientations préférentielles sont beaucoup plus actives que celles présentant une seule. En effet, on trouve que les conversions atteintes par $\overline{Ru}(002-101)/G$ au bout de 4h pour les différents alcools mis en réaction sont deux à trois fois supérieures que celles atteintes par $\overline{Ru}(002)/G$. Après 24h de réaction, des conversions plus élevées sont atteintes attestant ainsi de la haute activité catalytique des nanoparticules à deux orientations (figure 4.18). Ceci nous permet de conclure que la facette cristallographique (101) est beaucoup plus active que la (002).

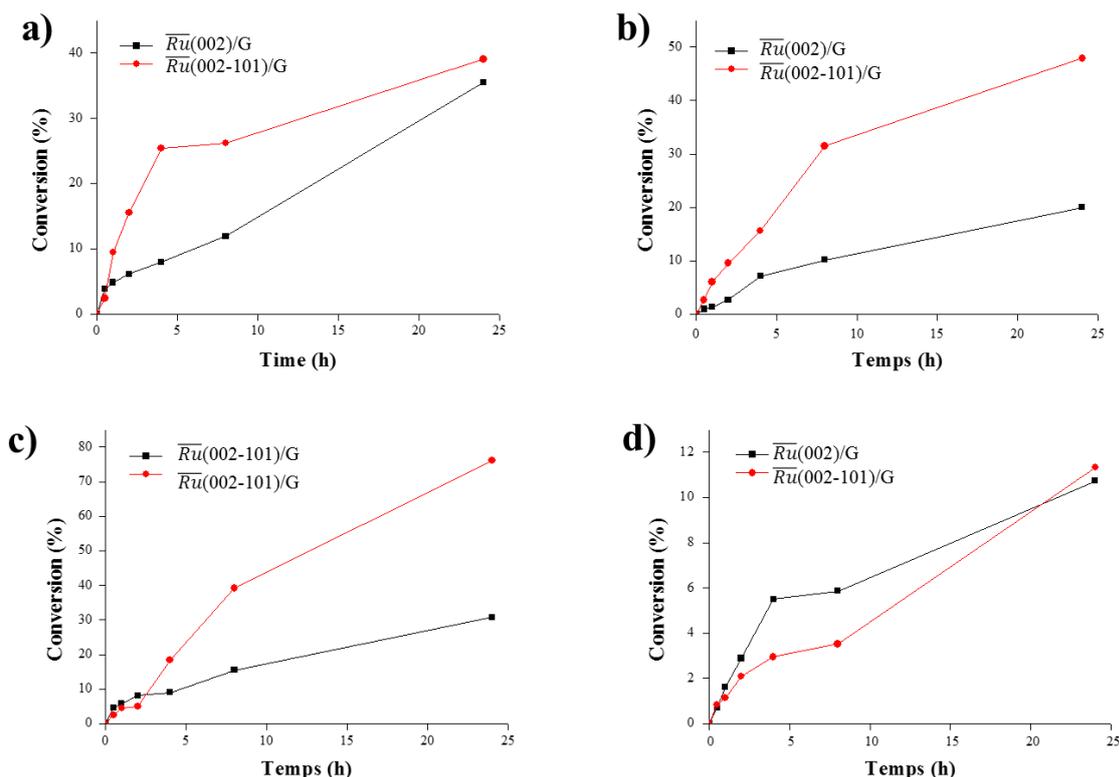


Figure 4.18 : Courbes de Conversion-Temps du couplage déshydrogénatif du DMPS et (a) butanol, (b) pentanol, (c) hexanol et (d) alcool benzylque catalysé par $\overline{Ru}(002)/G$ et $\overline{Ru}(002-101)/G$

Bien que les conversions restent nettement inférieures à celles trouvées par $1\%Ru@A-CG$, il est important de noter que les quantités de métal utilisées dans le cas des films sont 70 inférieures. Par ailleurs la taille des nanoparticules dans les films est de l'ordre de 60 nm alors que dans le cas des aérogels la taille est inférieure à 1nm.

Il convient de noter que les valeurs du TON ont été calculées sur la base de la teneur totale en Ru dans le catalyseur et non pas sur la base de la dispersion du métal. Pour pouvoir déterminer la dispersion métallique et par conséquent calculer le TON avec précision, la technique de chimisorption est conventionnellement utilisée.

Dans le cas des films, l'utilisation de cette technique n'est pas possible ainsi le TON a été déterminé en considérant que la totalité du Ru contenue dans les films est active.

Etant le catalyseur le plus actif, la stabilité de $\overline{Ru}(002-101)/G$ a été évaluée de deux façons. En un premier temps, nous avons laissé les réactions continuer pour de longues durées et d'après la figure 4.19 représentant les courbes Conversion-Temps, on constate que les films maintiennent leur activité catalytique puisque la conversion augmente avec le temps.

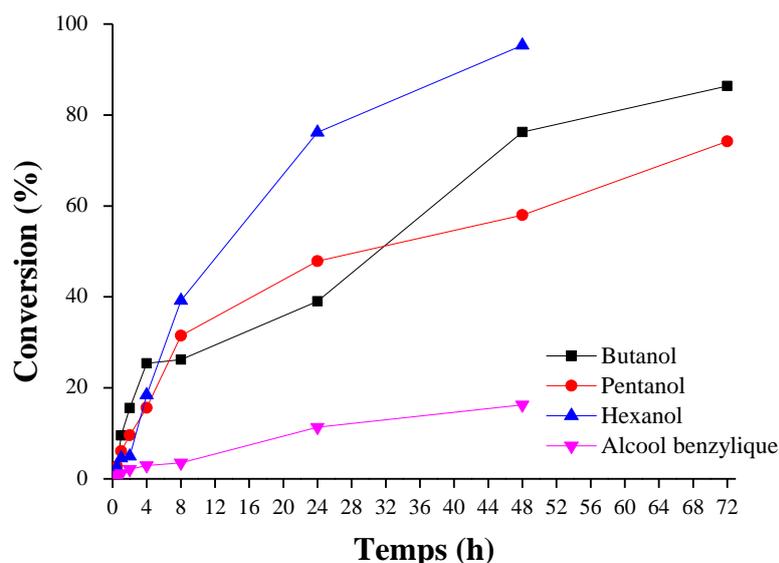


Figure 4.19 : Courbes de conversion-temps du couplage déshydrogénéatif du DMPS et différents alcools catalysé par $\overline{Ru}(002-101)/G$

Le recyclage de $\overline{Ru}(002-101)/G$ a été réalisée en prenant la réaction entre butanol et DMPS comme modèle. Pour cela, après 24h de réaction, les films ont été récupérés puis lavés une fois avec le butanol avant d'être réutilisés. Comme on peut le constater, leur activité diminue au bout de la première réutilisation (figure 4.20). En effet, lors de la première utilisation, une conversion de 39% est atteinte après 24h de réaction, celle-ci chute à 31,2% au bout de la deuxième utilisation du film. Il est important de noter que cette conversion atteinte après réutilisation reste supérieure à celle obtenue avec $\overline{Ru}(002)/G$ (29,1%) lors de sa première utilisation démontrant ainsi que la facette cristallographique (101) est bien plus active que la (002).

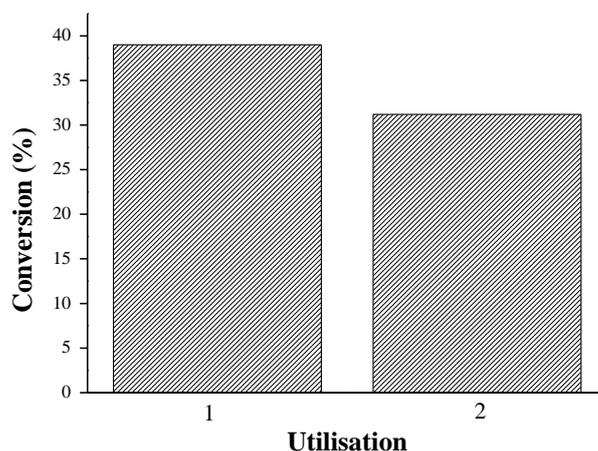


Figure 4.20 : Conversions atteintes au bout de 2 utilisations de $\overline{Ru}(002-101)/G$ dans la réaction du couplage déshydrogénéatif du DMPS et le butanol

En effectuant la microscopie électronique à balayage (MEB), une augmentation de la taille moyenne des nanoparticules a été observée (figure 4.21) suggérant la croissance de la taille des nanoparticules comme cause de la désactivation du catalyseur.

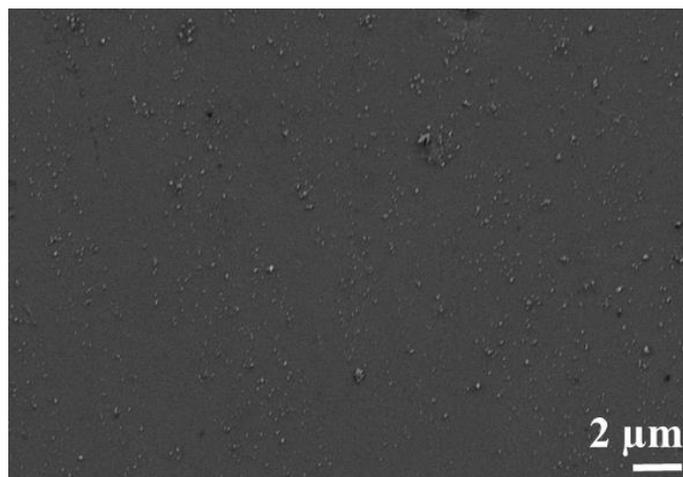
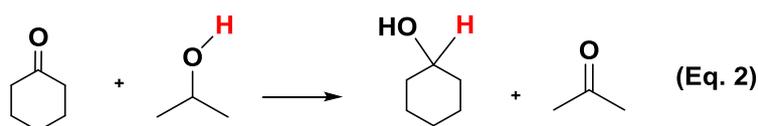


Figure 4.21 : Image MEB de $\overline{Ru}(002-101)/G$ après réutilisation dans la réaction du couplage déshydrogénatif du DMPS et le butanol

4.4.3. Réduction de la cyclohexanone par transfert d'hydrogène

Pour confirmer davantage la meilleure activité catalytique démontrée par la facette (101), nous avons testé les catalyseurs décrits dans la réaction de réduction de la cyclohexanone en cyclohexanol par transfert d'hydrogène en utilisant l'isopropanol comme solvant et donneur d'hydrogène (eq.2).



En considérant les vitesses initiales comme indicateur d'une bonne activité catalytique, nous avons trouvé les valeurs 5,2, 18,7 et 3,8 $\mu\text{mol} \times \text{min}^{-1}$ correspondant à des TOF de 3880, 10625 et 12,9 min^{-1} pour $\overline{Ru}(002)/G$, $\overline{Ru}(002-101)/G$ et $1\%Ru@A-CG$ respectivement. Sur la figure 4.22 sont représentées les courbes conversion-temps des trois catalyseurs en question et comme on peut le constater l'activité de $\overline{Ru}(002-101)/G$ est bien supérieure.

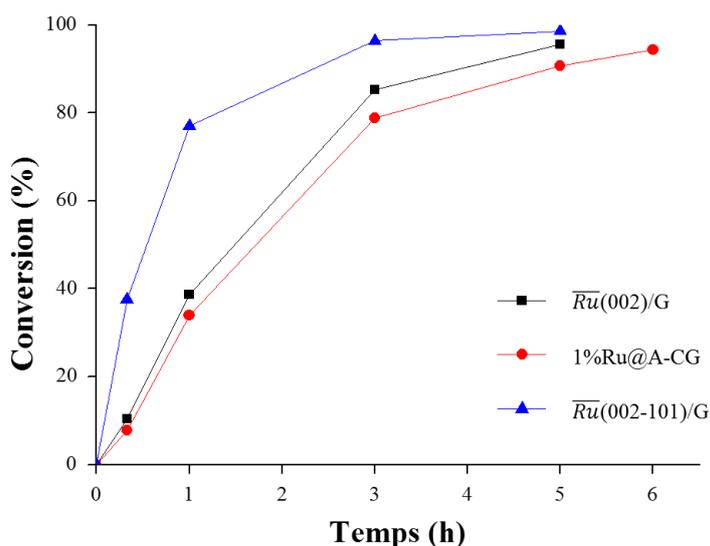


Figure 4.22 : Courbes de conversion-temps de la réaction de réduction de la cyclohexanone en cyclohexanol par transfert d'hydrogène catalysée par $\overline{Ru}(002)/G$, $\overline{Ru}(002-101)/G$ et $1\%Ru@A-CG$

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la procédure de préparation de nanoparticules de ruthénium présentant une ou deux orientations préférentielles supportées sur le graphène. Comme référence, nous avons également préparé des aérogels de carbone graphitisé sur lesquels on a pu stabiliser des particules subnanométriques de ruthénium. Les films à orientation préférentielle ont démontré une activité catalytique extrêmement élevée dans les réactions de couplage déshydrogénatif des hydrosilanes avec les alcools ainsi que dans la réaction de réduction par transfert d'hydrogène de la cyclohexanone en cyclohexanol et ceci est principalement dû aux fortes interactions existants entre le métal et le support et à l'orientation des nanoparticules.

Par ailleurs, le fait de pouvoir obtenir des nanoparticules présentant une ou deux orientations préférentielles en fonction de l'atmosphère de pyrolyse, nous a permis de comparer l'activité catalytique des différentes facettes cristallographiques exposées à savoir (002) et (101). On a trouvé par calculs théoriques que le plan (002) est plus stable thermodynamiquement et ainsi sa formation pendant la pyrolyse sous argon devrait être attendue. Lorsque la pyrolyse est effectuée en présence d'hydrogène, celui-ci a tendance à s'adsorber sur la facette (002) et inhiber sa croissance. Cette inhibition aboutit à une restructuration et par conséquent au développement du plan (101) car l'adsorption de l'hydrogène est énergétiquement plus favorable sur celui-ci.

Nous avons trouvé que la facette (101) a une meilleure activité catalytique dans les deux types de réaction étudiées. Les nanoparticules présentant deux orientations préférentielles ont une activité catalytique 17 fois supérieure à celle des nanoparticules subnanométriques et ce malgré leur grande taille. On conclut donc qu'un contrôle de l'orientation cristallographique des nanoparticules permet d'obtenir l'activité et la sélectivité souhaitées.

4.6. Partie expérimentale

4.6.1. Synthèse de $\overline{Ru}(002)/G$ et $\overline{Ru}(002-101)/G$

Dans un bécher de 25ml, 800 mg d'acide alginique (Lot # SLBL2988V, Sigma-Aldrich) sont dispersés dans 9ml d'eau. 1ml d'une solution aqueuse de NH_4OH (25%) est ensuite ajouté à la dispersion de l'acide alginique pour le solubiliser. Au bout de 2h d'agitation, la solution d'alginate d'ammonium est filtrée à travers un filtre de cellulose régénérée (RC) de 0,45 μm de diamètre de pore pour éliminer les impuretés susceptibles d'être présentes dans l'acide alginique. 148 mg de chlorure de ruthénium (III) hexaammine (lot n ° MKCF0161, Sigma-Aldrich) sont dissous dans 200 μl d'eau MilliQ. 3 ml d'une solution filtrée d'alginate d'ammonium est ensuite ajouté à la solution métallique et le mélange est maintenu sous agitation pendant 3 h. La suspension obtenue est filtrée à nouveau à travers le filtre RC. 0,5ml de la solution filtrée est déposée par spin-coating sur un substrat de quartz d'1cmx1cm² à 4000 RPM/min pendant 30s. Les films déposés ont été séchés à 60°C pendant 1 h avant pyrolyse. La pyrolyse s'est faite sous atmosphère inerte (100% Ar pour $\overline{Ru}(002)/G$ et 95% Ar/5% H₂ pour $\overline{Ru}(002-101)/G$) en chauffant à 5°C/min jusqu'à 1000°C. Les films sont laissés à 1000°C pendant 1h avant leur refroidissement à température ambiante sous atmosphère inerte. Pour déterminer la quantité de Ru, 25 plaques de 1x1cm² sont immergées dans de l'eau régale pendant 24 h. La solution est ensuite analysée par ICP-OES pour déterminer la quantité de Ru dans chaque film.

4.6.2. Synthèse de $Ru@A-CG$

Dans un bécher de 100ml, 2g d'alginate de sodium (Lot MKBZ5563V, Sigma Aldrich) sont dissous dans 50 ml d'eau MilliQ. L'agitation est maintenue pendant 12h pour assurer une solubilisation complète du polysaccharide. La solution est précipitée goutte à goutte dans une solution d'acide chlorhydrique 2M. Les hydrogels sont maintenus pendant 3h dans la solution acide puis sont lavés copieusement jusqu'à neutralisation du pH. Les microsphères sont ensuite immergées dans une solution aqueuse de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (70,5 mg dans 100 ml d'eau MilliQ) pendant 16 h. Les hydrogels sont déshydratés par échange progressif d'eau par de l'éthanol en utilisant consécutivement quatre mélanges avec une proportion relative eau-éthanol de 75-25, 50-50, 25-75 et 0-100. Pendant chaque échange eau-éthanol, les microsphères sont gardées 10 min sous agitation. Les alcogels résultants ont ensuite été séchés avec un sécheur CO₂ supercritique automatisé. Les aérogels ont ensuite été pyrolysés en chauffant à 5°C/min jusqu'à 900°C sous atmosphère de 5% H₂/Ar pendant 1h. Une teneur en Ru de 1% a été déterminée par ICP-OES en dispersant une certaine quantité de 1% $Ru@A-CG$ dans 8 ml d'eau régale et en chauffant à 100 ° C pendant 24h.

4.6.3. Couplage déshydrogénatif des hydrosilanes

Dans un réacteur de 8ml, à 1mmol de DMPS est ajouté un volume de 1,5 ml de l'alcool utilisé suivie de l'ajout de 3mg de 1% $Ru@A-CG$ ou 3 plaques de 1x1cm² de $\overline{Ru}(002)/G$ ou $\overline{Ru}(002-101)/G$. Le réacteur est purgé 3 fois par de l'argon et la réaction est gardée sous agitation pendant 4 ou 24h à température ambiante. A la fin de la réaction, les catalyseurs sont recueillis par filtration. Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) en utilisant le dodécane comme étalon interne.

4.6.4. Tests de recyclage

Les tests de recyclage ont été réalisés en utilisant 10mmol de diméthylphénylsilane, 15ml de butanol et 30mg de 1% $Ru@A-CG$ dans un réacteur de 130ml. Entre chaque réutilisation, les billes sont récupérées et lavées une fois avec du butanol et deux fois avec de l'éther, séchées et utilisées dans le prochain essai. La réutilisation des films a été réalisée en récupérant les plaques après 24h de réaction et en les lavant avec du butanol avant le prochain essai.

4.6.5. Réduction de la cyclohexanone par transfert d'hydrogène

Dans un réacteur de 8ml, à 1 mmol de cyclohexanone, est ajouté un volume de 1,5 mL d'une solution de NaOH dans l'isopropanol (2 mg de NaOH dans 1,5 mL d'isopropanol) suivi de l'ajout du catalyseur (3 plaques de 1cmx1cm² pour les films ou 3mg des microsphères). La réaction est gardée sous agitation pendant 8h à 80°C. Les catalyseurs ont été recueillis par filtration et les produits de réaction ont été analysés en utilisant la GC-MS en utilisant le dodécane comme étalon interne.

4.7. Références

- (1) Schmid, G. *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 1709.
- (2) Masatake, H.; Tetsuhiko, K.; Hiroshi, S.; Nobumasa, Y. *Chemistry Letters* **1987**, *16*, 405.
- (3) Markovic, N.; Gasteiger, H.; Ross, P. N. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, 1591.
- (4) Zhou, K.; Li, Y. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 602.
- (5) Tao, A. R.; Habas, S.; Yang, P. *Small* **2008**, *4*, 310.
- (6) Cusinato, L., Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016.
- (7) Chen, C.-C.; Hsu, C.-H.; Kuo, P.-L. *Langmuir* **2007**, *23*, 6801.
- (8) Liu, J.-X.; Li, W.-X. *WIREs Computational Molecular Science* **2016**, *6*, 571.
- (9) Liu, S.; Tao, H.; Zeng, L.; Liu, Q.; Xu, Z.; Liu, Q.; Luo, J.-L. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 2160.
- (10) Hoshi, N.; Kato, M.; Hori, Y. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *440*, 283.
- (11) Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *312*, 99.
- (12) Smith, A. T.; LaChance, A. M.; Zeng, S.; Liu, B.; Sun, L. *Nano Materials Science* **2019**, *1*, 31.
- (13) Campisi S, C.-T. C., Villa A. *Applied Sciences* **2018**, *8*.
- (14) Khan, M.; Tahir, M. N.; Adil, S. F.; Khan, H. U.; Siddiqui, M. R. H.; Al-warthan, A. A.; Tremel, W. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 18753.
- (15) Primo, A.; Esteve-Adell, I.; Blandez, J. F.; Dhakshinamoorthy, A.; Álvaro, M.; Candu, N.; Coman, S. M.; Parvulescu, V. I.; García, H. *Nature Communications* **2015**, *6*, 8561.
- (16) Primo, A.; Esteve-Adell, I.; Coman, S. N.; Candu, N.; Parvulescu, V. I.; Garcia, H. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 607.
- (17) Dhakshinamoorthy, A.; Esteve Adell, I.; Primo, A.; Garcia, H. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5*, 2400.
- (18) Esteve-Adell, I.; Bakker, N.; Primo, A.; Hensen, E.; García, H. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 33690.
- (19) Frindy, S.; El Kadib, A.; Lahcini, M.; Primo, A.; García, H. *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 3863.
- (20) Mateo, D.; Esteve-Adell, I.; Albero, J.; Primo, A.; García, H. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *201*, 582.
- (21) Zhang, X.; Meng, J.; Zhu, B.; Yu, J.; Zou, S.; Zhang, Z.; Gao, Y.; Wang, Y. *Chemical Communications* **2017**, *53*, 13213.
- (22) Wang, T.; Tian, X.; Yang, Y.; Li, Y.-W.; Wang, J.; Beller, M.; Jiao, H. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 2846.
- (23) Zhao, P.; Cao, Z.; Liu, X.; Ren, P.; Cao, D.-B.; Xiang, H.; Jiao, H.; Yang, Y.; Li, Y.-W.; Wen, X.-D. *ACS Catalysis* **2019**, *9*, 2768.
- (24) Liu, L.; Yu, M.; Hou, B.; Wang, Q.; Zhu, B.; Jia, L.; Li, D. *Nanoscale* **2019**, *11*, 8037.
- (25) Primo, A.; Liebel, M.; Quignard, F. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 621.
- (26) El Kadib, A.; Primo, A.; Molvinger, K.; Bousmina, M.; Brunel, D. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 7940.
- (27) He, J.; Anouar, A.; Primo, A.; García, H. *Nanomaterials (Basel)* **2019**, *9*, 895.
- (28) Kaiser, S. K.; Lin, R.; Krumeich, F.; Safonova, O. V.; Pérez-Ramírez, J. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 12297.
- (29) Primo, A.; Forneli, A.; Corma, A.; García, H. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 2207.
- (30) Lai, Y.-H.; Chen, Y.-L.; Chi, Y.; Liu, C.-S.; Carty, A. J.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 1999.
- (31) Bai, J.; Lu, B.; Han, Q.; Li, Q.; Qu, L. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, 38066.
- (32) Zhou, L.; Fox, L.; Włodek, M.; Islas, L.; Slastanova, A.; Robles, E.; Bikondoa, O.; Harniman, R.; Fox, N.; Cattelan, M.; Briscoe, W. H. *Carbon* **2018**, *136*, 255.

- (33) Berthoud, R.; Délichère, P.; Gajan, D.; Lukens, W.; Pelzer, K.; Basset, J.-M.; Candy, J.-P.; Copéret, C. *Journal of Catalysis* **2008**, *260*, 387.
- (34) Shimbayashi, T.; Fujita, K.-i. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 130946.
- (35) Itoh, N.; Tamura, E.; Hara, S.; Takahashi, T.; Shono, A.; Satoh, K.; Namba, T. *Catalysis Today* **2003**, *82*, 119.
- (36) Ventura-Espinosa, D.; Carretero-Cerdán, A.; Baya, M.; García, H.; Mata, J. A. *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 10815.
- (37) Gevorgyan, V. N.; Ignatovich, L. M.; Lukevics, E. *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, *284*, C31.
- (38) Kuciński, K.; Hreczycho, G. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 1868.
- (39) Blandez, J. F.; Primo, A.; Asiri, A. M.; Álvaro, M.; García, H. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 12581.
- (40) Liu, L.; Corma, A. *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 4981.

Chapitre 5

**Carbone graphitique tridopé
(N-P-S/G) comme support de
clusters et nanoparticules
métalliques : catalyseurs de
couplages A^3 simple et
double**

5.1. Introduction

Historiquement parlant, le charbon actif est l'un des premiers matériaux à être utilisé comme support de catalyseurs métalliques en raison de son inertie, de l'abondance des ressources utilisées pour le préparer, sa porosité et sa stabilité dans les conditions de réaction.^{1,2} Dans l'industrie de la chimie fine, des catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur le charbon actif sont fréquemment utilisés car contrairement à l'alumine et la silice, le charbon actif est stable dans les milieux acides et basiques.³ Il a été récemment trouvé que ces catalyseurs opèrent par un mécanisme connu comme « catch and release » ou libération et capture où le catalyseur métallique est lixivié en solution pendant la réaction puis est réadsorbé sur le support mettant en question ainsi l'hétérogénéité du système catalytique.⁴ Parmi les inconvénients des charbons actifs conventionnels figurent le manque de conductivité électrique limitant leur utilisation en électrocatalyse⁵ ainsi que leur microporosité étroite qui empêche le transfert de masse efficace des réactifs et ralentit l'activité catalytique.⁶ Par ailleurs, les groupements oxygénés présents en leur surface sont faiblement coordonnés et par conséquent n'aident pas à stabiliser les catalyseurs métalliques et par conséquent favorisent l'agglomération des particules métalliques en particulier lorsque la catalyse se fait à de hautes températures.⁷ Les recherches récentes sont ainsi orientées et se concentrent sur le développement de supports en carbone avec des propriétés électriques améliorées⁸ et une porosité modulée.⁹⁻¹⁴ Le graphène suscite un intérêt considérable et est considéré comme la structure de carbone la plus privilégiée par rapport aux autres variétés allotropiques de carbone.¹⁵ Récemment, son dopage par d'autres hétéroatomes a permis d'élargir son spectre d'utilisation d'une manière considérable.¹⁶⁻¹⁹ Le dopant le plus couramment étudié est l'azote²⁰ et ceci est principalement dû à la similitude de tailles entre les éléments de C et de N. S'il est plus facile de lier l'azote et le carbone en raison de la similitude de leur taille, le dopage avec d'autres éléments tels que S et P n'est pas aussi évident.²¹ Le graphène dopé au bore,^{22,23} au phosphore²⁴ et au soufre.^{25,26} s'est également avéré présenter des propriétés électroniques et catalytiques très intéressantes. Les deux approches récurrentes permettant de doper le graphène consistent en une carbonisation d'un composé contenant l'hétéroatome en question ou en un traitement post-synthèse du graphène avec le réactif contenant l'hétéroatome.¹¹ La deuxième approche consiste généralement en l'oxydation préalable du graphène, sa fonctionnalisation suivie d'un traitement thermique à haute température.²⁷ Cependant, cette approche est considérée laborieuse vu qu'elle consiste en plusieurs étapes et génère des déchets.²⁸ Des approches plus écologiques, consistant à pyrolyser des précurseurs (macro)moléculaires contenant des hétéroatomes, peuvent néanmoins être utilisées pour obtenir le graphène dopé. En effet, une pléthore de précurseurs biosourcés obtenus par extraction des ressources renouvelables peuvent être utilisés. Compte tenu de leur abondance, leur carbonisation permet d'accéder à des nanomatériaux carbonés à haute valeur ajoutée.²⁹ En 2012, le graphène dopé à l'azote obtenu par pyrolyse du chitosane est décrit pour la première fois par Primo et al.³⁰ Avec cette découverte, la carbonisation des polysaccharides est devenue une approche particulièrement attractive car il s'agit d'une procédure écologique relativement simple et facile à mettre en œuvre.³¹⁻³³ Par ailleurs, grâce à la capacité des polysaccharides à être modulés sous différentes formes,³⁴ des carbones graphitiques sous forme de microsphères et films dotés de grandes surfaces spécifiques peuvent être facilement obtenus.³⁵ Le chitosane constitue un excellent précurseur pour fournir des matériaux carbonés dopés d'azote,³⁶ mais au-delà de l'azote, une tendance actuelle consiste à doper les matériaux carbonés avec deux ou plusieurs éléments pour bénéficier des effets synergiques.³⁷ De nombreux précédents dans la littérature ont remarqué une amélioration de l'activité catalytique lorsque des carbones à dopage binaire³⁸ ou ternaire³⁹ sont utilisés. Des stratégies relativement simples permettant de synthétiser des matériaux carbonés poreux à dopage ternaire sont rarement décrites dans la littérature.⁴⁰

Outre le support, l'utilisation de catalyseurs plus abondants et moins coûteux que les métaux nobles (ex. Pt, Pd, Rh) est un autre aspect d'amélioration de la durabilité et de résolution des enjeux environnementaux.^{41,42} Les catalyseurs à base de cuivre ont démontré un grand potentiel pour remplacer leurs analogues nobles dans plusieurs réactions.⁴³ Néanmoins, une croissance contrôlée des nanoparticules de cuivre ou d'oxyde de cuivre reste un défi à relever en raison du faible potentiel redox du cuivre.^{44,45} Un facteur clé pour promouvoir l'utilisation du cuivre en catalyse réside donc dans la conception rationnelle de supports à fonctionnalités, poreux et stables.

Dans ce chapitre, nous allons décrire une nouvelle voie permettant de synthétiser un carbone graphitique poreux tridopé (N-P-S/G). Notre alternative repose sur l'utilisation du chitosane (polysaccharide biosourcé et à forte teneur en azote) comme précurseur, dans lequel le phosphore et le soufre sont introduits. Le traitement thermique de ce précurseur macromoléculaire bien défini fournit un carbone graphitique à empilement turbostatique poreux tridopé. En raison de la présence des trois hétéroatomes et de sa porosité, le carbone résultant sert de support pour stabiliser des nanoparticules de cuivre de petite taille (Cu@N-P-S/G). Cu@N-P-S/G est ensuite utilisé pour catalyser des réactions de couplages A³ simple et double.

5.2. Préparation du chitosane phosphorylé (P-CS)

Comme il a été décrit dans l'introduction, la pyrolyse du chitosane donne lieu à la formation du graphène dopé d'azote.³⁰ Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la modification chimique du chitosane. Il a été préalablement rapporté qu'il est possible de fonctionnaliser le chitosane par le trichlorure de phosphoryle en utilisant l'acide méthylsulfonique comme solvant.⁴⁶ En effet, ce dernier est l'un des acides organiques suffisamment acide pour pouvoir dissoudre le chitosane. En utilisant cette voie de synthèse, le chitosane obtenu contient dans sa structure des groupements phosphoniques et sulfonates. Cette stratégie de synthèse permet d'obtenir sélectivement la phosphorylation des alcools primaires et secondaires du chitosane.

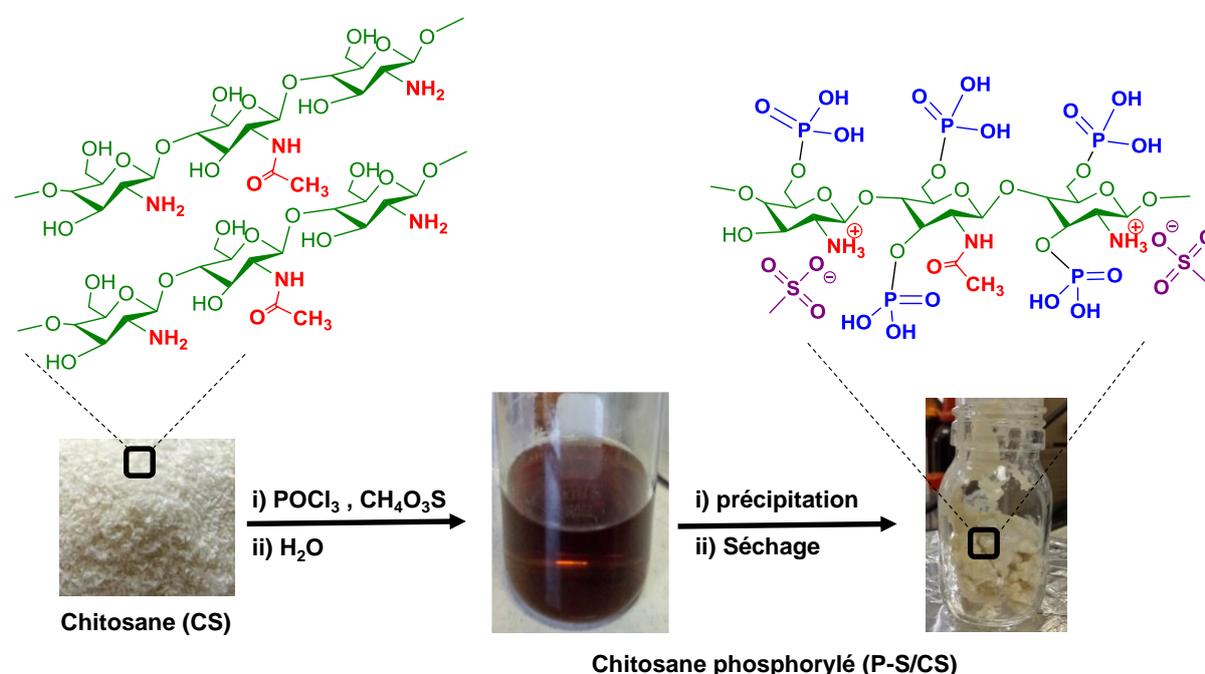


Figure 5.1 : Phosphorylation sélective du chitosane

Comme on peut le constater sur la figure 5.1, suite à la dissolution du chitosane dans l'acide méthylsulfonique des anions sulfonates servent de contre-ions pour la fonction amine protonnée du chitosane. Dans notre étude, nous avons utilisé le protocole expérimental élaboré dans l'étude de Suchyta et al. en apportant quelques modifications.⁴⁶

5.3. Caractérisation du chitosane phosphorylé

Spectroscopie RMN

Le spectre RMN ¹H montre en plus des signaux du chitosane la présence du contre-ion sulfonate caractérisé par un déplacement chimique de 2,7ppm correspond aux protons du méthyle de l'acide méthylsulfonique. La RMN du ³¹P montre la présence de trois pics à -0,11, -0,22 et -0,29 ppm correspondant à la phosphorylation des alcools primaire et secondaires du chitosane. Le spectre montre également un pic à -3 ppm qui montre la présence en trace d'une monophosphorylation de l'amine (figure 5.2).

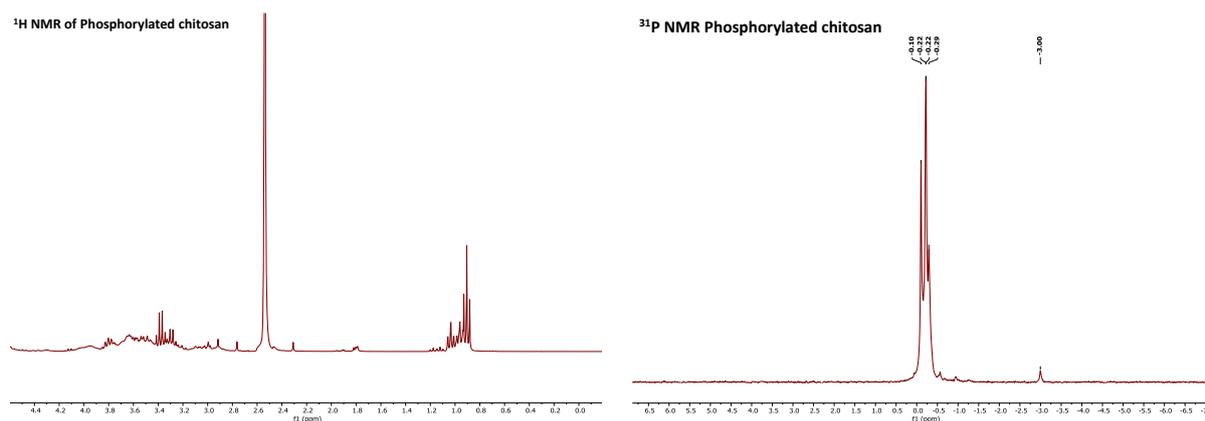


Figure 5.2 : Spectre RMN du proton et du phosphore du chitosane phosphorylé (P-S/CS)

5.4. Préparation du carbone dopé à l'azote, le phosphore et le soufre

La pyrolyse du chitosane modifié à 900°C, en chauffant à 5°C/min, a donné lieu à la formation d'un monolithe de carbone. Cette procédure est considérée comme étant simple et s'inscrit dans les stratégies de synthèse « mix and pyrolyze ». Le solide obtenu après pyrolyse est dénommé N-P-S/G.

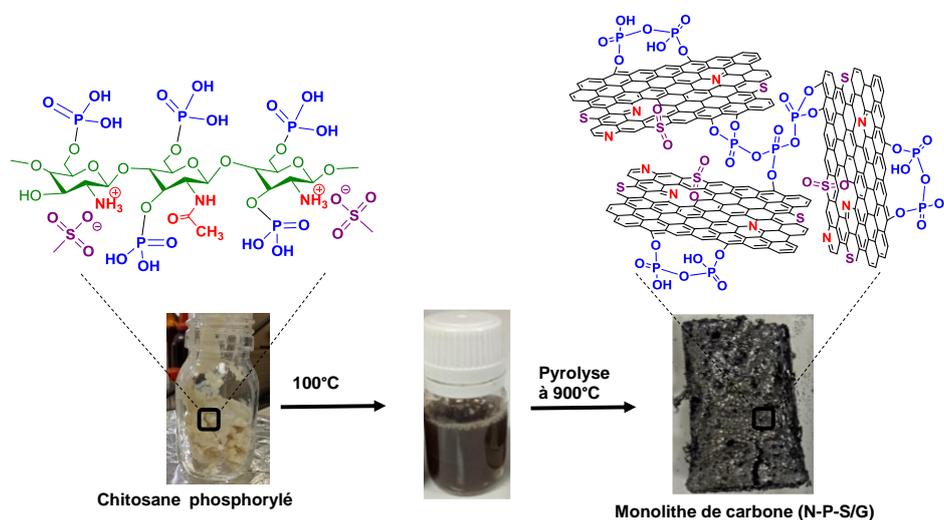


Figure 5.3 : Pyrolyse du chitosane phosphorylé

5.4.1. Analyse texturale par volumétrie d'adsorption d'azote

La figure 5.4 représente l'isotherme d'adsorption-désorption du matériau N-P-S/G. On remarque que le solide présente une isotherme de type I caractéristique des solides microporeux selon la classification de l'IUPAC. Néanmoins, on observe une hystérésis entre la courbe d'adsorption et de désorption à des valeurs de pression relative élevées résultant d'une condensation capillaire de l'azote. Cette hystérésis révèle la présence de différents types de pores.

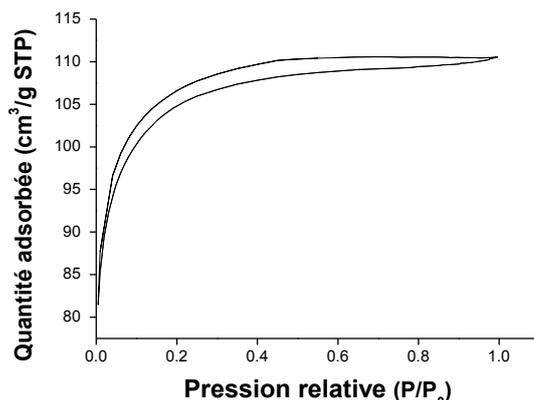


Figure 5.4 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote du carbone tridopé N-P-S/G

5.4.2. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour analyser la texture du carbone tridopé. Comme on peut le constater sur la figure 5.5, le matériau ainsi préparé se présente sous forme de multicouches ou de feuillets agrégés entre eux. Il a été préalablement observé qu'après pyrolyse de microsphères de chitosane, le matériau présente une structure similaire organisée en feuillets liés entre eux.⁴⁷ A des grossissements plus élevés on observe la présence d'une macroporosité.

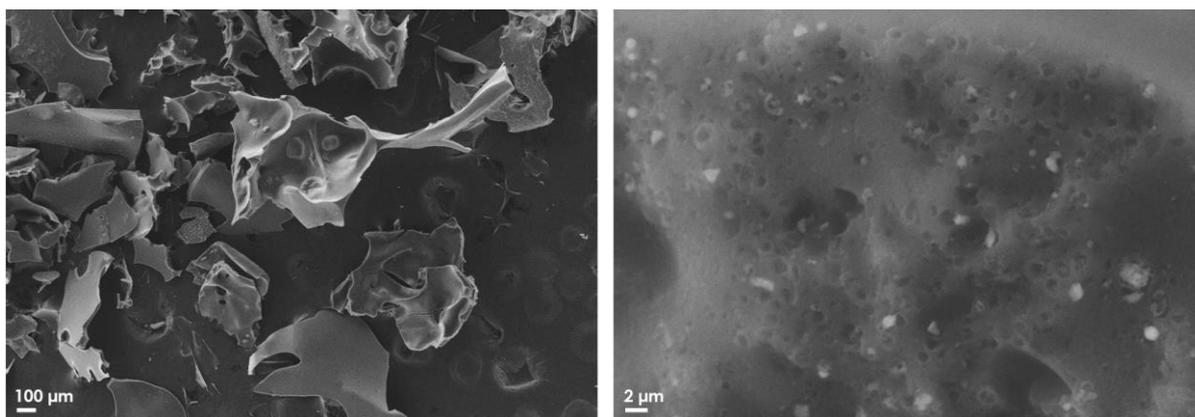


Figure 5.5 : Images MEB du carbone tridopé N-P-S/G à différents grossissements

La composition du matériau a été déterminée par spectroscopie de rayons X à énergie dispersive (EDS). Sur la figure 5.6, les images du mapping élémentaire montrent que les éléments S et P sont uniformément répartis sur le carbone poreux. De plus, le mapping de l'image acquise à des grossissements plus élevés révèle la présence de l'oxygène suggérant que les points lumineux sur l'image pourraient correspondre à des espèces phosphatées.

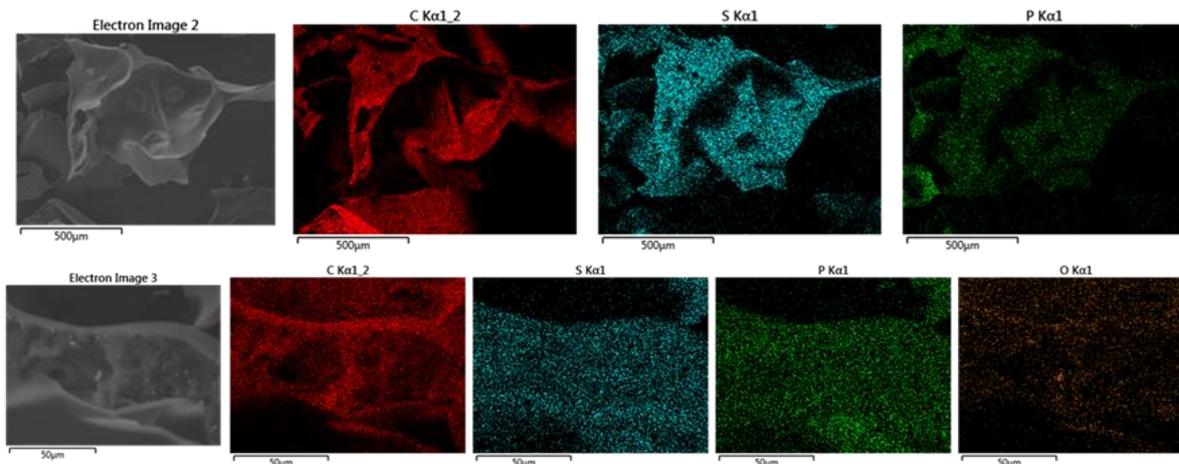


Figure 5.6 : Images MEB du carbone tridopé N-P-S/G à différents grossissements et distribution des éléments présents.

5.4.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée pour mettre en évidence la formation d'un carbone graphitique. Le diffractogramme représenté sur la figure 5.7 affiche deux pics principaux à des valeurs 2θ de 24° et 44° correspondant aux plans (002) et (100) du carbone graphitique respectivement. Cette observation vient corroborer la structure en multicouche du carbone dopé.⁴⁸ Dans une étude récente, il a été montré que la présence de différents pics à des valeurs 2θ entre 42° et 47° révèle la formation de multicouches de graphène ayant une structure ABAB (2H) ou une structure ABCA (3R) à réseau rhomboédrique. L'importance de l'empilement 3R dans les matériaux graphéniques est devenue évidente depuis qu'il a été démontré que la phase 3R a le comportement d'un semi-conducteur caractérisé par un band gap de 6 meV alors que les matériaux graphéniques avec un empilement 2H ont un comportement de semi-métal avec un band gap nul. Dans notre cas, les différents pics observés dans la même région apparaissant à $2\theta=42^\circ$ et $44,6^\circ$ correspondent au plan (100) et (101) de l'empilement 2H.⁴⁹

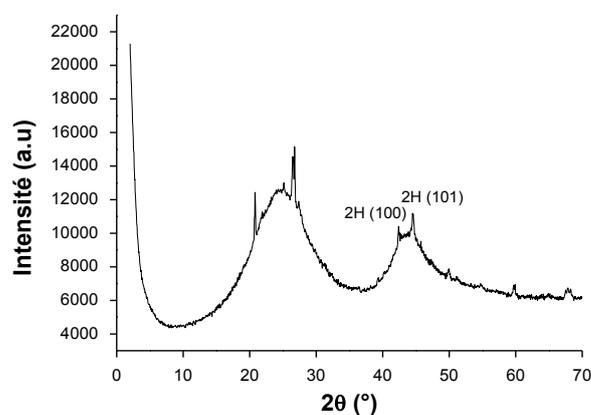


Figure 5.7 : Diffractogramme de N-P-S/G

5.4.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse communément utilisée pour caractériser les matériaux carbonés. La figure 5.8 montre le spectre Raman du matériau N-P-S/G. Le pic apparaissant à 1360 cm^{-1} correspond à la bande D alors que le pic à 1598 cm^{-1} correspond à la bande G. Le large pic observé à un déplacement Raman de 2780 cm^{-1} correspond à la bande 2D.⁵⁰ La bande G révèle la présence de domaines où les atomes de carbones ont une configuration en sp^2 tandis que la bande D renseigne sur la présence de défauts structuraux. Le degré de défauts présents dans les matériaux carbonés peut être évalué par la détermination du ratio I_D/I_G . Une augmentation de ce ratio indique la présence de défauts structuraux. Le rapport trouvé pour N-P-S/G de 0,862 indique un bon degré de graphitisation du carbone tridopé obtenu.⁵¹

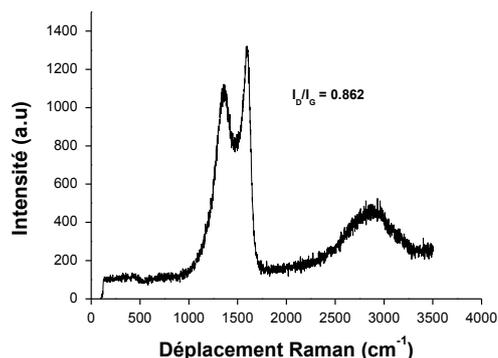


Figure 5.8 : Spectre Raman de N-P-S/G

5.4.5. Détermination de la composition par analyse élémentaire et par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)

Pour déterminer la teneur du matériau tridopé N-P-S/G en carbone, azote et soufre, nous avons réalisé une analyse CHNX. Le pourcentage de carbone présent sur cet échantillon est de 71%, celui de l'azote est de 1,98% et le pourcentage de soufre trouvé est de 3%. La teneur en phosphore a été déterminée par ICP. Pour cela, une certaine quantité du solide a été dispersée dans l'eau régale. La dispersion a été chauffée à 100°C pendant 48h afin d'assurer une lixiviation maximale du phosphore. La teneur en P trouvée est de 4%.

5.4.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Nous avons utilisé l'ATG pour évaluer la stabilité thermique du matériau sous air. La courbe ATG est représentée sur la figure 5.9. Comme on peut le constater sur la courbe, une première perte de masse de 11,2% à 100°C correspond à la déshydratation du matériau par évaporation de l'eau physisorbée. Une perte de masse de 63% n'est observée qu'à partir de 620°C correspondant à une combustion et à la décomposition du squelette carboné. Cette observation renseigne sur la haute stabilité thermique du carbone tridopé. De plus, un résidu de 21% est formé à 800°C pouvant être attribué à la formation d'espèces minérales.

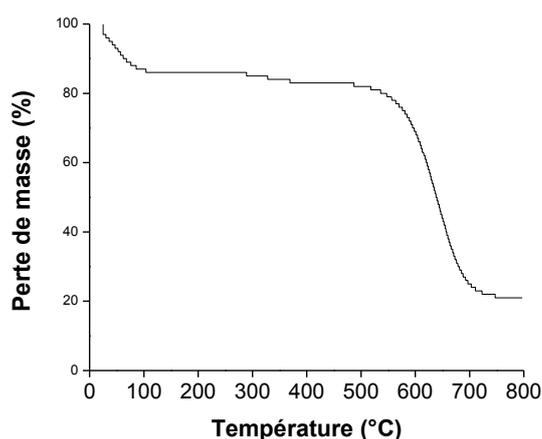
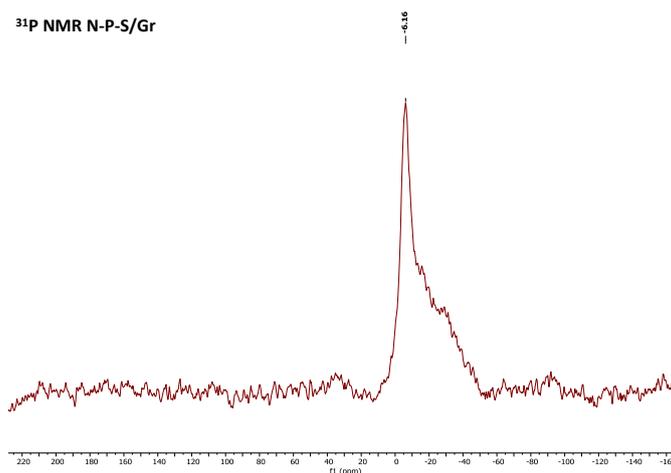


Figure 5.9 : Courbe ATG de N-P-S/G

5.4.7. Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire du solide (RMN)

Pour identifier la nature du phosphore présent dans notre échantillon, nous avons utilisé la RMN du solide du phosphore. Un large pic centré à -6ppm a été observé. Ce pic peut correspondre à des ponts P-O-P condensés car les pics apparaissant dans cette marge de déplacements chimiques correspondent à des espèces polyphosphates avec différents états d'hydratation.^{52,53}

Figure 5.10 : Spectre RMN ^{31}P solide de N-P-S/G

5.5. Préparation de catalyseurs à base de nanoparticules métalliques supportées sur carbone graphitique tridopé

Comme il a été mentionné dans l'introduction, un support de catalyseurs métalliques doit être entre autres stable thermiquement et posséder une large surface spécifique. Vu que notre matériau possède une surface spécifique relativement élevée et est stable thermiquement (650°C), nous l'avons utilisé comme support de nanoparticules métalliques. La présence de différents hétéroatomes dans la structure du matériau et grâce à la synergie résultante entre eux, une croissance contrôlée ainsi qu'une meilleure stabilisation des nanoparticules peuvent être obtenues.

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à supporter différents métaux à savoir le Cu, le Ru, le Pt et le Pd sur le carbone tridopé. Le matériau à base de cuivre a été utilisé pour catalyser des réactions de couplages A^3 simple et double.

Pour préparer les catalyseurs, nous avons procédé à l'exfoliation du carbone tridopé dans l'eau ultrapure. La solution métallique (CuSO_4 , H_2PtCl_6 ou $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) est ensuite ajoutée à la dispersion. La suspension contenant le métal est gardée sous agitation à 60°C pendant 12h à peu près afin d'évaporer l'eau. Le solide imprégné est ensuite séché dans une étuve à 100°C avant d'être réduit thermiquement. La préparation du catalyseur à base de Ru supporté sur le support N-P-S/G s'est faite en une seule étape où la solution métallique a été ajoutée à la solution de P-CS puis le mélange a été pyrolysé à 900°C pendant 1h sous argon.

La température de réduction ainsi que l'atmosphère de réduction variaient en fonction du métal supporté. Dans le cas du Pd et du Cu, nous avons utilisé une atmosphère d'hydrogène pur. Dans le cas du Pt, nous avons utilisé une atmosphère d'argon contenant 5% d' H_2 . Il est à noter que le matériau utilisé en catalyse est celui à base de cuivre supporté sur le carbone tridopé car il a été démontré que les catalyseurs à base de cuivre sont appropriés pour ce type de réaction. En guise de comparaison, nous avons aussi préparé d'autres supports à base de carbone dopé de soufre et de phosphore. Ces matériaux ont été synthétisés en pyrolysant le carraghénane³¹ (S/G) et l'acide phytique⁵⁴ (P/G) respectivement.

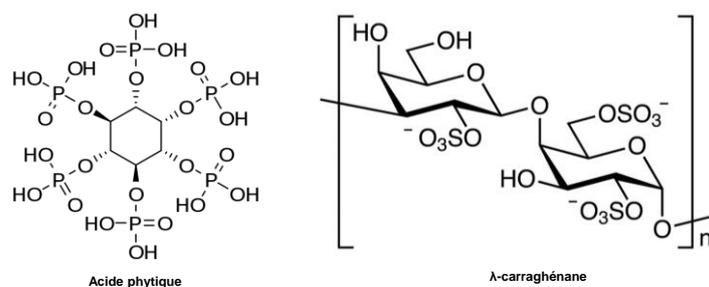


Figure 5.11 : Structure de l'acide phytique et du carraghénane

5.5.1. Caractérisation des supports S/G et P/G

5.5.1.1 Détermination de la composition chimique par analyse élémentaire et par spectrométrie à couplage inductif

Dans le cas de S/G, l'analyse CHNX nous a permis de déterminer la teneur en S. Le pourcentage trouvé est de 11.4%. En ce qui concerne la teneur de P/G en phosphore, nous avons utilisé l'ICP. Le pourcentage trouvé pour ce matériau est de 11%.

5.5.1.2. Analyse thermogravimétrique de S/G et P/G (ATG)

Sur la figure 5.12 sont représentés les thermogrammes de S/G et de P/G. Le résidu obtenu pour les deux matériaux à 900°C est assez important (59% pour S/G et 53% pour P/G). Néanmoins, on observe que P/G est plus stable thermiquement vu qu'une perte de masse importante n'est observée qu'à partir de 550°C alors que pour S/G celle-ci se manifeste à 431°C. Les deux matériaux restent néanmoins moins stables thermiquement que N-P-S/G, et ce en dépit de leur haute teneur en S et P, vu que pour celui-ci la perte de masse correspondant à la combustion et décomposition du squelette carboné n'est observée qu'à partir de 650°C. Ceci est probablement dû à la synergie entre les différents hétéroatomes dopés dans la structure du carbone.

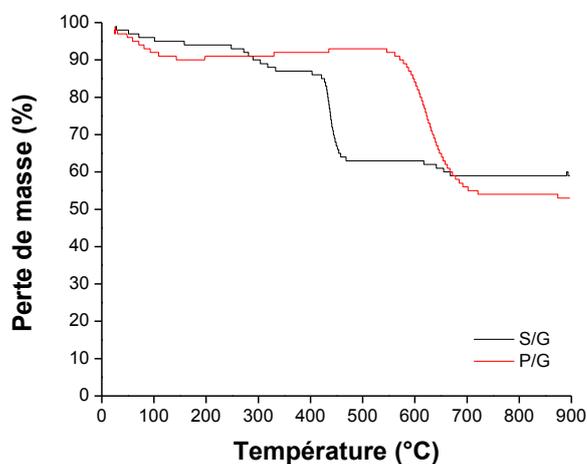


Figure 5.12 : Courbes ATG de S/G et P/G

5.5.2. Détermination de la composition chimique par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)

La teneur en métal des différents matériaux synthétisés est résumée dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Teneur en métal des différents matériaux

Catalyseur	Teneur en métal
Cu@N,P-,S-C	5,6% en Cu
Pd@N,P,S-C	1,83% en Pd
Ru@N,P,S-C	1,1% en Ru
Pt@N,P,S-C	1,18% en Pt
Cu@S-C	3,5% en Cu

5.5.3. Analyse texturale par volumétrie d'adsorption d'azote

La volumétrie d'adsorption d'azote a été utilisée pour déterminer la surface spécifique de Cu@N-P-S/G. La méthode employée est celle de Brunauer-Emmet-Teller. Sur la figure 5.13 est représentée

l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de Cu@N-P-S/G. On remarque que le solide présente une isotherme de type IV caractéristique des solides mésoporeux selon la classification de l'IUPAC. Néanmoins, on observe une hystérèse entre la courbe d'adsorption et de désorption à des valeurs de pression relative élevées résultant d'une condensation capillaire de l'azote. Cette hystérèse de type H4 est observée pour les matériaux dont la structure est organisée en feuillets.⁵⁵

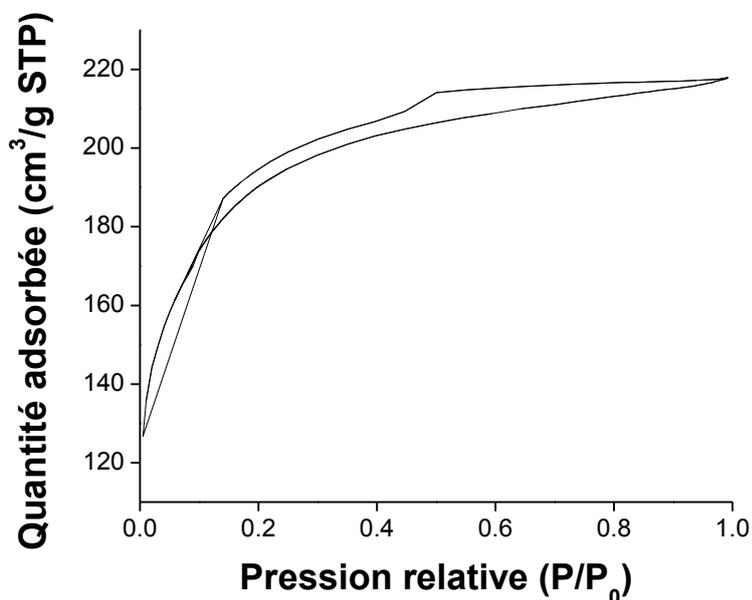


Figure 5.13 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de Cu@N-P-S/G

5.5.4. Analyse thermogravimétrique de Cu@N-P-S/G, Cu@P/G et Cu@S/G (ATG)

Sur la figure 5.14 sont représentés les thermogrammes de Cu@N-P-S/G, Cu@S/G et de Cu@P/G. Le résidu obtenu pour les deux matériaux Cu@S/G et Cu@P/G à 900°C est assez important (62% pour S/G et 50% pour P/G). Néanmoins, on observe que P/G est plus stable thermiquement vu qu'une perte de masse importante n'est observée qu'à partir de 550°C alors que pour S/G celle-ci se manifeste à 400°C. Pour le matériau Cu@N-P-S/G, une perte de masse importante est observée à 450°C correspondant à la combustion et décomposition du squelette carboné.

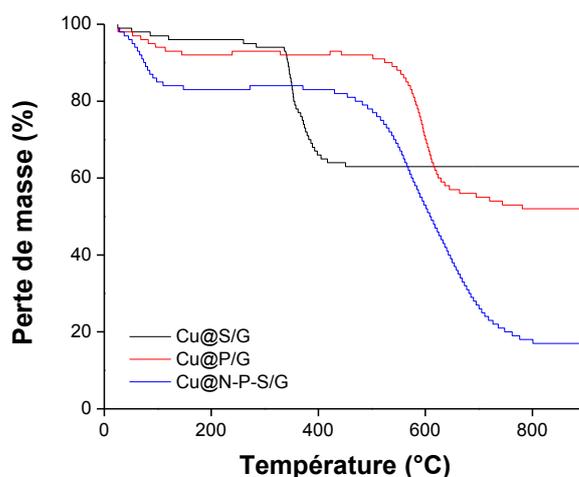


Figure 5.14 : Courbes ATG de Cu@N-P-S/G, Cu@S/G et Cu@P/G

5.5.5. Microscopie électronique

5.5.5.1 Microscopie électronique en transmission à balayage

La microscopie électronique en transmission et à balayage a été utilisée pour visualiser la taille des nanoparticules de Cu, Pd, Pt et Ru supportées sur le carbone tridopé N-P-S/G. Les images METB sont représentées sur les figures 5.15-21.

Dans le cas de Cu@N-P-S/G, pour visualiser la distribution des nanoparticules de cuivre sur le support dopé, nous avons utilisé la spectroscopie de rayons X à énergie dispersive (EDS) et la microscopie électronique à balayage en transmission (METB). La figure 5.15 révèle la distribution élémentaire de Cu@N-P-S/G. A partir de cette figure, nous pouvons voir que les différents hétéroatomes ainsi que le cuivre sont uniformément répartis sur les feuillets du carbone.

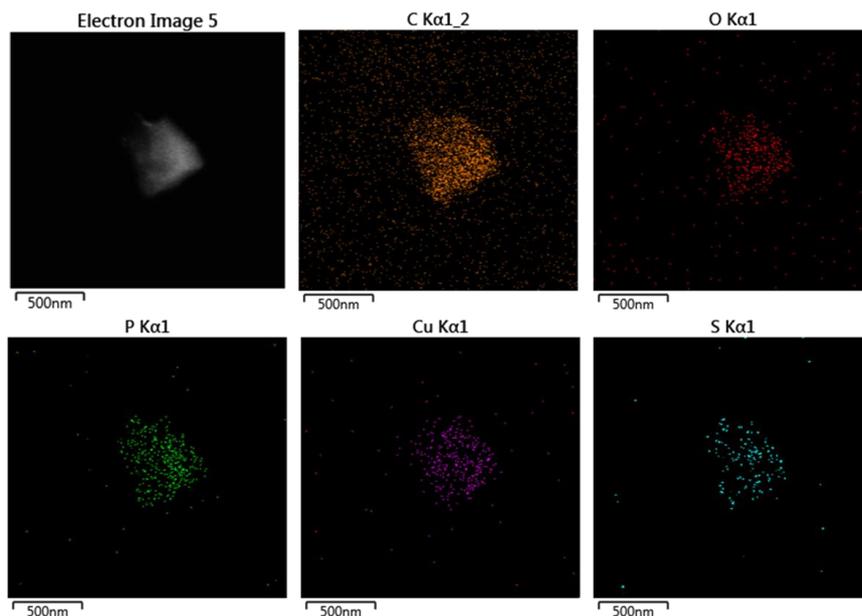


Figure 5.15 : Image METB de Cu@N-P-S/G et distribution élémentaire de Cu, P, S, O et C

La taille moyenne des nanoparticules d'oxyde de cuivre calculée à partir de 70 NPs est de 2,6nm avec un écart type de 0,84 nm. Cette taille reste relativement petite bien que la réduction thermique se soit faite à 250°C.

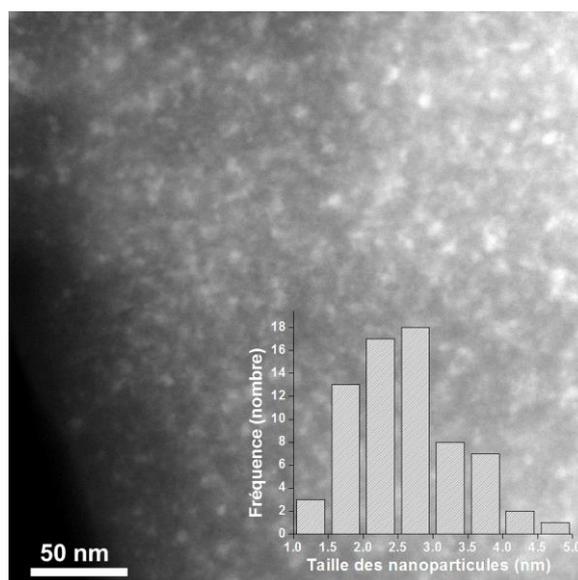


Figure 5.16 : Image METB de Cu@N-P-S/G et distribution de la taille des nanoparticules

Dans le cas de Pd@N-P-S/G, une taille moyenne de 1,05 nm est calculée à partir de 100 nanoparticules. Dans la figure 5.17 est représenté le cliché METB de Pd@N,P,S-C ainsi que l'histogramme de distribution de la taille des nanoparticules.

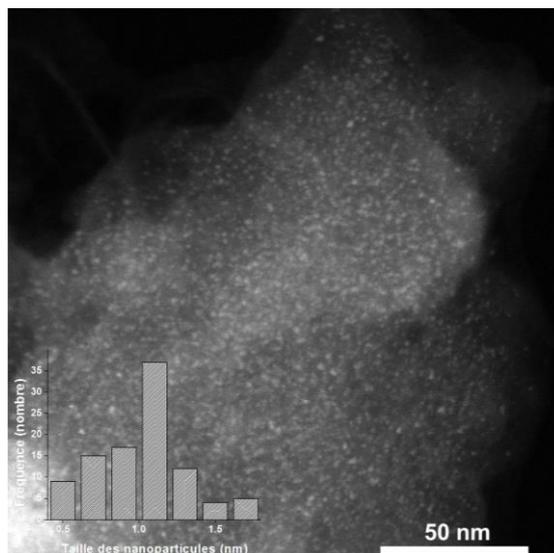


Figure 5.17 : Image METB de Pd@N-P-S/G et histogramme de distribution de la taille des nanoparticules

Les spectres EDS ainsi qu'une image METB de Pd@N,P,S-C sont représentés sur la figure 5.18. Les éléments Pd, S et P peuvent être détectés sur les spectres EDS. Il est important de noter que l'élément N ne peut pas être distingué sur les spectres en raison du chevauchement de sa position avec celle du C et de l'O.

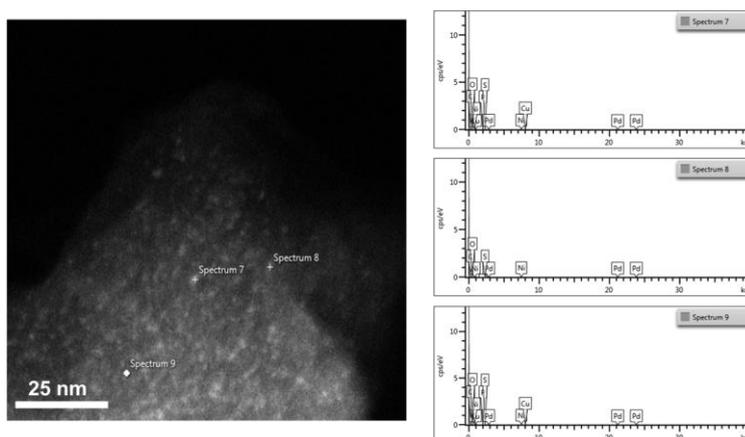


Figure 5.18 : Image METB de Pd@N-P-S/G et spectres EDS correspondant à différentes zones du matériau

Pour le matériau Pt@N-P-S/G, des particules de taille sub-nanométrique sont révélées sur la figure 5.19. Le calcul de leur taille est difficile. En effet pour ce type de matériau des grossissements plus élevés sont nécessaires (échelle inférieure à 5nm) pour pouvoir déterminer la taille avec exactitude. Néanmoins une taille moyenne de 0,59 nm a été déterminée pour les particules pouvant être discernées sur la figure 5.19. La nanoparticule apparaissant sur l'image METB du matériau a une taille de 2,2nm. Pour bien distinguer la taille des particules subnanométriques, l'utilisation de microscopes électroniques en transmission à aberration corrigée est fortement recommandée. Dans notre cas, en raison de l'indisponibilité de cet équipement nous n'avons pas pu obtenir des images ayant de meilleures résolutions.

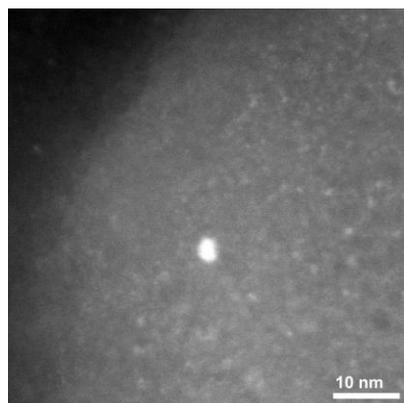


Figure 5.19 : Image METB de Pt@N-P-S/G

Les spectres EDS ainsi qu'une image METB de Pt@N-P-S/G sont représentés sur la figure 5.20. Les spectres EDS révèlent la présence des éléments Pt, S, P, C et O.

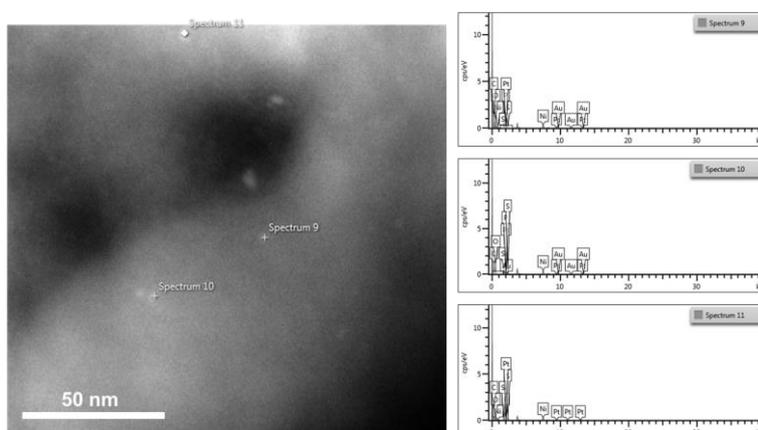


Figure 5.20 : Image METB de Pt@N-P-S/G et spectres EDS correspondants

Les matériaux décrits jusqu'à présent (Cu@N-P-S/G, Pd@N-P-S/G et Pt@N-P-S/G) ont été préparés par une imprégnation du support suivi d'une réduction thermique. Dans le cas du Ru, nous avons ajouté la solution métallique à une solution de P-CS et nous avons procédé à pyrolyser le mélange à 900°C. L'image METB du matériau obtenu après pyrolyse est représentée sur la figure 5.21. Une taille moyenne de 2,2 nm a été trouvée. Cette taille reste relativement petite en prenant en considération la température de pyrolyse utilisée. On peut donc conclure que la fonctionnalisation du chitosane et la présence de différents groupements fonctionnels aide à stabiliser et à contrôler la croissance des métaux pendant la pyrolyse.

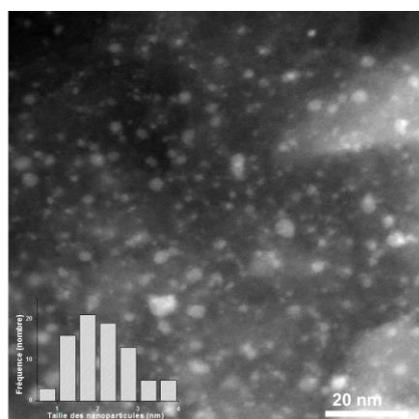


Figure 5.21 : Image METB de Ru@N-P-S/G

5.5.5.2. Microscopie électronique à balayage à haute résolution

Les matériaux Cu@P/G et Cu@S/G ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage à haute résolution. Dans le cas de Cu@P/G, des nanoparticules de petites tailles et de larges nanoparticules peuvent être distinguées sur la figure 5.22. Une taille moyenne de 8,3 nm a été calculée.

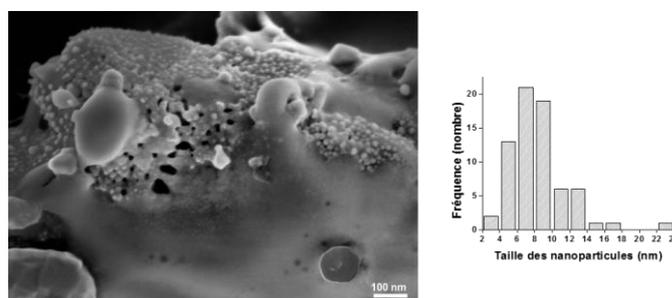


Figure 5.22 : Image MEB haute résolution de Cu@P/G et distribution de la taille des nanoparticules

La distribution des éléments de Cu et de P a été déterminée par EDS. La figure 5.23 représente la distribution des différents éléments composant Cu@P/G. On remarque que les éléments sont distribués uniformément sur la surface du carbone dopé.

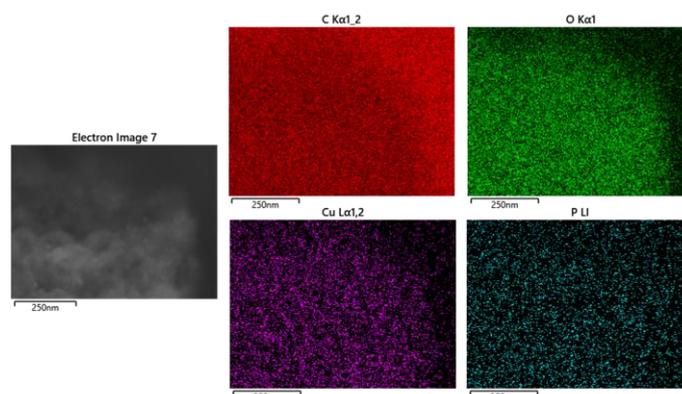


Figure 5.23 : Image MEB de Cu@P/G et distribution des éléments C, O, P et Cu

Dans le cas de Cu@S/G, une structure organisée en agrégats de feuillets peut être observée. De grosses nanoparticules peuvent être distinguées sur la figure 5.24. Il est important de noter que la préparation de Cu@S/G est similaire à celle de Cu@N-P-S/G. Néanmoins, des temps d'ultrasons beaucoup plus longs (12 h) étaient nécessaires pour exfolier le carbone avant son imprégnation avec la solution métallique. En effet, le matériau présente un caractère hydrophobe très prononcé ainsi la suspension obtenue suite à la dispersion du matériau dans l'eau n'est pas aussi stable. Ceci a fait que l'imprégnation par le Cu ne soit pas aussi efficace et par conséquent explique la formation de larges nanoparticules d'une taille moyenne de 89 nm.

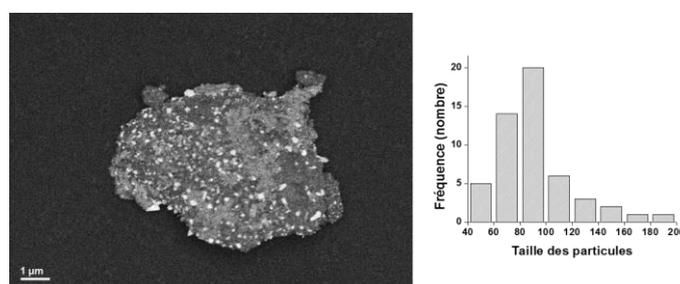


Figure 5.24 : Image MEB de Cu@S/G et la distribution de la taille des nanoparticules

Pour confirmer la nature des particules présentes sur les agrégats de carbone, nous avons utilisé l'EDS. Sur la figure 5.25, on observe que les particules blanches se composent principalement de Cu, O et S.

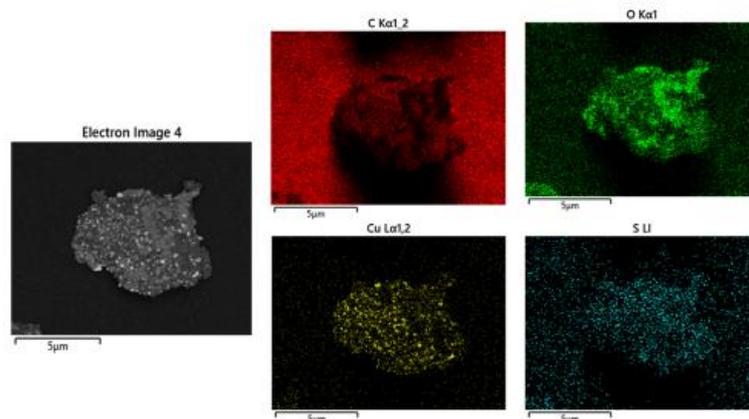


Figure 5.25 : Image MEB de Cu@S/G et distribution des éléments C, O, S et Cu

5.5.6. Diffraction des rayons X (DRX)

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour identifier les phases formées après réduction du cuivre sous hydrogène à 250°C. Sur la figure 5.26 sont représentés les diffractogrammes des trois types de catalyseurs. Dans le cas des trois matériaux, Cu@N-P-S/G, Cu@P/G et Cu@S/G la présence de CuO a été mise en évidence par la présence de certains pics de diffraction à des valeurs 2θ égales à 36° correspondant au plan 002 de CuO. De plus, dans le cas de Cu@S/G et Cu@N-P-S/G, la formation de monosulfure de cuivre a été mise en évidence par la présence d'un pic correspondant au plan (002) de CuS indiquant que les deux supports donnent lieu à la formation de sulfures métalliques pendant la réduction thermique. Dans le cas de Cu@S/G, d'autres pics caractéristiques de CuS sont présents sur le diffractogramme du matériau et ceci revient à sa forte teneur en S (11%).⁵⁶

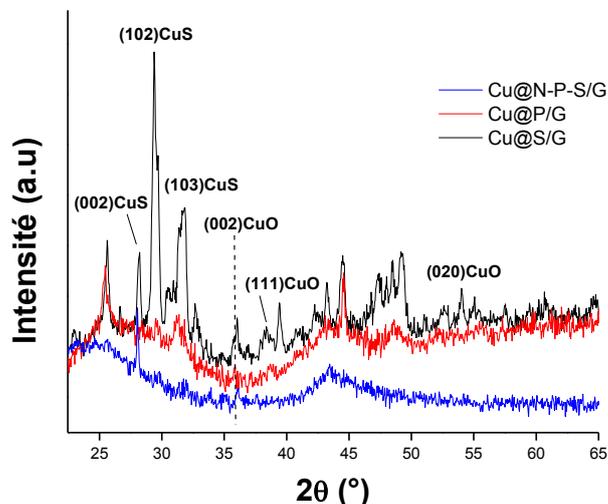


Figure 5.26 : Diffractogramme de Cu@N-P-S/G, Cu@S/G et Cu@P/G

5.5.7. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

Le type de dopage par les différents éléments a été mis en évidence par spectroscopie photoélectronique X. Il a été préalablement trouvé qu'après pyrolyse du carraghénane, la configuration du soufre dans le carbone dopé obtenu est de type thiophène³¹ alors que la configuration du P dans le carbone dopé par le phosphore obtenu après pyrolyse de l'acide phytique est de type phosphonates.⁵⁴

Dans le cas de Cu@N-P-S/G, la déconvolution du pic C1s (Figure 5.27 (a)) révèle la présence de trois composantes à 284,5eV, 285,8 et 288eV correspondant respectivement au carbone graphitique, C-O/C-N et C=O. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux trouvés dans la littérature.⁵⁷ Le pic N1s peut être déconvolué en deux composantes principales à 398,4 eV et 401 eV correspondant respectivement

à l'azote pyridinique et graphénique. La déconvolution du pic P2p (figure 27-c) révèle la présence de deux composantes à 133,8 et 137,1 eV correspondant respectivement aux groupements $(\text{PhO})_3\text{P}=\text{O}$ et groupements phosphates.⁵⁸ Concernant la configuration du S dans notre matériau, le signal S2p donne naissance à deux composantes correspondant à $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ séparées par une énergie de liaison de 1,2 eV. Les atomes S avec des états d'oxydation plus élevés apparaissent en général à des énergies de liaison élevées. Dans notre cas, le pic S2p a été déconvolué en trois composantes principales, à 163,8 eV, 165 eV et 167,8 eV correspondant respectivement aux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ du soufre aromatique (thiophène) et des sulfones.⁵⁸ A partir de ces résultats, nous avons pu suggérer la structure de N-P-S/G présentée sur la figure 5.3.

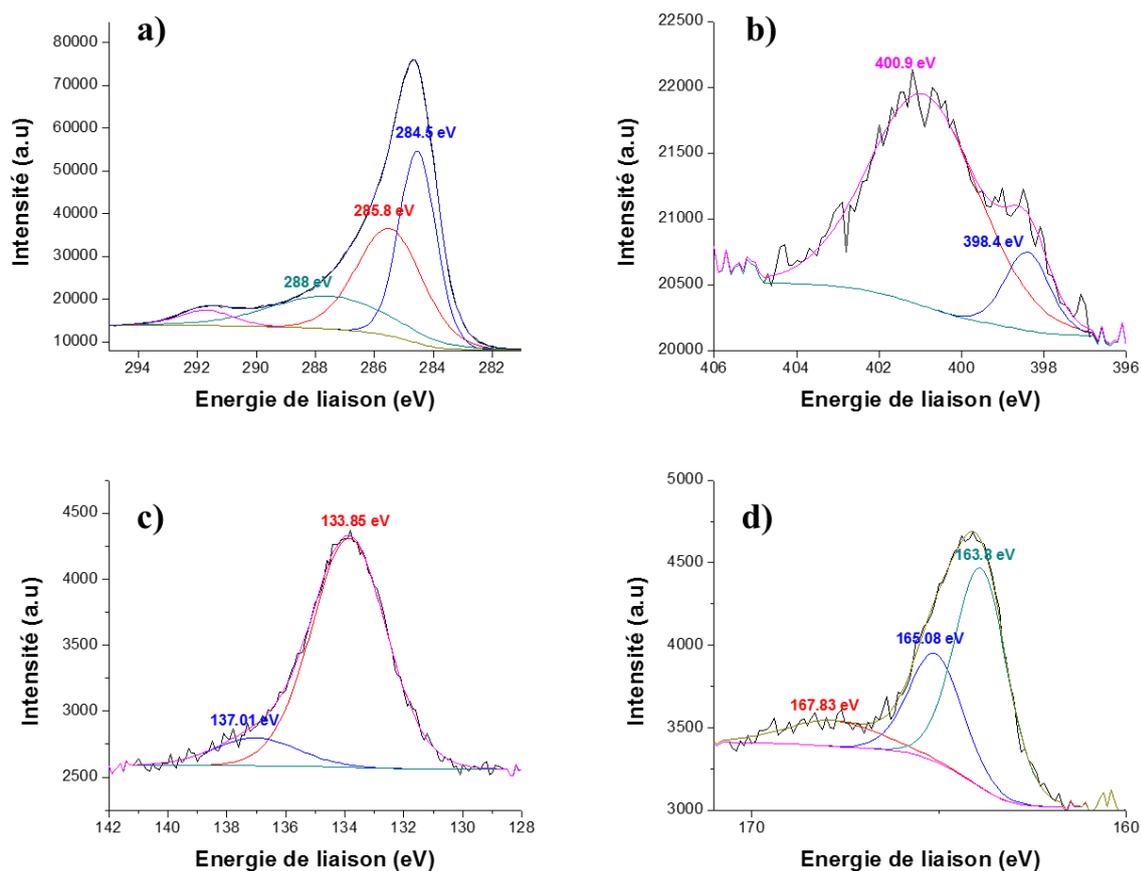


Figure 5.27 : Spectres XPS haute résolution de Cu@N-P-S/G avec déconvolution de (a) C1s, (b) N1s, (c) P2p et (d) S2p

Concernant l'état d'oxydation du cuivre, la présence de signaux satellites à 965 et 943 eV révèle la présence de Cu (II) et confirme ainsi la formation de nanoparticules de CuO ou de CuS (figure 5.28).

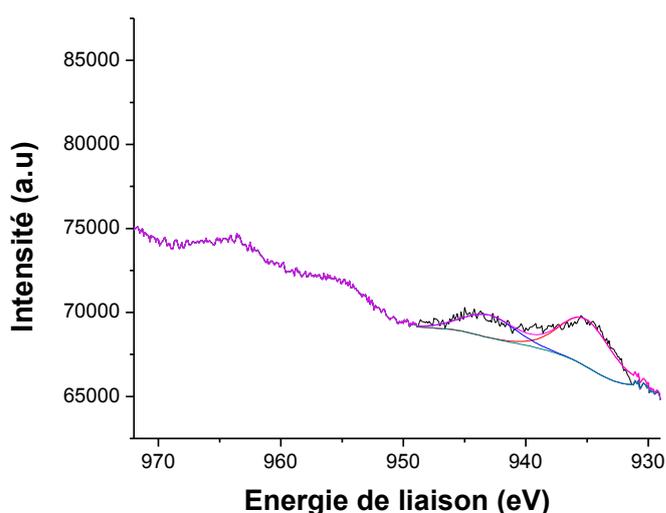
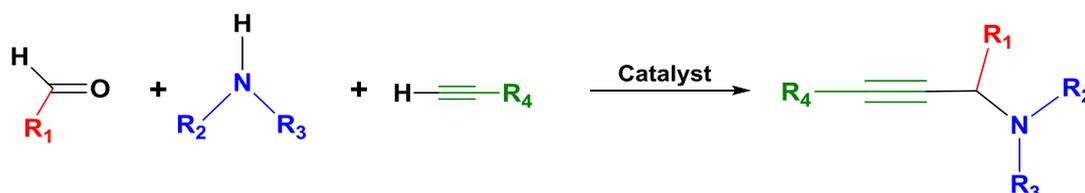


Figure 5.28 : Spectres XPS haute résolution de Cu@N-P-S/G avec déconvolution de Cu2p

5.6. Catalyse

Nous avons décidé d'utiliser Cu@N-P-S/G comme catalyseur dans la réaction de couplage A³ simple et double. Il est bien connu que des complexes de métaux de transition sont d'excellents catalyseurs pour ce type de couplage et que les complexes de cuivre sont en général les plus actifs.⁵⁹ Les propargylamines sont des unités importantes en chimie organique car en tant qu'intermédiaires, elles permettent de synthétiser une large variété de molécules azotées très sollicitées dans le domaine pharmaceutique.⁶⁰

En outre, il a été précédemment démontré que les nanoparticules de cuivre supportées sur le graphène obtenu par pyrolyse de différents polysaccharides sont de bons catalyseurs pour le couplage A³ de différents alcynes et amines avec le benzaldéhyde.⁶¹



Les conditions réactionnelles utilisées sont les mêmes que celles optimisées dans une étude précédente portant sur l'utilisation d'un catalyseur à base de nanoparticules de cuivre supportées sur le graphène.⁶¹ Ainsi les réactions se sont faites dans un mélange toluène/eau à 100°C.

5.6.1. Couplage A³ simple

5.6.1.1. Effet du dopage

Le couplage du phénylacétylène avec la 4-méthylpipéridine et le formaldéhyde a été choisi comme réaction modèle. En utilisant Cu@N-P-S/G comme catalyseur et en employant un ratio Cu/Substrat de 5mol%, une conversion totale a été obtenue en 5 h. Le ratio Cu/Substrat de 5% a été choisi car en utilisant 1mol% comme ratio, la conversion totale n'a été atteinte qu'après 19h de réaction.

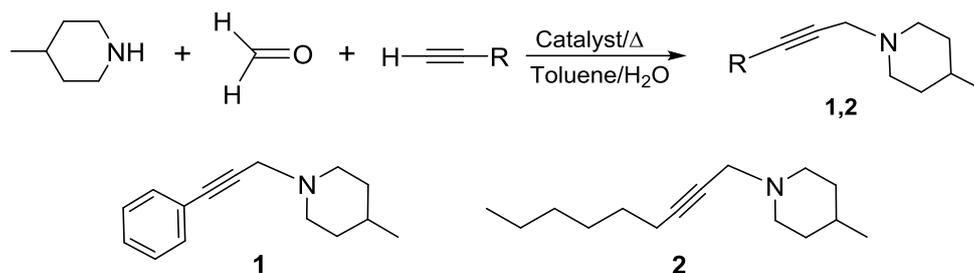


Figure 5.29 : Schéma illustratif de la réaction de couplage A³ simple étudiée et structures des propargylamines (1) et (2)

Les performances catalytiques de Cu@N-P-S/G ont été comparées à celles de Cu@P/G et de Cu@S/G. Sur la figure 5.30 sont tracées les courbes d'évolution du taux de conversion en fonction du temps pour les trois catalyseurs à base de cuivre. On constate qu'une conversion de seulement 57% est atteinte lorsque la réaction est catalysée avec Cu@P/G et d'uniquement 45% lorsque la réaction est catalysée avec Cu@S/G. Ceci nous permet de démontrer la haute activité du catalyseur de cuivre supporté sur le carbone tridopé. L'activité catalytique démontrée par Cu@P/G et Cu@S/G peut être due à deux aspects, le premier étant la taille des nanoparticules et le deuxième étant la présence d'un seul type d'hétéroatome dans la structure du carbone. Dans le cas de Cu@S/G, la faible activité catalytique est attribuée principalement à la taille des espèces métalliques supportées et à leur nature. En effet, leur taille est 10 fois supérieure à celles supportées sur P/G et 35 fois supérieure à celles supportées sur N-P-S/G. En ce qui concerne Cu@P/G, bien que leur taille soit inférieure à celles de Cu@S/G, la conversion atteinte à 5h reste moyenne. Ainsi l'excellente activité catalytique démontrée par Cu@N-P-S/G revient principalement à la taille des nanoparticules qui est de 2,5 nm et à la synergie entre les trois hétéroatomes permettant de contrôler la croissance des espèces métalliques pendant la réduction thermique.

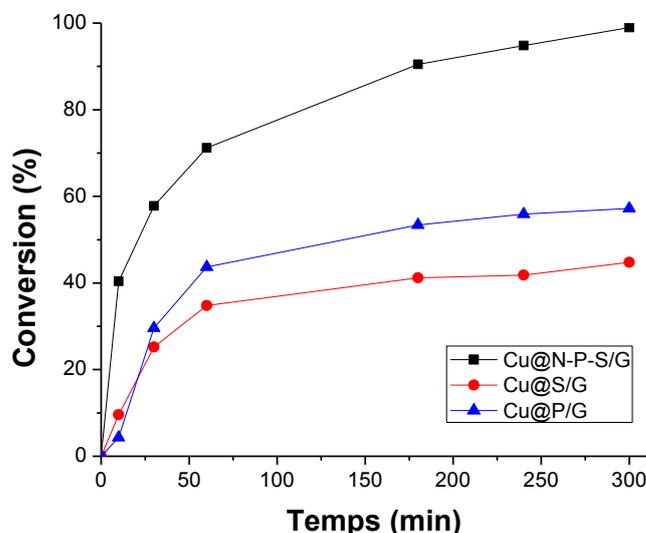


Figure 5.30 : Courbes des taux de conversion en fonction du temps obtenus par Cu@N-P-S/G, Cu@S/G et Cu@P/G. Conditions réactionnelles : 0,25mmol de phénylacétylène, 0,35mmol de 4-méthylpiperidine, 0,7mmol de formaldéhyde. 1,5ml de toluène/eau, atmosphère : Ar. Température : 100°C

5.6.1.2. Energie d'activation

La réaction modèle a été réalisée à différentes températures pour déterminer l'énergie d'activation (E_a). L'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'énergie d'activation. En effet, le tracé $\ln(r_0)$ en fonction de l'inverse de la température absolue ($1/T$) permet de calculer E_a . Les vitesses initiales (r_0) ont été déterminées à partir de la pente des courbes des taux de conversion au temps zéro en fonction du temps représentées sur la figure 5.31.

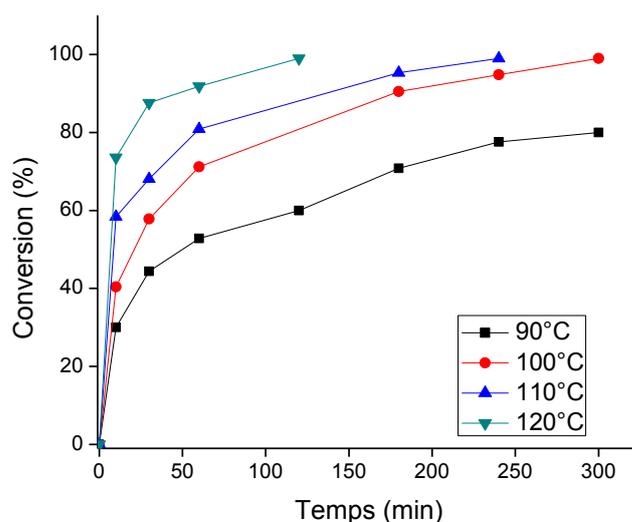


Figure 5.31 : Courbes des taux de conversion en fonction du temps obtenus par Cu@N,P,S-C à différentes températures. Conditions réactionnelles : 0,25mmol de phénylacétylène, 0,35mmol de 4-méthylpiperidine, 0,7mmol de formaldéhyde. 1,5ml de toluène/eau, atmosphère : Argon

L'énergie d'activation a été déterminée à partir de la pente de la droite (figure 5.32) obtenue par ajustement linéaire des points expérimentaux en utilisant l'équation d'Arrhenius ($\ln r_0 = - (E_a / RT) + \ln A$). La valeur d'énergie d'activation trouvée pour Cu@N-P-S/G est de 36,4 kJ.mol⁻¹.

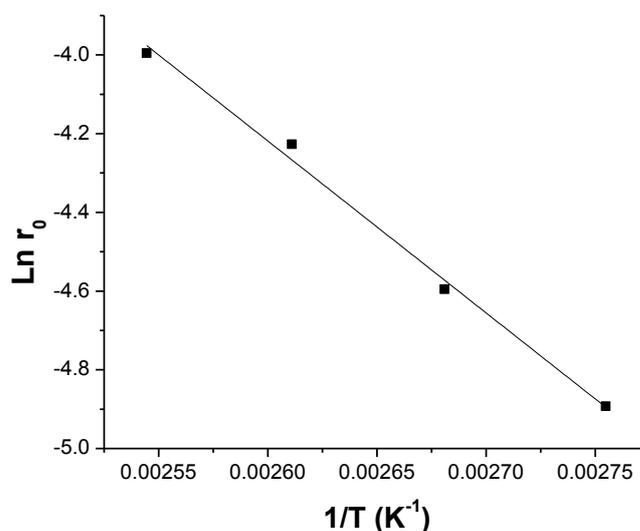


Figure 5.32 : Courbe corrélant les vitesses initiales de la réaction catalysée par Cu@N-P-S/G à l'inverse des températures absolues selon l'équation d'Arrhenius. L'énergie d'activation a été obtenue à partir de l'ajustement linéaire des points expérimentaux. L'équation expérimentale trouvée est $y = -4369,5 + 7,142$

5.6.1.3. Robustesse du catalyseur

La robustesse du catalyseur a été évaluée en performant deux tests différents : la filtration à chaud et le recyclage du catalyseur.

La filtration à chaud est un test visant à confirmer l'hétérogénéité du système catalytique. En effet, si le système catalytique opère de manière hétérogène, la réaction devrait s'arrêter après filtration à chaud du catalyseur. Dans le cas contraire, on confirme que la lixiviation du métal dans le mélange réactionnel est à l'origine de l'activité catalytique.

Pour tester l'hétérogénéité du catalyseur Cu@N-P-S/G, la réaction a été initiée dans les mêmes conditions réactionnelles et après 30 min de réaction, le catalyseur a été filtré à chaud. Le mélange réactionnel a été remis dans les mêmes conditions et a été laissé réagir pendant 3h. La figure 5.33 représente les courbes du taux de conversion en fonction du temps obtenues en présence et en absence du catalyseur.

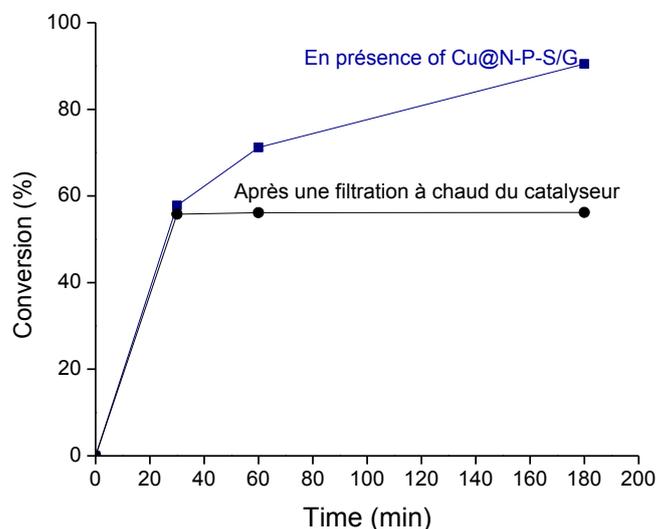


Figure 5.33 : Courbes des taux de conversion en fonction du temps obtenus en présence et en absence de Cu@N,P,S-C. Conditions réactionnelles : 0,25mmol de phénylacétylène, 0,35mmol de 4-méthylpiperidine, 0,7mmol de formaldéhyde. 1,5ml de toluène/eau, atmosphère : Ar. Température : 100°C

En comparant l'évolution de la réaction en présence de Cu@N-P-S/G et après sa filtration à chaud, on s'aperçoit que la réaction s'arrête après filtration du catalyseur. Après 30 min de réaction, le taux de conversion atteint est de 55,8%. Une augmentation négligeable du taux de conversion a été observée en absence du catalyseur (0,4%) suggère que quelques traces de Cu pourraient avoir été lixiviées dans le milieu réactionnel.

L'avantage majeur offert par la catalyse hétérogène est qu'à la fin de la réaction le système catalytique est séparé du mélange réactionnel par une simple filtration décantation ou autre technique de séparation. La stabilité du catalyseur est déterminée par sa capacité à être réutilisé sans qu'il ne se désactive et par conséquent sans avoir besoin de le régénérer ni de le remplacer par un autre matériau. Dans la plupart des cas, la désactivation du catalyseur est due à l'empoisonnement des sites actifs et par contamination par des impuretés organiques qui l'encrassent.

Dans notre cas, la stabilité de Cu@N-P-S/G a été évaluée en l'utilisant trois fois d'une manière consécutive sans le régénérer. Après chaque utilisation, le matériau est filtré, lavé par le toluène, séché à l'air et réutilisé dans les mêmes conditions réactionnelles. Les courbes des taux de conversion en fonction du temps obtenu après chaque utilisation sont représentés sur la figure 5.34.

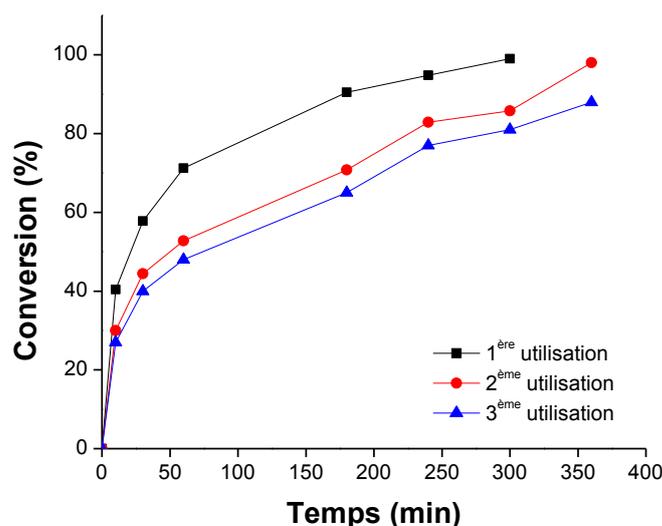


Figure 5.34 : Courbes des taux de conversion en fonction du temps obtenu en utilisant Cu@N-P-S/G et après deux recyclages. Conditions réactionnelles : 0,25mmol de phénylacétylène, 0,35mmol de 4-méthylpiperidine, 0,7mmol de formaldéhyde. 1,5ml de toluène/eau, atmosphère : Ar. Température : 100°C

D'après la figure 5.34, on constate une désactivation au bout de la première réutilisation néanmoins une conversion totale a été atteinte au bout de 6h de réaction. Au bout de la 2^{ème} réutilisation, le taux de conversion atteint après 6h de réaction est de 88% seulement. Il a été démontré préalablement que les catalyseurs à base de Cu supporté sur le graphène se désactivent par empoisonnement des sites actifs. En effet, dès que les propargylamines commencent à se former, celle-ci entrent en compétition avec les réactifs pour s'adsorber sur les sites actifs. De plus, nous avons redéterminé la taille des nanoparticules après les 2 réutilisations. D'après les clichés MEB à haute résolution (figure 5.35) on s'aperçoit que la taille des nanoparticules a augmenté. D'après ces observations, on peut conclure que la taille des nanoparticules de cuivre joue un rôle fondamental dans ce type de réactions. Ceci explique la faible activité catalytique obtenue par Cu@S/G bien que ce matériau soit beaucoup plus stable thermiquement que Cu@N-P-S/G.

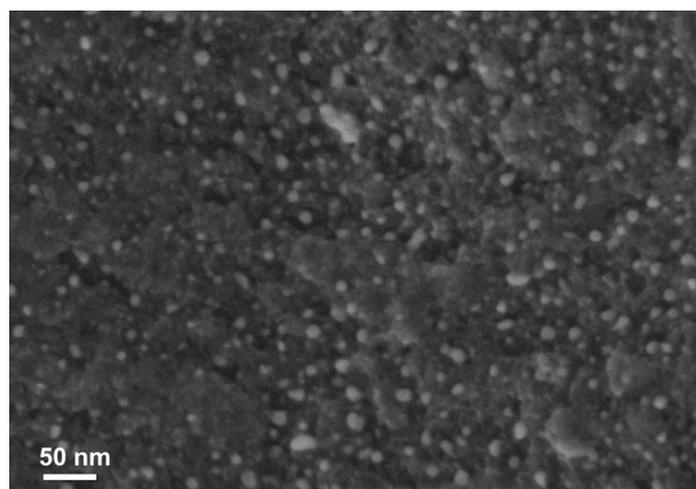


Figure 5.35 : Image MEB à haute résolution de Cu@N-P-S/G après deux réutilisations

Un autre type d'alcyne aliphatique a été étudié. L'oct-1-yne a été utilisé comme réactif. A partir du couplage de cet alcyne avec la 4-méthylpiperidine et le formaldéhyde, nous avons pu synthétiser la propargylamine (**2**) avec un excellent rendement. Néanmoins, on constate sur le tableau 5.2 que des temps de réaction beaucoup plus longs étaient nécessaires dans le cas de l'alcyne aliphatique et ceci est probablement dû à la faible réactivité de ces alcynes. En augmentant la température à 120°C, le temps de réaction est réduit à 3h alors qu'à 100°C, la conversion totale n'est atteinte qu'après 10h de réaction.

Tableau 5.2 : Couplage A³ du phénylacétylène ou oct-1-yne, la 4-méthylpiperidine et le formaldéhyde catalysé par les matériaux à base de cuivre (Cu/Substrat : 5mol%)^a

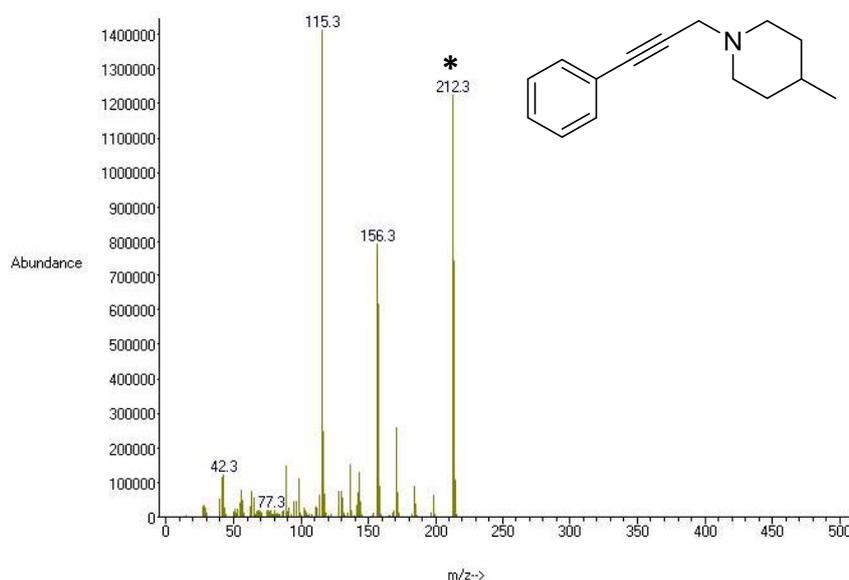
Réaction	Catalyst	Temperature (°C)	Temps (h)	Conversion (%) ^(b)	Produit
1	Cu@N-P-S/G	100	5	99	1
2	Cu@S/G	100	5	45	1
3	Cu@P/G	100	5	57	1
4	Cu@N-P-S/G	90	8	99	1
5	Cu@N-P-S/G	110	3	99	1
6	Cu@N-P-S/G	120	2	99	1
7	Cu@N-P-S/G	100	10	99	2
8	Cu@N-P-S/G	120	3	99	2

(a) Toutes les réactions ont été réalisées en utilisant 0,25 mmol de phénylacétylène, 0,35 mmol de 4-méthylpiperidine 0,7 mmol du formaldéhyde et 1.5 ml de toluène/eau. Cu/substrat : 5mol% (b) La conversion est déterminée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) en utilisant le dodécane comme étalon interne.

5.6.1.4. Caractérisation des propargylamines (1) et (2)

- Spectrométrie de masse

La formation des propargylamines **1** et **2** a été confirmée par spectrométrie de masse. Les spectres de masse des produits isolés obtenus en les dissolvant dans le toluène sont représentés sur les figures 5.36-5.37. Les pics apparaissant à 212,3 Da correspondent à la masse de la propargylamine **1** celui à 220,4 Da correspond à la masse de la propargylamine **2**. Ces masses moléculaires correspondent aux masses des produits attendus et sont en accord avec leurs formules moléculaires.

Figure 5.36 : Spectre de masse de la propargylamine **1**

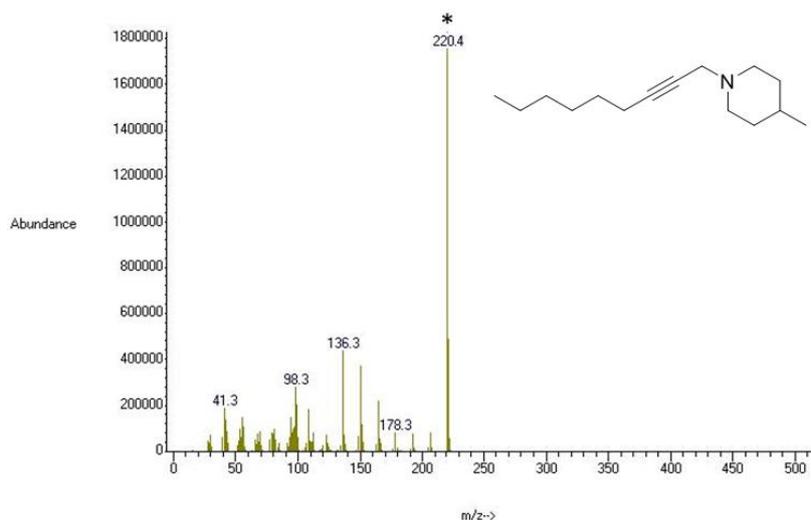


Figure 5.37 : Spectre de masse de la propargylamine 2

- Spectroscopie RMN ¹H et ¹³C

Le spectre RMN du proton de la propargylamine **1** est représenté sur la figure 5.38. Il montre la présence d'un singulet à un déplacement chimique de 3,4 ppm correspondant aux protons du groupement méthylène CH₂ formé. Les protons du cycle benzénique donnent deux multiplets entre 7,24 et 7,39 ppm. Le groupement méthyle donne un doublet à 0,88 ppm avec une constante de couplage de l'ordre 6,17Hz.

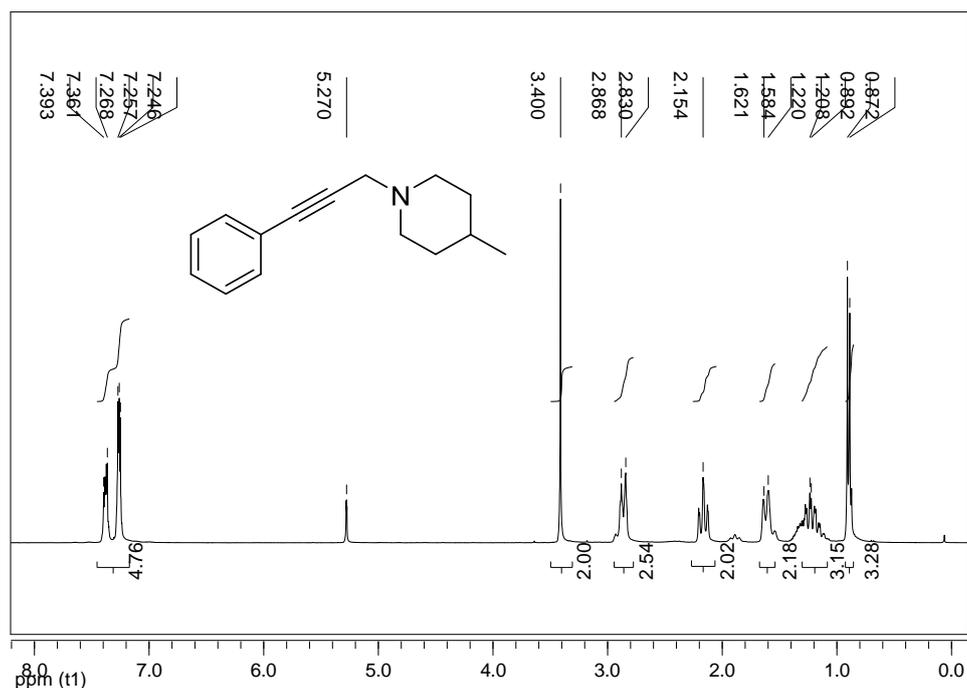
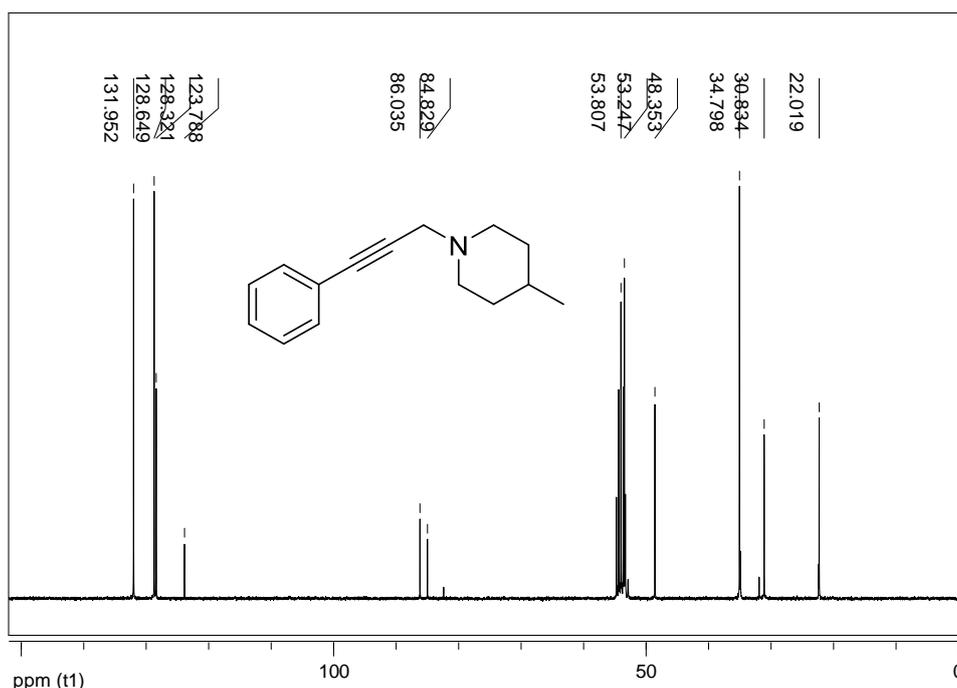
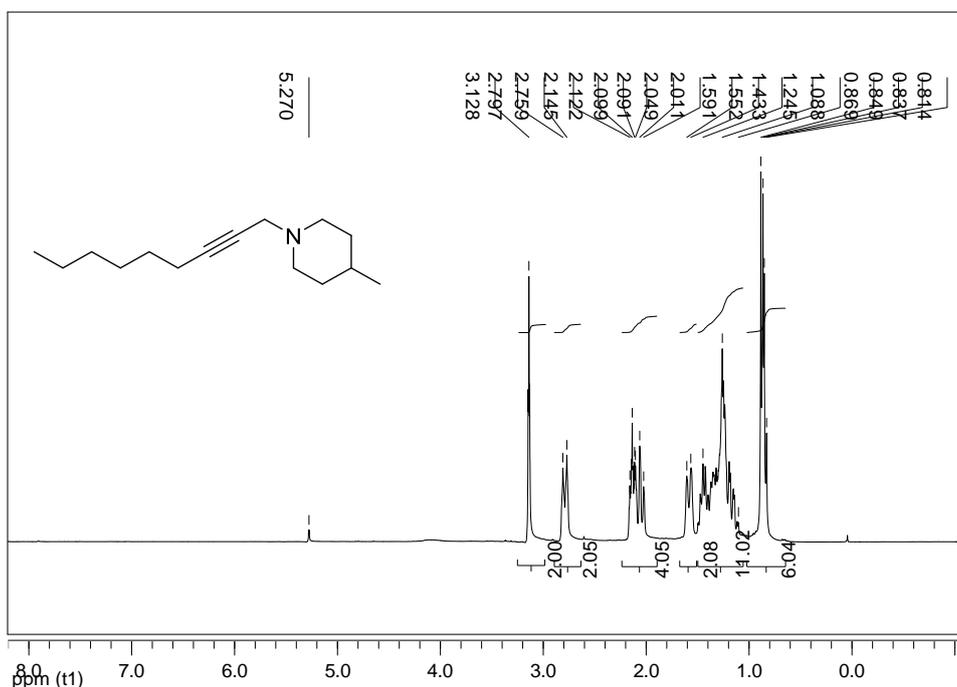


Figure 5.38 : Spectre RMN du proton de la propargylamine (1)

Le spectre RMN du carbone de la propargylamine (**1**) (5.39) montre la présence du groupement méthylène CH₂ formé au cours du couplage à 48,35 ppm. Les carbones du cycle benzénique donnent quatre signaux à 131,95, 128,64, 128,32 et 123,78 correspondant aux carbones ortho, méta, para et ipso respectivement. Les deux carbones du C≡C donnent deux pics à 86,04 et 84,83 ppm.



Le spectre RMN du proton de la propargylamine (2) est représenté sur la figure 5.40. La formation du groupement méthylène CH_2 est mise en évidence par la présence d'un triplet à $\delta = 3,13$ ppm alors que ceux des CH_2 du groupement octyl sont caractérisés par le triplet de triplets à 2,12 ppm. Un couplage entre les protons du groupe méthylène formé ($\delta = 3,13$ ppm) et les protons du CH_2 du groupement octyl ($\delta = 2,12$ ppm) à travers la triple liaison est observé.



Le spectre RMN du carbone de la propargylamine (2) (figure 5.41) prouve également la formation du groupement CH_2 qui résonne à 48,02 ppm. Les pics à 29,39, 29,00 et 23,04 correspondent aux CH_2 de la chaîne octyle.

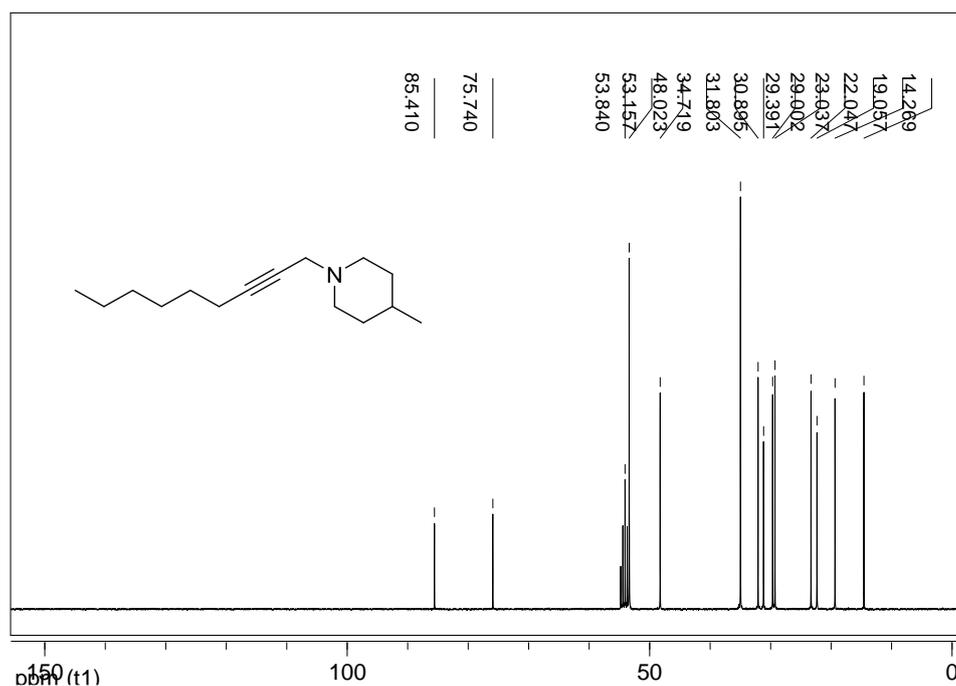


Figure 5.41 : Spectre RMN du carbone de la propargylamine (2)

5.6.2. Couplage A³ double

Nous avons testé l'activité du catalyseur Cu@N-P-S/G dans les couplages A³ doubles en utilisant le 1,4-diéthynylbenzène et le 1,6-heptadiyne comme réactifs. Dans la majorité des cas, ce type de réaction est réalisé en présence de catalyseurs homogènes.^{62,63}

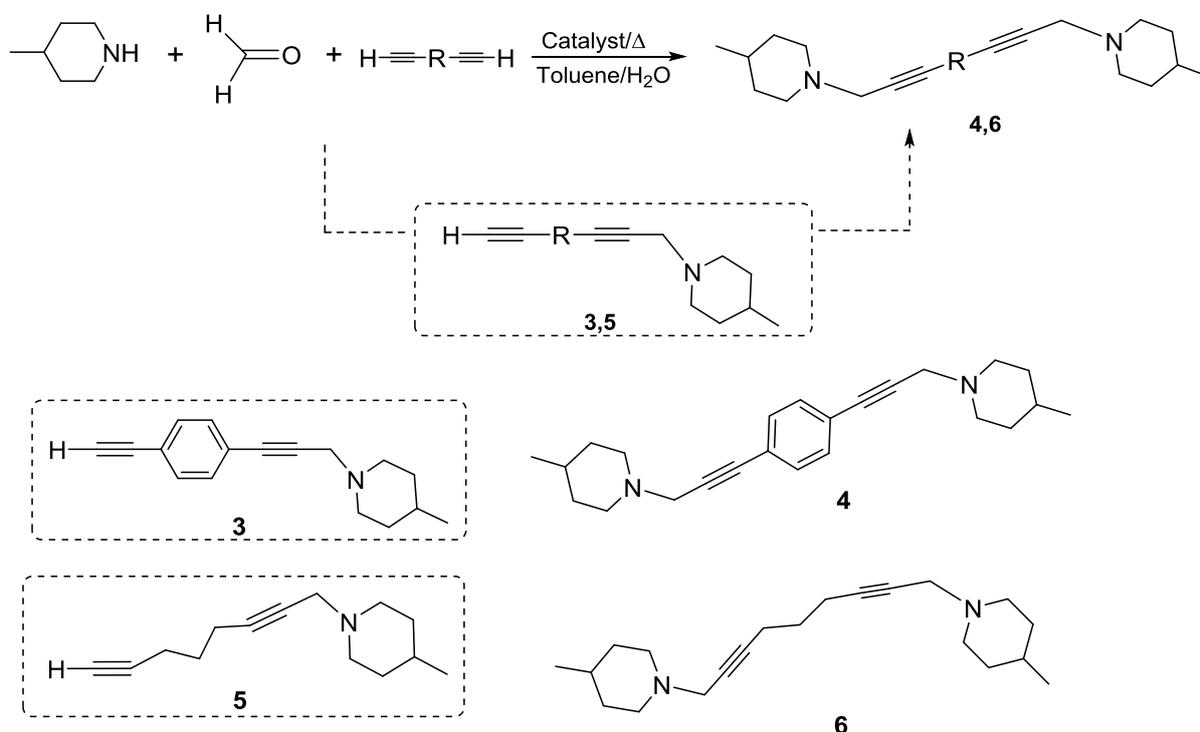


Figure 5.42 : Schéma illustratif de la réaction de couplage A³ double étudiée et structures des bis-propargylamines (4) et (6)

Dans le cas de 1,4-diéthynylbenzène et de 1,6-deptadiyne, lorsque les réactions sont réalisées à 100°C en utilisant Cu@N-P-S/G comme catalyseur, la réaction s'arrête après la formation des intermédiaires (3) et (5) respectivement et de quelques traces de la bis-propargylamine. Le temps de réaction est en général long (supérieur à 31h). Ces intermédiaires correspondant à un couplage mono avec l'une des

triples liaisons des alcynes doubles. Il nous a été impossible d'isoler les intermédiaires (**3**) et (**5**) néanmoins leur formation a été mise en évidence par spectrométrie de masse.

Tableau 5.3 : Couplage A³ de 1,4-diéthynylbenzène ou 1,6-heptadiyne, la 4-méthylpipéridine et le formaldéhyde catalysé par Cu@N-P-S/G (Cu/Substrat : 5mol%)^a

Réaction	Catalyseur	Température (°C)	Temps (h)	Conversion (%) ^(b)	Produit	Rendement
1	Cu@N-P-S/G	100	31	99	4	12 ^(c)
2	Cu@N-P-S/G	120	5	99	4	98 (96) ^(d)
3	Cu@N-P-S/G	100	48	99	6	8 ^(c)
8	Cu@N-P-S/G	120	7	99	6	99 (96) ^(d)

(a) Toutes les réactions ont été réalisées en utilisant 0,25 mmol de phénylacétylène, 0,7mmol de 4-méthylpipéridine, 2 mmol du formaldéhyde et 1.5 ml de toluène/eau. Cu/substrat : 5mol%

(b) Conversion déterminée par chromatographie en phase gazeuse en utilisant le dodécane comme étalon interne

(c) Rendement déterminé par chromatographie en phase gazeuse

(d) Rendement du produit isolé

- Spectrométrie de masse

Les spectres de masse des intermédiaires sont représentés sur les figures 5.43-5.44. Les pics apparaissant 236,3 Da correspond au produit du mono-couplage (**3**) du 1,4-diéthynylbenzène avec la 4-méthylpipéridine et le formaldéhyde alors que le pic observé à 202,3 Da correspond au produit du mono-couplage (**5**) de 1,6-heptadiyne avec la 4-méthylpipéridine et le formaldéhyde. Ces masses moléculaires correspondent aux masses des produits attendus et sont en accord avec leurs formules moléculaires.

Pour obtenir les bis-propargylamines avec des rendements élevés, nous avons d'abord procédé à augmenter la quantité de formaldéhyde utilisée (de 1,4 mmol à 2 mmol) à la même température. Le rendement en bis-propargylamines a augmenté légèrement. Nous avons ensuite augmenté la température de 100°C à 120°C et en maintenant la quantité de formaldéhyde à 2mmol. En travaillant dans ces conditions réactionnelles, nous avons obtenu les bis-propargylamines avec d'excellents rendements. Les bis-propargylamines (**4**) et (**6**) ont été isolées et caractérisées par spectrométrie de masse et spectroscopie RMN.

La formation des propargylamines **4** et **6** a été confirmée par spectrométrie de masse. Les spectres de masse des produits isolés obtenus en les dissolvant dans le toluène sont représentés sur les figures 5.45-5.46. Le pic apparaissant à 347,3 Da correspond à la masse de la bis-propargylamine **4** et celui à 313,4 correspond à la masse de la bis-propargylamine **6**. Ces masses moléculaires correspondent aux masses des produits attendus et sont en accord avec leurs formules moléculaires.

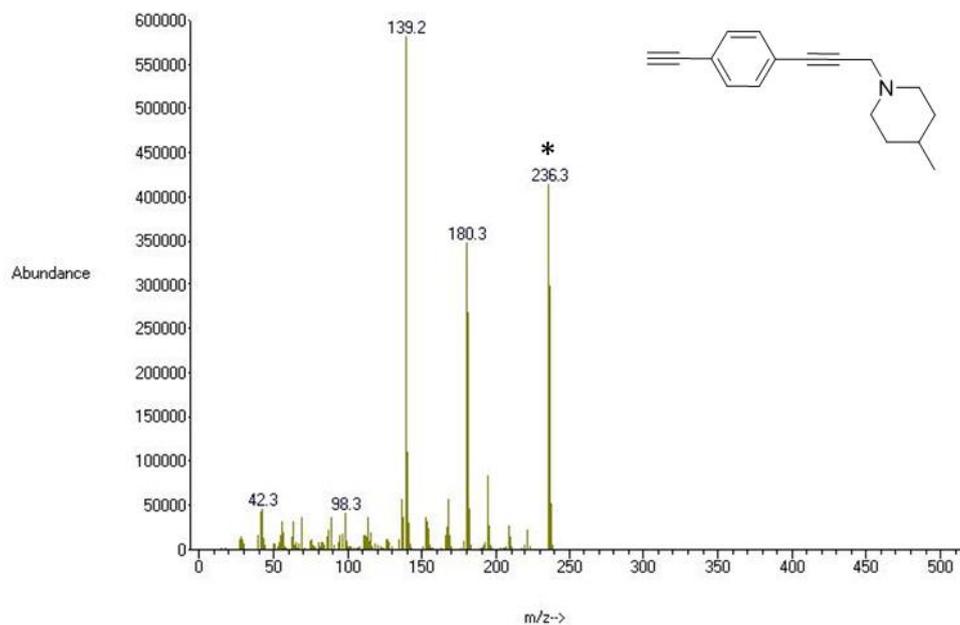


Figure 5.43 : Spectre de masse de l'intermédiaire (3)

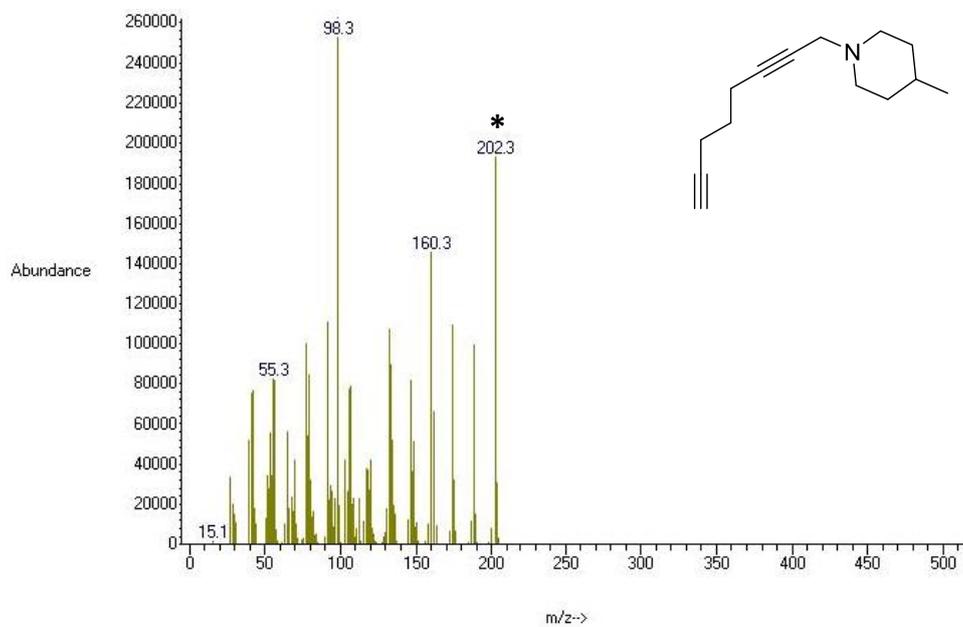


Figure 5.44: Spectre de masse de l'intermédiaire (5)

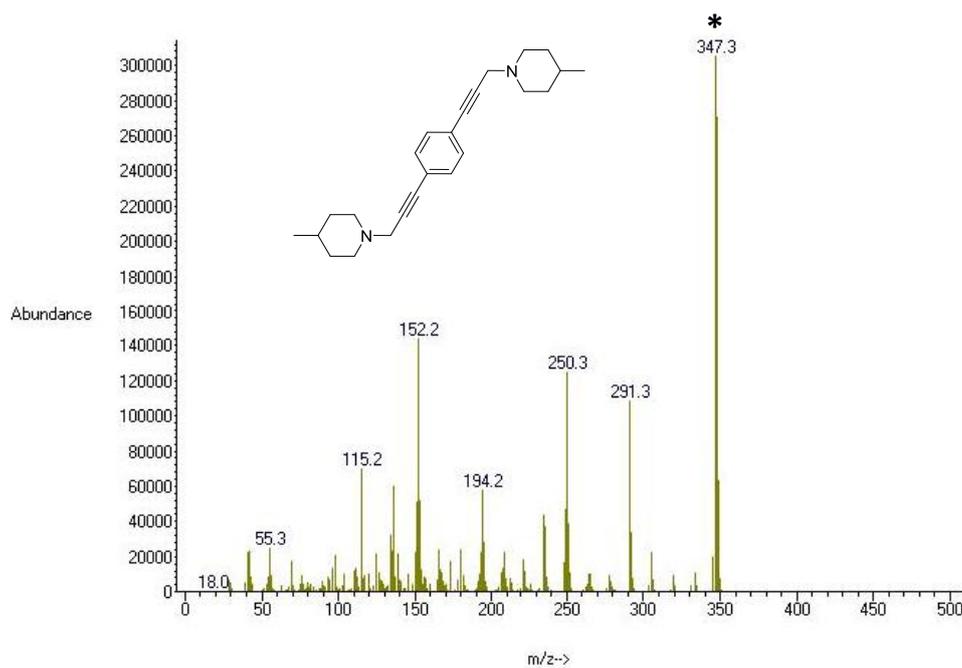


Figure 5.45 : Spectre de masse de la bis-propargylamine (4)

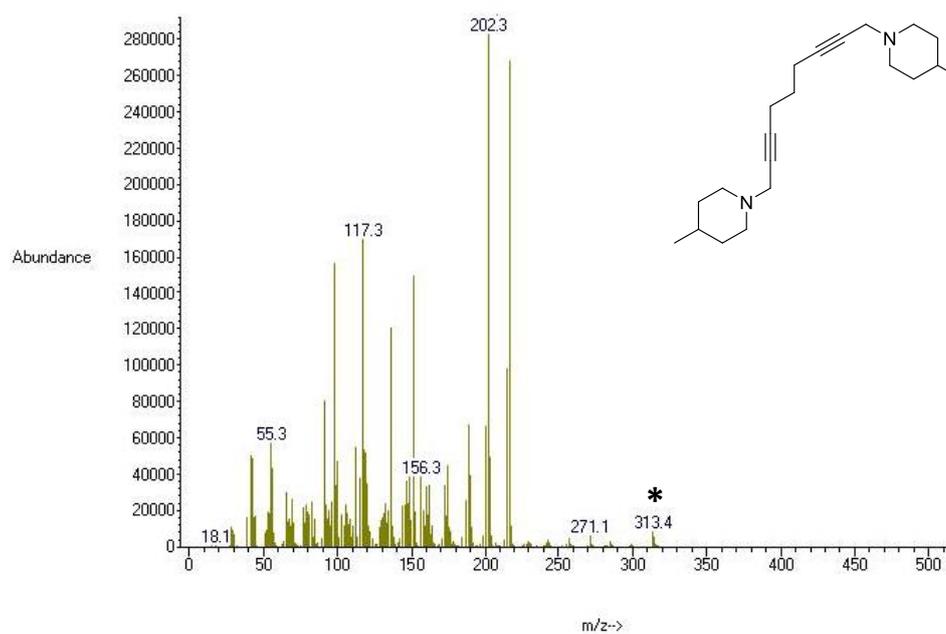


Figure 5.46 : Spectre de masse de la bis-propargylamine (6)

- Spectroscopie RMN du proton et du carbone

Le spectre RMN de la bis-propargylamine (4) (figure 5.47) montre la présence d'un singulet à un déplacement chimique de 3,4 ppm correspondant aux protons des deux nouveaux groupements méthylène symétriques formés indiquant ainsi la formation de la bis-propargylamine (4).

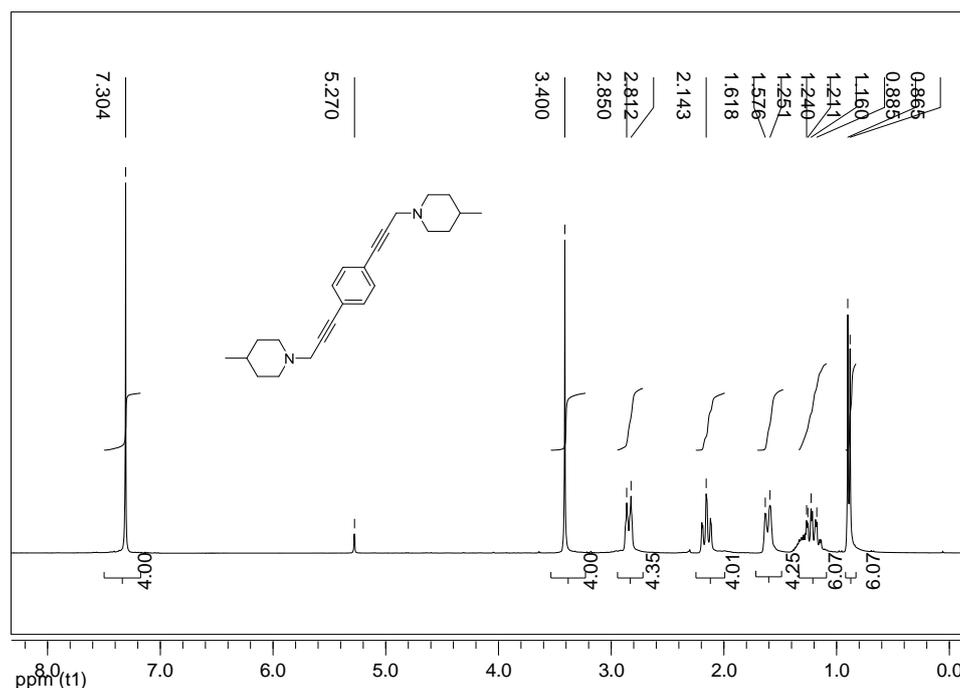


Figure 5.47 : Spectre RMN du proton de la bis-propargylamine (4)

Le spectre RMN du carbone de la bis-propargylamine (4) (la figure 5.48) montre également la formation des deux méthylènes CH₂ qui résonnent à 48,41 ppm.

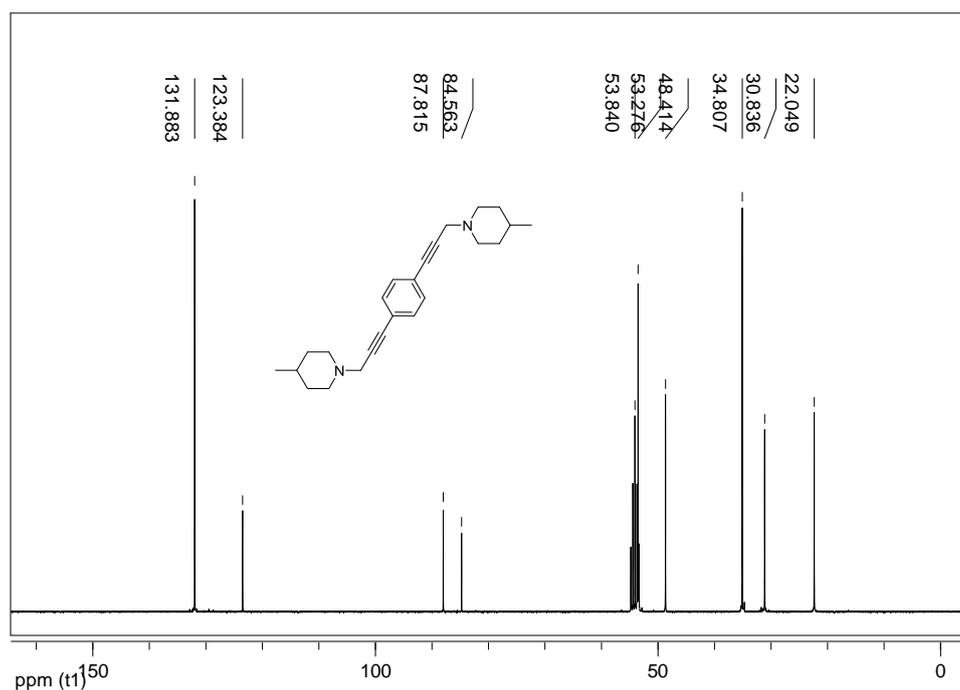
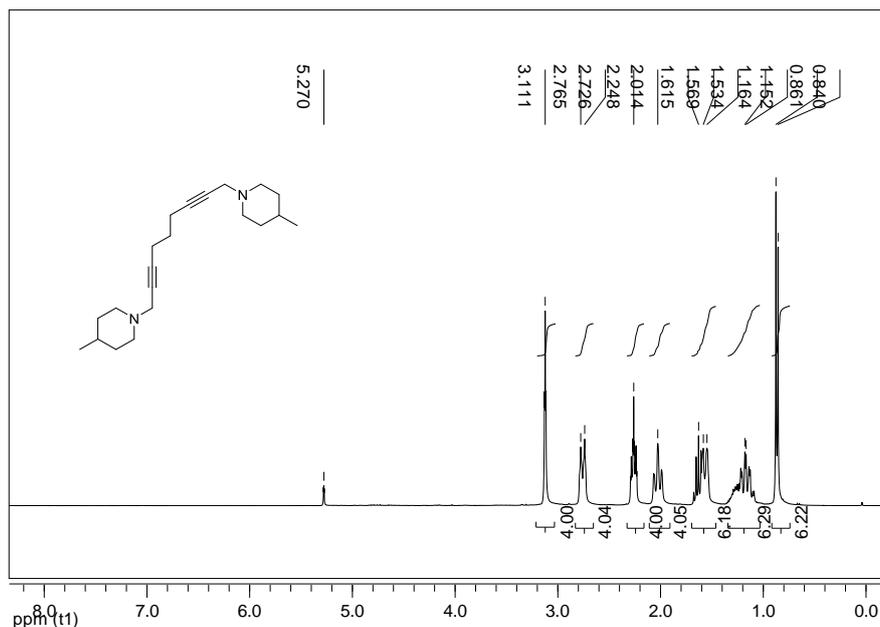
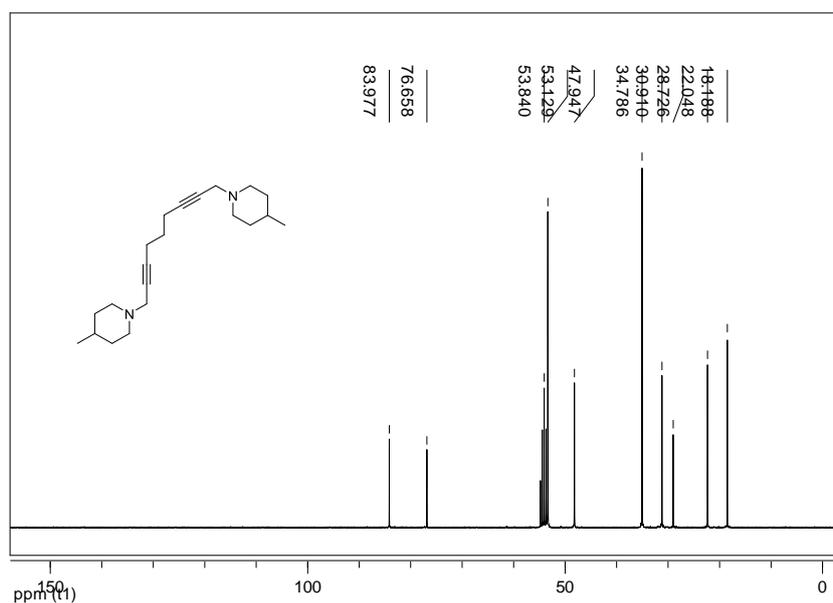


Figure 5.48 : Spectre RMN du carbone de la bis-propargylamine (4)

Le spectre RMN du proton de la propargylamine (6) est représenté sur la figure 5.49. Les protons des groupes méthylène symétriques formés sont mis en évidence par la présence d'un triplet à 3,11 ppm alors que ceux des CH₂ du groupement heptyl donnent un triplet de triplets à 2,25 ppm. Un couplage entre les protons des groupes méthylène formés ($\delta = 3,11$ ppm) et les protons du CH₂ du groupement heptyl ($\delta = 2,25$ ppm) à travers la triple liaison est observé.

Figure 5.49 : Spectre RMN du proton de la bis-propargylamine (**6**)

Le spectre RMN du carbone de la bis-propargylamine (**6**) (figure 5.50) montre un pic à 47,95 ppm correspondant aux deux groupements méthylène formés au cours du couplage. Les carbones de la triple liaison donnent un seul pic à 76,66 ppm. Les CH₂ de la pipéridine donnent un signal à 53,13 pour ceux liés directement à l'azote et à 34,79 ppm pour les deux autres. Le CH de la pipéridine résonne à 30,91 ppm.

Figure 5.50 : Spectre RMN du carbone de la bis-propargylamine (**6**)

- Diffraction des rayons X sur monocristal

La bis-propargylamine (**4**) a été cristallisée par évaporation d'un mélange toluène/CH₂Cl₂ à température ambiante. La diffraction des rayons X sur monocristal montre que (**4**) se cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace P2₁/c). Dans l'unité asymétrique du composé apparaissent deux moitiés équivalentes (N1, C1 à C12) et (N2, C13 à C24) mais symétriquement indépendantes. Les centres d'inversion sont situés au milieu des cycles aromatiques.

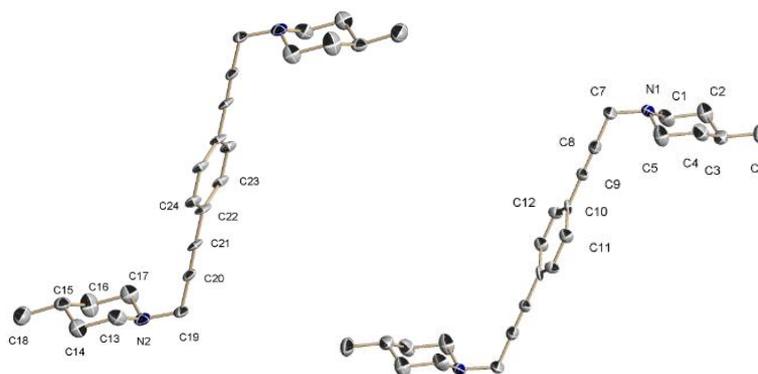


Figure 5.51 : Diagramme ORTEP de la bis-propargylamine (4)

Quelques longueurs et angles caractéristiques de la bis-propargylamine (4) sont représentés sur le tableau 5.4. L'ensemble des liaisons et angles de la bis-propargylamines sont présentés dans l'annexe 2.

Tableau 5.4: Principales longueurs de liaison et valeurs des angles dans la bis-propargylamine (4)

Longueurs de liaison (Å) et angles (°)			
N(1)-C(7) = 1.454(12)	N(2)-C(17) = 1.410(12)	C(8)-C(9) = 1.182(10)	N(1)-C(7)-C(8) = 117.4(7)
N(1)-C(5) = 1.461(11)	N(2)-C(19) = 1.448(12)	C(7)-C(8) = 1.464(12)	N(2)-C(19)-C(20) = 117.5(6)
N(1)-C(1) = 1.467(11)	N(2)-C(13) = 1.462(11)	C(20)-C(21) = 1.206(10)	C(9)-C(8)-C(7) = 178.5(9)

5.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la procédure d'une phosphorylation sélective du chitosane. En suivant un protocole relativement simple, la structure du chitosane modifié comporte des fonctions phosphoniques et sulfonates. La pyrolyse du chitosane modifié a donné lieu à un monolithe de carbone à dopage ternaire (N-P-S).

Les caractéristiques du carbone tridopé obtenu sont les suivantes :

- Une stabilité thermique élevée. En effet la décomposition de la structure du carbone n'est observée qu'à 650°C.
- Une teneur élevée en phosphore et en soufre (4% de P et 3% de S).
- Une surface spécifique élevée

Ces caractéristiques sont fortement souhaitées et sont généralement recherchées dans les supports utilisés en catalyse hétérogène. Le solide a été utilisé comme support de nanoparticules métalliques (Cu, Pd, Pt et Ru).

L'imprégnation du carbone par les différents métaux et en fonction du traitement thermique réalisé pour réduire les métaux, a permis une croissance contrôlée des nanoparticules métalliques avec des tailles relativement petites.

Le matériau Cu@N-P-S/G a été utilisé comme catalyseur dans la réaction du couplage A³ simple et double. En guise de comparaison d'autres supports ont été préparés à base de carbone dopé de P et carbone dopé de S et ont été imprégnés par le cuivre.

L'activité catalytique obtenue par Cu@N-P-S/G dans les réactions étudiées est meilleure que celle obtenue par Cu@P/G et Cu@S/G. Ceci revient au fait que la synergie entre les trois hétéroatomes présents dans la structure du carbone aide à mieux stabiliser les espèces métalliques et à contrôler leur croissance pendant le traitement thermique.

5.8. Partie expérimentale

5.8.1. Phosphorylation du chitosane (P-CS)

Pour phosphoryler le chitosane, nous avons suivi le protocole décrit dans la référence 46 en apportant quelques modifications.

4000 mg de chitosane sont dissous dans 80 ml d'acide méthylsulfonique. Après dissolution complète, 24 ml de POCl₃ sont ajoutés à la solution et le mélange est laissé réagir pendant 22h. Avant ajout de 2 ml d'eau MilliQ pour arrêter la réaction, la solution de chitosane modifiée est refroidie car l'addition de l'eau entraîne une augmentation de la température (l'hydrolyse des Cl résiduels est une réaction exothermique). Après ajout de l'eau, le mélange est gardé sous agitation pendant 10 min. Le chitosane fonctionnalisé est précipité dans un excès d'éther. La pâte précipitée est filtrée et lavée abondamment à l'éthanol. Le produit synthétisé est soluble dans l'eau.

5.8.2. Synthèse de N-P-S/G

Une certaine quantité de P-CS est chauffée à 60°C jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse brunâtre. La solution visqueuse est ensuite pyrolysée à 900°C pendant 1h en chauffant à 5°C/min.

5.8.3. Synthèse de S/G et P/G

Pour préparer S/G, une quantité déterminée de la poudre de κ-Carraghénane a été pyrolysée à 900°C pendant 1h sous atmosphère d'argon. P/G a été obtenu en suivant le protocole décrit dans la référence 54 en apportant quelques modifications. Un certain volume d'acide phytique (50wt% dans l'eau) est concentré à 120°C jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse. La solution visqueuse est finalement pyrolysée pendant 1h sous atmosphère inerte en chauffant à 5°C/min jusqu'à 900°C.

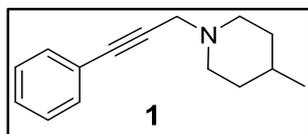
5.8.4. Synthèse de Cu@N-P-S/G, Cu@S/G et Cu@P/G

350 mg de N-P-S/G sont exfoliés dans 10 ml d'eau MilliQ à l'aide d'une sonde de sonication (700W) pendant 10min. 50 mg de sulfate de cuivre sont dissous dans 5 ml d'eau MilliQ. La solution métallique est ensuite ajoutée à la dispersion de N-P-S/G pour son imprégnation et le mélange est maintenu sous agitation pendant une nuit à 60°C pour évaporer l'eau. Le solide est ensuite séché à 100°C pendant 2h avant sa réduction thermique. Le solide imprégné de cuivre a été réduit sous atmosphère d'hydrogène à 250°C pendant 2 h. Cu@S/G et Cu@P/G ont été obtenus en suivant le même protocole utilisé pour synthétiser Cu@N-P-S/G. le temps d'exfoliation dans l'eau varie pour chaque carbone dopé.

5.8.5. Couplage A³ simple

Propargylamines **1** et **2** : un volume de 1,5 ml de toluène est ajouté à un mélange de 0,25 mmol de phénylacétylène ou de 1-octyne, de 0,35 mmol de 4-méthylpipéridine, de 0,7 mmol de formaldéhyde et de 18 mg de Cu@N-P-S/G (Cu/substrat : 5mol%). Le réacteur est purgé trois fois puis rempli d'argon (pression de 3 bars). La réaction est laissée réagir à 100°C pendant la durée nécessaire permettant d'obtenir les rendements maximaux de **1** et **2**. Le catalyseur est ensuite filtré et les solvants sont évaporés sous pression réduite à 50°C. La structure et la pureté de **1** et **2** ont été confirmées par spectroscopie RMN ¹H, ¹³C et spectrométrie GC-MS.

Propargylamine (**1**) :

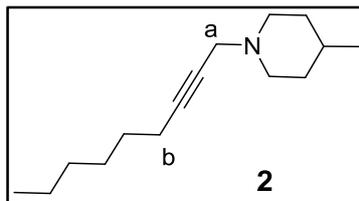


RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.42-7.33$ (m, 2H; ArH), 7.30-7.22 (m, 3H; ArH), 3.40 (s, 2H; CH_2 -group), 2.90-2.80 (m, 2H; CH_2 - pipéridine), 2.21-2.09 (m, 2H; CH_2 -piperidine), 1.66-1.55 (m, 2H; CH_2 -piperidine), 1.40-1.04 (m, 3H; CH_2 - and CH-pipéridine), 0.88 ppm (d, $^3J = 6.17$ Hz, 3H, CH_3). Figure 5.38

RMN ^{13}C (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 131.95 (C_oH , Ph), 128.64 (C_mH , Ph), 128.32 (C_pH , Ph), 123.78 (C_iH , Ph), 86.04 and 84.83 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 53.25 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 48.35 ($\text{C-CH}_2\text{-N}$), 34.79 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 30.83 (CH-CH_3), 22.02 (CH_3). Figure 5.39

GC-MS: m/z: 212,3 (**1**) Figure 5.36, masse théorique m/z: 213,15

Propargylamine (**2**):



RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.13$ (t, $^5J = 2.20$ Hz, 2H; CH_2^a -group), 2.83-2.72 (m, 2H, CH_2 -Octyl), 2.12 (tt, $^5J = 2.20$, $^3J = 6.83$ Hz, 2H; CH_2^b -Octyl), 2.09-1.99 (m, 2H, CH_2 -Octyl), 1.62-1.52 (m, 2H, CH_2 -Octyl), 1.5-1.08 (m, 11H, CH_2 -Octyl, CH_2 - and CH-pipéridine), 0.90-0.80 (m, 6H, CH_3 -Octyl and CH_3 -pipéridine). Figure 5.40

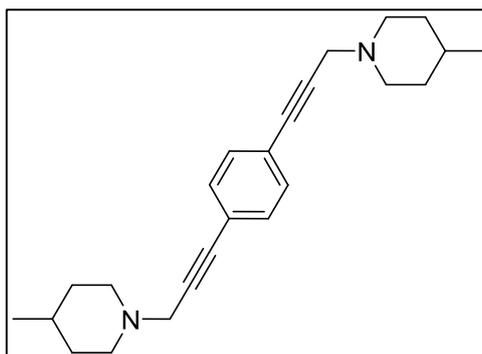
RMN ^{13}C (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 85.41 and 75.74 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 53.16 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 48.02 ($\text{C-CH}_2\text{-N}$), 34.72 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 31.80 (CH_2), 30.89 (CH-CH_3), 29.39, 29.00, 23.04 (CH_2), 22.05 (CH-CH_3), 19.05 ($\text{CH}_2\text{-C}$), 14.27 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$). Figure 5.41

GC-MS: m/z: 220,4 (**2**) Figure 5.37, masse théorique m/z: 221,21

5.8.6. Couplage A^3 double

Bis-propargylamines **4** et **6** : un volume de 1,5 ml de toluène est ajouté à un mélange de 0,25 mmol de 1,4-diéthynylbenzène ou de 1,6-heptadiyne, de 0,35 mmol de 4-méthylpipéridine, de 2 mmol de formaldéhyde et de 18 mg de Cu@N-P-S/G (Cu/substrat : 5mol%). Le réacteur est purgé trois fois puis rempli d'argon (pression de 3 bars). La réaction est laissée réagir à 120°C pendant la durée nécessaire permettant d'obtenir les rendements maximaux de **4** et **6**. Le catalyseur est ensuite filtré et les solvants sont évaporés sous pression réduite à 50°C. La structure et la pureté de **4** et **6** ont été confirmées par spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C et spectrométrie GC-MS. La structure des intermédiaires (**3**) et (**5**) a été confirmée par GC-MS. GC-MS: m/z: 236.3 (**3**) (masse théorique m/z: 237.15). GC-MS: m/z: 202.3 (**5**) (masse théorique m/z :203.17) Figures 5.43 et 5.44.

Propargylamine (**4**) :

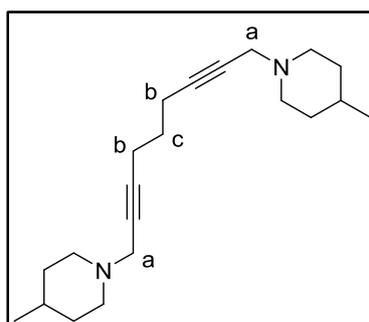


RMN ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.30 (s, 4H; ArH), 3.40 (s, 4H; CH₂-groups), 2.88-2.78 (m, 4H; CH₂- pipéridine), 2.14 (td, 4H; CH₂-pipéridine), 1.65-1.52 (m, 4H; CH₂-piperidine), 1.40-1.10 (m, 6H; CH₂- and CH-pipéridine), 0.87 ppm (d, ³J = 6.13 Hz, 6H, CH₃). Figure 5.47

RMN ¹³C (75 MHz, CD₂Cl₂) δ=131.88 (C_oH and C_mH, Ph), 123.38 (C_iH and C_pH, Ph), 87.82 and 84.56 (C≡C), 53.27 (CH₂-N), 48.41 (C-CH₂-N), 34.81 (CH₂-CH₂-N), 30.84 (CH-CH₃), 22.05 (CH₃). Figure 5.48

GC-MS: m/z: 347.3 (4) Figure 5.45, masse théorique m/z: 348.26

Propargylamine (6):



RMN ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.11 (t, ⁵J = 2.14 Hz, 4H; CH₂^a-group), 2.80-2.69 (m, 4H, CH₂-pipéridine), 2.25 (tt, ⁵J = 2.14, ³J = 7.00 Hz, 4H; CH₂^b-Heptyl), 2.01 (td, 4H; CH₂-pipéridine), 1.68-1.52 (m, 6H; CH₂^c-Heptyl and (CH₂)₂-pipéridine), 1.30-1.05 (m, 6H; CH₂- and CH-piperidine), 0.85 ppm (d, ³J = 6.17 Hz, 6H, CH₃). Figure 5.49

RMN ¹³C (75 MHz, CD₂Cl₂) δ=83.98 and 76.66 (C≡C), 53.13 (CH₂-N), 47.95 (C-CH₂-N), 34.79 (CH₂-CH₂-N), 30.91 (CH-CH₃), 28.73 (CH₂), 22.05 (CH-CH₃), 18.19 (CH₂-C). Figure 5.50

GC-MS: m/z: 313.4 (6) Figure 5.46, masse théorique m/z: 314.27

5.8.7. Recyclage des catalyseurs

Avant chaque réutilisation, le catalyseur est récupéré par filtration et lavé trois fois avec du toluène. Le catalyseur recyclé est ensuite utilisé dans la réaction suivante dans les mêmes conditions réactionnelles sans préactivation.

5.9. Références

- (1) Jüntgen, H. *Fuel* 1986, 65, 1436.
- (2) Calvino-Casilda, V.; López-Peinado, A. J.; Durán-Valle, C. J.; Martín-Aranda, R. M. *Catalysis Reviews* 2010, 52, 325.
- (3) Auer, E.; Freund, A.; Pietsch, J.; Tacke, T. *Applied Catalysis A: General* 1998, 173, 259.
- (4) Mpungose, P. P.; Vundla, Z. P.; Maguire, G. E. M.; Friedrich, H. B. The Current Status of Heterogeneous Palladium Catalysed Heck and Suzuki Cross-Coupling Reactions. *Molecules* [Online Early Access]. DOI: 10.3390/molecules23071676. Published Online: 2018.
- (5) Mochidzuki, K.; Soutric, F.; Tadokoro, K.; Antal, M. J.; Tóth, M.; Zelei, B.; Várhegyi, G. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003, 42, 5140.
- (6) Rios, R. V. R. A.; Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. *The Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111, 3803.
- (7) Jesús Lázaro, M.; Ascaso, S.; Pérez-Rodríguez, S.; Calderón, J. C.; Gálvez, M. E.; Jesús Nieto, M.; Moliner, R.; Boyano, A.; Sebastián, D.; Alegre, C.; Calvillo, L.; Celorrio, V. *Comptes Rendus Chimie* 2015, 18, 1229.
- (8) Liu, Z.; Zhang, S.; Wang, L.; Wei, T.; Qiu, Z.; Fan, Z. *Nano Select* 2020, 1, 244.
- (9) Peng, L.; Doménech-Carbó, A.; Primo, A.; García, H. *Nanoscale Advances* 2019, 1, 4827.
- (10) Balahmar, N.; Mokaya, R. *Journal of Materials Chemistry A* 2019, 7, 17466.
- (11) Li, M.; Xu, F.; Li, H.; Wang, Y. *Catalysis Science & Technology* 2016, 6, 3670.
- (12) Borchardt, L.; Zhu, Q.-L.; Casco, M. E.; Berger, R.; Zhuang, X.; Kaskel, S.; Feng, X.; Xu, Q. *Materials Today* 2017, 20, 592.
- (13) Bi, Z.; Kong, Q.; Cao, Y.; Sun, G.; Su, F.; Wei, X.; Li, X.; Ahmad, A.; Xie, L.; Chen, C.-M. *Journal of Materials Chemistry A* 2019, 7, 16028.
- (14) Lee, J.; Kim, J.; Hyeon, T. *Advanced Materials* 2006, 18, 2073.
- (15) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nature Materials* 2007, 6, 183.
- (16) Lee, H.; Paeng, K.; Kim, I. S. *Synthetic Metals* 2018, 244, 36.
- (17) Ullah, S.; Shi, Q.; Zhou, J.; Yang, X.; Ta, H. Q.; Hasan, M.; Ahmad, N. M.; Fu, L.; Bachmatiuk, A.; Rummeli, M. H. *Advanced Materials Interfaces*, n/a, 2000999.
- (18) Wang, X.; Sun, G.; Routh, P.; Kim, D.-H.; Huang, W.; Chen, P. *Chemical Society Reviews* 2014, 43, 7067.
- (19) Shi, Z.; Yang, W.; Gu, Y.; Liao, T.; Sun, Z. *Advanced Science* 2020, 7, 2001069.
- (20) Wang, H.; Maiyalagan, T.; Wang, X. *ACS Catalysis* 2012, 2, 781.
- (21) Paraknowitsch, J. P.; Thomas, A. *Energy & Environmental Science* 2013, 6, 2839.
- (22) Agnoli, S.; Favaro, M. *Journal of Materials Chemistry A* 2016, 4, 5002.
- (23) Yu, X.; Han, P.; Wei, Z.; Huang, L.; Gu, Z.; Peng, S.; Ma, J.; Zheng, G. *Joule* 2018, 2, 1610.
- (24) Zhang, C.; Mahmood, N.; Yin, H.; Liu, F.; Hou, Y. *Advanced Materials* 2013, 25, 4932.
- (25) Hoque, M. A.; Hassan, F. M.; Seo, M.-H.; Choi, J.-Y.; Pritzker, M.; Knights, S.; Ye, S.; Chen, Z. *Nano Energy* 2016, 19, 27.
- (26) Yang, Z.; Yao, Z.; Li, G.; Fang, G.; Nie, H.; Liu, Z.; Zhou, X.; Chen, X. a.; Huang, S. *ACS Nano* 2012, 6, 205.
- (27) Putri, L. K.; Ng, B.-J.; Ong, W.-J.; Lee, H. W.; Chang, W. S.; Chai, S.-P. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017, 9, 4558.
- (28) Wong, C. H. A.; Sofer, Z.; Kubešová, M.; Kučera, J.; Matějková, S.; Pumera, M. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2014, 111, 13774.
- (29) Kong, X.; Zhu, Y.; Lei, H.; Wang, C.; Zhao, Y.; Huo, E.; Lin, X.; Zhang, Q.; Qian, M.; Mateo, W.; Zou, R.; Fang, Z.; Ruan, R. *Chemical Engineering Journal* 2020, 399, 125808.
- (30) Primo, A.; Atienzar, P.; Sanchez, E.; Delgado, J. M.; García, H. *Chemical Communications* 2012, 48, 9254.
- (31) Dhakshinamoorthy, A.; Latorre-Sanchez, M.; Asiri, A. M.; Primo, A.; Garcia, H. *Catalysis Communications* 2015, 65, 10.

- (32) Latorre-Sánchez, M.; Primo, A.; García, H. *Angewandte Chemie International Edition* 2013, 52, 11813.
- (33) Esteve-Adell, I.; Crapart, B.; Primo, A.; Serp, P.; Garcia, H. *Green Chemistry* 2017, 19, 3061.
- (34) Hammi, N.; El Hankari, S.; Katir, N.; Marcotte, N.; Draoui, K.; Royer, S.; El Kadib, A. *Microporous and Mesoporous Materials* 2020, 306, 110429.
- (35) Primo, A.; Forneli, A.; Corma, A.; García, H. *ChemSusChem* 2012, 5, 2207.
- (36) Hammi, N.; Chen, S.; Dumeignil, F.; Royer, S.; El Kadib, A. *Materials Today Sustainability* 2020, 10, 100053.
- (37) Wang, H.; Shao, Y.; Mei, S.; Lu, Y.; Zhang, M.; Sun, J.-k.; Matyjaszewski, K.; Antonietti, M.; Yuan, J. *Chemical Reviews* 2020, 120, 9363.
- (38) Yu, X.; Kang, Y.; Park, H. S. *Carbon* 2016, 101, 49.
- (39) Yang, S.; Peng, L.; Huang, P.; Wang, X.; Sun, Y.; Cao, C.; Song, W. *Angewandte Chemie International Edition* 2016, 55, 4016.
- (40) Wang, Y.; Wang, S.; Li, R.; Li, H.; Guo, Z.; Chen, B.; Li, R.; Yao, Q.; Zhang, X.; Chen, H.; Li, Y.; Qu, K.; Zheng, Y. *Carbon* 2020, 162, 586.
- (41) Anastas, P. T.; Zimmerman, J. B. *Green Chemistry* 2019, 21, 6545.
- (42) Bullock, R. M. *Science* 2013, 342, 1054.
- (43) Sun, J.; Yu, J.; Ma, Q.; Meng, F.; Wei, X.; Sun, Y.; Tsubaki, N. *Science Advances* 2018, 4, eaau3275.
- (44) Guo, H.; Liu, X.; Xie, Q.; Wang, L.; Peng, D.-L.; Branco, P. S.; Gawande, M. B. *RSC Advances* 2013, 3, 19812.
- (45) Cuya Huaman, J. L.; Sato, K.; Kurita, S.; Matsumoto, T.; Jeyadevan, B. *Journal of Materials Chemistry* 2011, 21, 7062.
- (46) Suchyta, D. J.; Soto, R. J.; Schoenfish, M. H. *Polymer Chemistry* 2017, 8, 2552.
- (47) Primo, A.; Sánchez, E.; Delgado, J. M.; García, H. *Carbon* 2014, 68, 777.
- (48) Hu, X.; Fan, M.; Zhu, Y.; Zhu, Q.; Song, Q.; Dong, Z. *Green Chemistry* 2019, 21, 5274.
- (49) Seehra, M. S.; Geddam, U. K.; Schwegler-Berry, D.; Stefaniak, A. B. *Carbon* 2015, 95, 818.
- (50) Mateo, D.; Albero, J.; García, H. *Energy & Environmental Science* 2017, 10, 2392.
- (51) Wu, J.-B.; Lin, M.-L.; Cong, X.; Liu, H.-N.; Tan, P.-H. *Chemical Society Reviews* 2018, 47, 1822.
- (52) MacIntosh, A. R.; Jiang, G.; Zamani, P.; Song, Z.; Riese, A.; Harris, K. J.; Fu, X.; Chen, Z.; Sun, X.; Goward, G. R. *The Journal of Physical Chemistry C* 2018, 122, 6593.
- (53) Anouar, A.; Katir, N.; Mamede, A.-S.; Aboulaich, A.; Draoui, K.; Royer, S.; El Kadib, A. *Materials Chemistry Frontiers* 2019, 3, 242.
- (54) Albero, J.; Vidal, A.; Migani, A.; Concepción, P.; Blancafort, L.; García, H. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2019, 7, 838.
- (55) Cychosz, K. A.; Guillet-Nicolas, R.; García-Martínez, J.; Thommes, M. *Chemical Society Reviews* 2017, 46, 389.
- (56) Srinivas, B.; Kumar, B. G.; Muralidharan, K. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2015, 410, 8.
- (57) He, J.; Anouar, A.; Primo, A.; García, H. *Nanomaterials (Basel)* 2019, 9, 895.
- (58) Hasegawa, G.; Deguchi, T.; Kanamori, K.; Kobayashi, Y.; Kageyama, H.; Abe, T.; Nakanishi, K. *Chemistry of Materials* 2015, 27, 4703.
- (59) Saha, T. K.; Das, R. *ChemistrySelect* 2018, 3, 147.
- (60) Rokade, B. V.; Barker, J.; Guiry, P. J. *Chemical Society Reviews* 2019, 48, 4766.
- (61) Frindy, S.; El Kadib, A.; Lahcini, M.; Primo, A.; García, H. *Catalysis Science & Technology* 2016, 6, 4306.
- (62) Cammarata, J. R.; Rivera, R.; Fuentes, F.; Otero, Y.; Ocando-Mavárez, E.; Arce, A.; Garcia, J. M. *Tetrahedron Letters* 2017, 58, 4078.
- (63) Sakaguchi, S.; Mizuta, T.; Furuwan, M.; Kubo, T.; Ishii, Y. *Chemical Communications* 2004, 1638.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

En vue des résultats obtenus dans les différents chapitres de cette thèse, nous avons pu démontrer qu'une modulation des propriétés de matériaux à base de graphène permet de concevoir une nouvelle génération de catalyseurs particulièrement actifs dans différentes réactions.

En particulier, les conclusions de chaque chapitre sont les suivantes :

Par le biais de la fonctionnalisation de surface par des dérivés phosphorés, l'oxyde de graphène acquiert une excellente stabilité thermique et stabilité colloïdale permettant de contourner les limitations du GO. Il a été démontré que la présence de groupements phosphatés dans la structure du GO permet une meilleure stabilisation de nanoparticules d'or et une croissance contrôlée de clusters de dioxyde de titane biphasique.

Nous avons trouvé que l'incorporation de quantités déterminées d'oxyde de graphène améliore la stabilité des aérogels de chitosane et augmente leur surface spécifique. Nous avons démontré qu'une meilleure dispersion des nanoparticules de Pd est obtenue en utilisant une proportion optimale d'oxyde de graphène dans l'élaboration des aérogels composites. Les nanoparticules formées sont petites de taille et particulièrement actives dans la réaction de déshydrogénation du formate d'ammonium.

Nous avons préparé des catalyseurs à base de nanoparticules orientées de ruthénium supportées sur le graphène par pyrolyse de films d'alginate d'ammonium et $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$. Nous avons trouvé que l'orientation de ces nanoparticules peut être modulée en changeant l'atmosphère de pyrolyse. Par calculs théoriques, nous avons trouvé que :

- La facette (002) est la plus stable thermodynamiquement et que sa croissance sous atmosphère d'argon est spontanée,
- L'hydrogène a une tendance à s'adsorber sur la facette (002) et inhiber sa croissance,
- L'inhibition de la croissance de la facette (002) conduit à une restructuration et au développement de la facette (101) ce qui explique sa formation lorsque l'atmosphère de pyrolyse contient l'hydrogène

La possibilité de moduler l'orientation des nanoparticules de ruthénium nous a permis de comparer l'activité catalytique des deux facettes cristallographiques. Nous avons trouvé que la facette (101) est plus active que la (002) dans le couplage déshydrogénatif des hydrosilanes et la réaction de réduction par transfert d'hydrogène de la cyclohexanone.

Nous avons pu préparer un graphène à dopage ternaire (N, P, S) par pyrolyse du chitosane fonctionnalisé. Le graphène tridopé est caractérisé par une excellente stabilité thermique et

forte teneur en hétéroatomes (N : 2%, P : 4% et S : 3%). Nous avons démontré que la dispersion de la phase active sur le graphène dépend fortement de sa chimie de surface. La synergie entre les différents hétéroatomes présents dans la structure du graphène a permis de contrôler la taille des particules métalliques supportées. Les matériaux à base de nanoparticules de CuO supportées sur le graphène tridopé ont démontré une excellente activité catalytique dans les réactions de couplage A³ simple et double.

Comme conclusion générale, les résultats présentés dans ces travaux de thèse reflètent le rôle fondamental qu'ont les matériaux à base de graphène en catalyse hétérogène. Nous avons démontré que la chimie de sa surface a une grande influence sur la dispersion de la phase active et par conséquent sur l'activité catalytique.

Comme perspectives, il conviendrait de :

- Généraliser le protocole utilisé pour contrôler l'orientation des nanoparticules supportées à d'autres métaux afin de pouvoir comparer l'activité catalytique des différentes facettes cristallographiques. En effet, le contrôle de l'orientation cristallographique des nanoparticules permet d'obtenir l'activité et la sélectivité souhaitées.
- Préparer des graphènes à dopage ternaire à base d'autres hétéroatomes que ceux étudiés (N-P-B), (B-P-S), (N-S-B) et comparer les effets synergiques sur l'activité catalytique.
- Utiliser le graphène tridopé comme carbocatalyseur dans différentes réactions et comme électrocatalyseur bifonctionnel pour les réactions d'évolution d'hydrogène et de réduction d'oxygène
- Atteindre une dispersion atomique des métaux comme le cobalt et le nickel sur les graphènes tridopés.

Conclusions and perspectives

In light of the results obtained in the chapters of this thesis, we have been able to demonstrate that a modulation of the properties of graphene-based materials makes it possible to design a new generation of catalysts that are particularly active in different reactions.

In particular, the conclusions of each chapter are as follows:

Through surface functionalization with phosphorus derivatives, graphene oxide acquires excellent thermal and colloidal stability, allowing the limitations of GO to be circumvented. The presence of phosphate groups in the GO structure enabled a better stabilization of gold nanoparticles and controlled growth of biphasic titanium dioxide clusters.

We have found that the incorporation of specific amounts of graphene oxide improves the stability of chitosan aerogels and increases their surface area. We have demonstrated that a better dispersion of Pd nanoparticles is achieved by using an optimal amount of graphene oxide when preparing the composite aerogels. The nanoparticles formed are particularly small and active in the reaction of dehydrogenation of ammonium formate.

We have prepared catalysts based on oriented nanoparticles of ruthenium supported on graphene by pyrolysis of films of ammonium alginate and $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$. We have found that the orientation of these nanoparticles can be tailored by changing the atmosphere of pyrolysis. By theoretical calculations, we found that:

- The facet (002) is the most thermodynamically stable and that its growth in an argon atmosphere is expected,
- Hydrogen tends to adsorb on the (002) facet and to inhibit its growth,
- The inhibition of the growth of the (002) facet leads to a restructuring and development of the (101) facet which explains its formation when the atmosphere of pyrolysis contains hydrogen

Tailoring the orientation of ruthenium nanoparticles allowed us to compare the catalytic activity of different crystallographic facets. We have found that the (101) facet is more active than the (002) one in the dehydrogenative coupling of hydrosilanes and the hydrogen transfer reduction of cyclohexanone.

We were able to prepare a ternary doped graphene (N-P-S/G) by pyrolysis of functionalized chitosan. The tridoped graphene is endowed with an excellent thermal stability and a high heteroatom content (N: 2%, P: 4% and S: 3%). We have demonstrated that the dispersion of the active phase on graphene strongly depends on its surface chemistry. The synergy between the different heteroatoms present in the structure of graphene has made it possible to control

the size of the supported metal particles. Materials based on CuO nanoparticles supported on tridoped graphene have demonstrated an excellent catalytic activity in single and double A³ coupling reactions.

As a general conclusion, the results presented in this thesis work reflect the fundamental role of graphene-based materials in heterogeneous catalysis. We have shown that the chemistry of its surface has a great influence on the dispersion of the active phase and therefore on the catalytic activity.

Further steps should focus on:

- Generalizing the protocol used to control the orientation of nanoparticles supported on graphene to other metals in order to compare the catalytic activity of different crystallographic facets as we found that controlling the crystallographic orientation of the nanoparticles makes it possible to obtain the desired activity and selectivity.
- Preparing ternary doped graphenes based on different heteroatoms than the ones studied, for instance (N-P-B), (B-P-S), (N-S-B) and compare the synergistic effects on the catalytic activity.
- Using tridoped graphenes as carbocatalysts in different reactions and as bifunctional electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction and oxygen reduction reaction.
- Achieving atomic dispersion of metals such as cobalt and nickel on tridoped graphenes.

Annexes

Annexe 1 : Techniques de caractérisation

1. Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-EC)

Le fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB) est basé sur le balayage d'un faisceau d'électrons sur une zone de la taille souhaitée (grossissement) de la surface de l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB-EC), quant à lui, est un instrument qui, comme le MEB, offre une grande variété d'informations à partir de la surface de l'échantillon, mais avec une résolution plus élevée et une gamme d'énergie plus importante. Le fonctionnement est le même qu'un MEB conventionnel. La différence entre un MEB-EC et un MEB réside dans le système de génération des électrons. Le MEB-EC utilise comme source d'électrons un canon à émission de champ qui fournit des faisceaux d'électrons de haute et basse énergies hautement focalisés, ce qui améliore considérablement la résolution spatiale et permet de travailler à des potentiels très bas. Ceci permet de minimiser l'effet de la charge sur les échantillons non conducteurs et d'éviter d'endommager les échantillons sensibles aux faisceaux d'électrons.

L'appareil utilisé dans notre cas est un microscope de la marque ZEISS (modèle ULTRA 55) et compte avec un détecteur d'énergie dispersive de rayons X qui fournit des informations analytiques qualitatives et quantitatives sur des points ou des zones sélectionnées sur la surface de l'échantillon car l'énergie diffusée des rayons X est caractéristique de chaque élément chimique.

2. Microscopie électronique à transmission à haute résolution (MET-HR)

Le microscope électronique à transmission (MET) est un instrument basé sur les phénomènes physico-atomiques qui se produisent lorsqu'un faisceau d'électrons suffisamment accéléré entre en collision avec un échantillon mince. Lorsque des électrons entrent en collision avec l'échantillon, en fonction de son épaisseur et du type d'atomes qui le composent, une partie d'entre eux est sélectivement diffusée. Ces électrons sont focalisés par des lentilles pour former une image finale sur un détecteur qui peut avoir des milliers de grossissements. L'information obtenue est une image avec différentes nuances de gris qui correspondent au degré de diffusion des électrons incidents.

Si l'échantillon est cristallin, certains plans satisfont la loi de Bragg et diffractent de manière cohérente l'onde électronique incidente. Cela donne lieu à un diagramme de diffraction, qui est une image de différents points ordonnés par rapport à un point central qui nous renseigne sur l'orientation et la structure des cristaux présents.

Le microscope électronique à transmission utilisé est un microscope à effet de champ à accélération de 200 kV de la marque JEOL (modèle JEM 2100F). Ce microscope est à son tour doté d'un détecteur EDS permettant d'analyser les éléments constituant l'échantillon étudié.

Ce microscope est équipé de l'unité METB (STEM) et des détecteurs d'images HAADF (High-angle Annular Dark-Field Imaging) qui facilite l'observation du contraste des phases ayant différents nombres atomiques. La caractérisation chimique est réalisée par le détecteur EDS X-Max 80 d'Oxford Instruments.

3. Microscopie à force atomique (AFM)

Dans le microscope à force atomique (AFM), une pointe à l'extrémité d'un levier flexible traverse la surface d'un échantillon, en maintenant une petite force d'interaction constante.

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique permettant d'étudier les caractéristiques surfaciques d'un échantillon et est particulièrement utile pour déterminer l'épaisseur de films minces déposés sur des substrats, en mesurant la différence de hauteur entre

le substrat et la surface du film. Le balayage a été effectué en mode « tapping », où la topographie de l'échantillon est mesurée par un contact intermittent pointe-échantillon. Cette procédure produit moins d'altération de la surface de l'échantillon et les forces pouvant endommager les échantillons et réduire la résolution sont éliminées. Les films à base de graphène et nanoparticules métalliques déposés sur des substrats de quartz, ont été collés sur un support métallique de 1 cm² pour pouvoir introduire l'échantillon dans l'appareil et analyser leurs surfaces. Les mesures AFM ont été effectuées avec un instrument Bruker (modèle Multimode 8). Les images obtenues ont été analysées avec le logiciel Nanoscope Analysis 1.5 pour déterminer la hauteur des nanoparticules supportées sur le graphène ainsi que l'épaisseur des couches de graphène déposées par spin-coating sur les substrats de quartz.

4. Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X est une technique de base utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans un échantillon sous forme de couches minces ou d'une poudre. La technique d'analyse par diffraction des rayons X est basée sur l'interaction d'un faisceau de rayons X monochromatique de photons avec les cristaux présents dans l'échantillon. La cristallinité est caractérisée par la répartition périodique et ordonnée des atomes dans l'espace qui constitue des plans parallèles connus comme plans réticulaires (h,k,l). Les distances inter-réticulaires sont généralement déterminées par DRX.

La diffraction du faisceau monochromatique dans une direction donnée par des plans réticulaires lorsque celui-ci interagit avec les cristaux se produit à chaque fois que la loi de Bragg est satisfaite et conduit à l'obtention d'un diffractomètre et à la détermination des distances inter-réticulaires des plans de diffraction.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

où n correspond à l'ordre de diffraction des familles des plans réticulaires (h,k,l)

λ correspond à la longueur d'onde des rayons X

d correspond à la distance inter-réticulaires et

θ correspond à l'angle d'incidence des rayons X

Les diffractogrammes ont été obtenus par un diffractomètre PANalytical Cubix-Pro. Le faisceau de rayons X monochromatique est produit par une anticathode de Cu (Longueur d'onde $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante dans une plage d'angles 2θ comprises entre 2 et 90°.

5. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayons X est une technique de caractérisation superficielle qui peut détecter les éléments présents jusqu'à 10 nm de profondeur de la surface de l'échantillon analysée. Elle permet de déterminer l'état d'oxydation des éléments et la nature de liaisons formées pendant la fonctionnalisation. L'échantillon est irradié par des faisceaux de rayons X monochromatiques (la source utilisée est un tube équipé d'une anode d'Al ou Mg). Les anodes produisent des photons d'énergie assez élevée qui vont irradier l'échantillon, et provoquer l'ionisation des électrons de cœur de ses atomes. Ceci permet de déterminer les énergies cinétiques et de liaison. L'appareil utilisé dans notre cas est un SPECS équipé d'un détecteur Phoibos utilisant une source conventionnelle Al $K\alpha$ (1483.6 eV). Les échantillons sont déposés dans une chambre d'ultravide (10^{-9} mbar) pour être irradiés. Le traitement des spectres a été réalisé en utilisant le logiciel CASA XPS.

6. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est d'un intérêt fondamental pour la caractérisation des matériaux carbonés. Elle repose sur l'étude de l'interaction entre un faisceau monochromatique de haute

fréquence (laser) et l'échantillon étudié. Le faisceau de lumière monochromatique irradiant l'échantillon est focalisé à travers une lentille et la lumière rétrodiffusée est analysée. Cette lumière est collectée à l'aide d'une autre lentille et envoyée à un monochromateur. Son intensité est finalement mesurée avec un détecteur.

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Raman Renishaw in Via employant un laser de longueur d'onde de 514nm comme source d'irradiation couplé à un microscope optique Lyca qui permet de déterminer la zone de l'échantillon irradiée par le laser.

7. *Spectrométrie d'émission optique à couplage inductif à plasma (ICP-OES)*

La spectrométrie d'émission optique à couplage inductif à plasma est utilisée pour déterminer de manière quantitative la teneur d'un matériau en différents éléments. La technique est basée sur l'excitation thermique des atomes de la solution dans un plasma à haute température. Les atomes ionisés émettent un photon d'énergie caractéristique de chaque élément. La lumière émise par les ions est analysée par un spectromètre. La concentration de l'élément dans l'échantillon est obtenue par comparaison avec des standards commerciaux pour chaque élément. Les échantillons ont été analysés par un spectromètre d'émission optique Varian 715-ES. Les échantillons ont été préparés comme suit :

Une certaine quantité du solide est dispersé dans un volume d'eau régale ($\text{HNO}_3/3\text{HCl}$) et la dispersion est chauffée à 100°C pendant un temps déterminé en fonction de l'élément à quantifier. La dispersion est ensuite filtrée et diluée dans l'eau avant d'être injectée dans l'appareil.

8. *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier*

La spectroscopie infrarouge est une technique communément utilisée pour identifier des composés. Dans notre cas, cette technique nous a permis d'identifier de nouvelles liaisons formées suite à la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène. Cette technique a pour objet d'étudier l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec l'échantillon analysé. Elle est basée sur l'absorption de la lumière par un échantillon dans la région infrarouge et sa conversion en vibration moléculaire. Chaque absorption est caractéristique d'une liaison présente dans l'échantillon analysé.

Dans notre cas, les spectres ont été obtenus par un spectromètre infrarouge Perkin-Elmer Spectrum 100FT-IR dans une gamme spectrale entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

9. *Spectroscopie Ultra-Violet Visible (UV-VIS)*

La spectroscopie UV-Vis étudie les transitions électroniques que subissent les échantillons analysés lorsque ceux-ci sont soumis à des rayonnements dont la longueur d'onde est dans le domaine de l'ultraviolet (200 à 350 nm) et du visible (350 nm à 800 nm). Le spectre obtenu par cette technique enregistre l'absorption de la lumière en fonction de la longueur d'onde. Dans notre cas, les spectres ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 1050 dans une gamme de longueurs d'onde comprise entre 200 et 800 nm .

10. *Spectroscopie à résonance magnétique (Liquide et Solide)*

- *RMN Liquide*

Les spectres RMN du proton ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 300 MHz . Les déplacements chimiques des signaux du proton sont rapportés en ppm en utilisant le signal du solvant comme étalon interne (CHDCl_2 : $\delta = 5,27\text{ ppm}$).

Les spectres RMN du carbone ont été enregistré sur le même spectromètre. Les déplacements chimiques du ^{13}C sont également rapportés en ppm en utilisant le signal du solvant comme étalon interne (CHDCl_2 : $\delta = 53,84\text{ ppm}$).

Le spectre RMN du phosphore du chitosane phosphorylé a été enregistré par le spectromètre Bruker 300 MHz. L'eau deutérée (D₂O) a été utilisée comme solvant.

- *RMN solide*

Les spectres RMN à l'état solide du ¹³C et ³¹P ont été enregistrés en utilisant un spectromètre Bruker Avance 400 WB fonctionnant respectivement à 100 MHz et 162 MHz dans des conditions de polarisation croisée.

11. Analyse élémentaire

Cette technique permet de quantifier les éléments de carbone, azote, hydrogène et soufre présents dans l'échantillon. Une certaine quantité de l'échantillon est soumise à une oxydation thermique entre 160 et 1800°C sous atmosphère oxygénée et provoque la combustion des différents éléments en CO₂, H₂O et N₂. Les produits gazeux formés sont séparés et mesurés à travers d'un détecteur. L'appareil utilisé dans notre cas est un Euro EA3000 Elemental Analyzer utilisant la sulfanilamide comme étalon.

12. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique est utilisée pour étudier la décomposition thermique des échantillons analysés et leur stabilité en fonction de l'atmosphère et de la température auxquelles ils sont exposés. Les échantillons ont été analysés sous air en chauffant à 10°C/min à des températures comprises entre 25 et 900°C par un appareil Mettler Toledo TGA/SDTA 851.

13. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse a été utilisée pour calculer les conversions et rendement des différentes réactions catalytiques étudiées dans ces travaux de thèse. L'appareil utilisé est un chromatographe Varian 3900 équipé d'un détecteur d'ionisation à flamme (FID) et d'une colonne HP5 ((5%-phényl)-méthylpolysiloxane non polar, Agilent).

Cette technique permet de séparer les molécules contenues dans un mélange à travers d'une colonne contenant une phase stationnaire. La séparation des molécules se base sur l'affinité de la phase stationnaire avec celles-ci. Chaque molécule est caractérisée par un temps de rétention dans la colonne.

Vu que l'aire enregistrée par les détecteurs FID est proportionnelle à la masse ou concentration de l'échantillon analysé, la quantité exacte de l'analyte dans le mélange réactionnel peut être déterminée par étalonnage interne ou externe et détermination des facteurs de réponse.

La quantité de matière de chaque analyte est déterminée en utilisant l'équation suivante :

$$n_a = \frac{A_a \times n_\epsilon}{A_\epsilon \times F_{R(a)}}$$

Où

- A_a est l'aire proportionnelle de l'analyte (a) étudié
- n_ε est la quantité de l'étalon interne contenue dans le mélange réactionnel
- A_ε est l'aire proportionnelle à l'étalon interne utilisé
- F_{R(a)} est le facteur de réponse de l'analyte (a)

Une fois déterminée la quantité de matière de l'analyte, on peut calculer les conversions et les rendements de chaque réaction.

Annexe 2 : Longueurs et angles caractéristiques de la bis-propargylamine (4)

Table 1. Crystal data and structure refinement for bis-propargylamine (4)

Empirical formula	C ₂₄ H ₃₂ N ₂	
Formula weight	348.51	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 37.893(7) Å	α = 90°.
	b = 4.9748(8) Å	β = 98.631(8)°.
	c = 11.252(2) Å	γ = 90°.
Volume	2097.0(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.104 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.064 mm ⁻¹	
F(000)	760	
Crystal size	0.100 x 0.050 x 0.050 mm ³	
Theta range for data collection	1.087 to 25.247°.	
Index ranges	-45 ≤ h ≤ 45, -5 ≤ k ≤ 5, -9 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	3767	
Independent reflections	3767 [R(int) = ?]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.4584	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3767 / 0 / 241	
Goodness-of-fit on F ²	1.002	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1417, wR2 = 0.2853	
R indices (all data)	R1 = 0.2418, wR2 = 0.3387	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.996 and -0.683 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for bis-propargylamine (**4**). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	8749(2)	3040(15)	2260(7)	50(2)
C(1)	8745(2)	5070(20)	1312(6)	61(3)
C(2)	8371(3)	5700(20)	782(9)	76(3)
C(3)	8155(3)	6800(20)	1670(10)	63(3)
C(4)	8178(2)	4820(20)	2698(9)	72(3)
C(5)	8563(2)	4110(30)	3202(8)	75(3)
C(6)	7772(3)	7450(20)	1172(14)	84(4)
C(7)	9112(3)	2245(17)	2742(11)	60(3)
C(8)	9346(2)	4303(16)	3367(7)	47(2)
C(9)	9542(2)	5943(15)	3859(6)	37(2)
C(10)	9770(2)	7940(16)	4431(7)	34(2)
C(11)	9733(2)	8963(17)	5579(6)	45(2)
C(12)	10040(2)	9081(16)	3874(6)	42(2)
N(2)	6252(2)	6918(14)	3516(7)	50(2)
C(13)	6441(2)	5870(20)	4649(7)	60(3)
C(14)	6818(3)	5220(20)	4524(8)	65(3)
C(15)	6844(3)	3231(19)	3517(9)	57(2)
C(16)	6634(3)	4340(30)	2393(8)	87(4)
C(17)	6251(2)	5010(20)	2587(7)	61(3)
C(18)	7234(3)	2640(20)	3345(14)	84(4)
C(19)	5895(3)	7760(15)	3660(11)	57(3)
C(20)	5653(2)	5709(14)	4011(7)	44(2)
C(21)	5463(2)	3998(13)	4336(7)	40(2)
C(22)	5226(2)	1961(15)	4691(7)	38(2)
C(23)	4962(2)	903(13)	3832(6)	40(2)
C(24)	5264(2)	1049(14)	5854(7)	41(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for bis-propargylamine (**4**).

N(1)-C(7)	1.454(12)	N(2)-C(17)	1.410(12)
N(1)-C(5)	1.461(11)	N(2)-C(19)	1.448(12)
N(1)-C(1)	1.467(11)	N(2)-C(13)	1.462(11)
C(1)-C(2)	1.486(12)	C(13)-C(14)	1.491(13)
C(1)-H(1A)	0.9900	C(13)-H(13A)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900	C(13)-H(13B)	0.9900
C(2)-C(3)	1.488(14)	C(14)-C(15)	1.518(14)
C(2)-H(2A)	0.9900	C(14)-H(14A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(14)-H(14B)	0.9900
C(3)-C(6)	1.510(14)	C(15)-C(16)	1.495(14)
C(3)-C(4)	1.512(15)	C(15)-C(18)	1.545(15)
C(3)-H(3)	1.0000	C(15)-H(15)	1.0000
C(4)-C(5)	1.523(13)	C(16)-C(17)	1.535(12)
C(4)-H(4A)	0.9900	C(16)-H(16A)	0.9900
C(4)-H(4B)	0.9900	C(16)-H(16B)	0.9900
C(5)-H(5A)	0.9900	C(17)-H(17A)	0.9900
C(5)-H(5B)	0.9900	C(17)-H(17B)	0.9900
C(6)-H(6A)	0.9800	C(18)-H(18A)	0.9800
C(6)-H(6B)	0.9800	C(18)-H(18B)	0.9800
C(6)-H(6C)	0.9800	C(18)-H(18C)	0.9800
C(7)-C(8)	1.464(12)	C(19)-C(20)	1.466(11)
C(7)-H(7A)	0.9900	C(19)-H(19A)	0.9900
C(7)-H(7B)	0.9900	C(19)-H(19B)	0.9900
C(8)-C(9)	1.182(10)	C(20)-C(21)	1.206(10)
C(9)-C(10)	1.409(11)	C(21)-C(22)	1.449(11)
C(10)-C(12)	1.396(10)	C(22)-C(24)	1.372(10)
C(10)-C(11)	1.414(11)	C(22)-C(23)	1.387(11)
C(11)-C(12)#1	1.381(11)	C(23)-C(24)#2	1.377(11)
C(11)-H(11)	0.9500	C(23)-H(23)	0.9500
C(12)-H(12)	0.9500	C(24)-H(24)	0.9500

		H(5A)-C(5)-H(5B)	108.1
C(7)-N(1)-C(5)	111.2(8)	C(3)-C(6)-H(6A)	109.5
C(7)-N(1)-C(1)	111.4(8)	C(3)-C(6)-H(6B)	109.5
C(5)-N(1)-C(1)	108.9(7)	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
N(1)-C(1)-C(2)	110.1(7)	C(3)-C(6)-H(6C)	109.5
N(1)-C(1)-H(1A)	109.6	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
C(2)-C(1)-H(1A)	109.6	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
N(1)-C(1)-H(1B)	109.6	N(1)-C(7)-C(8)	117.4(7)
C(2)-C(1)-H(1B)	109.6	N(1)-C(7)-H(7A)	108.0
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.2	C(8)-C(7)-H(7A)	108.0
C(3)-C(2)-C(1)	113.3(8)	N(1)-C(7)-H(7B)	108.0
C(3)-C(2)-H(2A)	108.9	C(8)-C(7)-H(7B)	108.0
C(1)-C(2)-H(2A)	108.9	H(7A)-C(7)-H(7B)	107.2
C(3)-C(2)-H(2B)	108.9	C(9)-C(8)-C(7)	178.5(9)
C(1)-C(2)-H(2B)	108.9	C(8)-C(9)-C(10)	178.8(8)
H(2A)-C(2)-H(2B)	107.7	C(12)-C(10)-C(9)	121.5(7)
C(2)-C(3)-C(6)	115.2(9)	C(12)-C(10)-C(11)	116.3(7)
C(2)-C(3)-C(4)	107.4(8)	C(9)-C(10)-C(11)	122.2(7)
C(6)-C(3)-C(4)	111.6(9)	C(12)#1-C(11)-C(10)	121.4(7)
C(2)-C(3)-H(3)	107.4	C(12)#1-C(11)-H(11)	119.3
C(6)-C(3)-H(3)	107.4	C(10)-C(11)-H(11)	119.3
C(4)-C(3)-H(3)	107.4	C(11)#1-C(12)-C(10)	122.3(7)
C(3)-C(4)-C(5)	112.4(8)	C(11)#1-C(12)-H(12)	118.8
C(3)-C(4)-H(4A)	109.1	C(10)-C(12)-H(12)	118.8
C(5)-C(4)-H(4A)	109.1	C(17)-N(2)-C(19)	112.2(8)
C(3)-C(4)-H(4B)	109.1	C(17)-N(2)-C(13)	110.6(7)
C(5)-C(4)-H(4B)	109.1	C(19)-N(2)-C(13)	110.5(8)
H(4A)-C(4)-H(4B)	107.9	N(2)-C(13)-C(14)	110.2(7)
N(1)-C(5)-C(4)	110.8(7)	N(2)-C(13)-H(13A)	109.6
N(1)-C(5)-H(5A)	109.5	C(14)-C(13)-H(13A)	109.6
C(4)-C(5)-H(5A)	109.5	N(2)-C(13)-H(13B)	109.6
N(1)-C(5)-H(5B)	109.5	C(14)-C(13)-H(13B)	109.6
C(4)-C(5)-H(5B)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	108.1

C(13)-C(14)-C(15)	112.5(8)	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5
C(13)-C(14)-H(14A)	109.1	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5
C(15)-C(14)-H(14A)	109.1	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(13)-C(14)-H(14B)	109.1	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5
C(15)-C(14)-H(14B)	109.1	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	107.8	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(16)-C(15)-C(14)	107.7(8)	N(2)-C(19)-C(20)	117.5(6)
C(16)-C(15)-C(18)	111.3(9)	N(2)-C(19)-H(19A)	107.9
C(14)-C(15)-C(18)	112.8(9)	C(20)-C(19)-H(19A)	107.9
C(16)-C(15)-H(15)	108.3	N(2)-C(19)-H(19B)	107.9
C(14)-C(15)-H(15)	108.3	C(20)-C(19)-H(19B)	107.9
C(18)-C(15)-H(15)	108.3	H(19A)-C(19)-H(19B)	107.2
C(15)-C(16)-C(17)	110.8(8)	C(21)-C(20)-C(19)	177.6(10)
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5	C(20)-C(21)-C(22)	178.1(9)
C(17)-C(16)-H(16A)	109.5	C(24)-C(22)-C(23)	120.0(7)
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5	C(24)-C(22)-C(21)	120.9(8)
C(17)-C(16)-H(16B)	109.5	C(23)-C(22)-C(21)	119.1(6)
H(16A)-C(16)-H(16B)	108.1	C(24)#2-C(23)-C(22)	120.1(7)
N(2)-C(17)-C(16)	110.8(8)	C(24)#2-C(23)-H(23)	119.9
N(2)-C(17)-H(17A)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	119.9
C(16)-C(17)-H(17A)	109.5	C(22)-C(24)-C(23)#2	119.8(7)
N(2)-C(17)-H(17B)	109.5	C(22)-C(24)-H(24)	120.1
C(16)-C(17)-H(17B)	109.5	C(23)#2-C(24)-H(24)	120.1
H(17A)-C(17)-H(17B)	108.1		

Symmetry transformations used to generate
equivalent atoms:

#1 -x+2,-y+2,-z+1 #2 -x+1,-y,-z+1

C(23)#2-C(24)-H(24) 120.1

Résumés

Résumé

Face aux enjeux environnementaux, la chimie et les procédés chimiques se veulent d'être plus respectueux de l'environnement. Pour cela développer de nouveaux catalyseurs particulièrement actifs est d'une importance fondamentale. En catalyse hétérogène, le graphène est apparu comme un excellent candidat depuis qu'il fut possible de l'isoler à partir du graphite. Ses propriétés ont suscité un intérêt substantiel lui valant des applications dans différents domaines allant du renforcement de matrices polymères à l'élaboration de matériaux pour la catalyse. En catalyse, son utilisation aussi bien comme support catalytique ou comme carbocatalyseur fait toujours l'objet de plusieurs études.

Dans le but de préparer des catalyseurs extrêmement actifs dans différentes réactions de chimie fine ou de production d'hydrogène, nos travaux de recherches se sont focalisés sur l'utilisation des matériaux à base de graphène comme supports catalytiques.

Différents aspects ont été considérés :

La fonctionnalisation du graphène ; étant un matériau de faible dimensionnalité, les propriétés du graphène sont intimement liées à la chimie de sa surface. Par le biais de la phosphorylation de l'oxyde de graphène, nous avons montré que la stabilité thermique et la capacité de stabilisation de nanoparticules métalliques sont nettement améliorées.

L'association du graphène avec d'autres matériaux ; de petites nanoparticules de palladium stabilisées sur les matériaux poreux à base d'oxyde de graphène et de chitosane ont démontré une excellente activité pour la déshydrogénation du formate d'ammonium.

La stratégie de synthèse adoptée pour synthétiser le graphène ; la pyrolyse de films d'alginate d'ammonium et du précurseur de ruthénium (Ru) dans différentes atmosphères a permis de préparer des nanoparticules de Ru supportées sur le graphène dont l'orientation varie en fonction de l'atmosphère de pyrolyse. Ainsi, une comparaison de l'activité catalytique de différentes facettes cristallographiques a été possible.

Le dopage du graphène ; la présence de différents hétéroatomes dans sa structure a permis une meilleure stabilisation de nanoparticules et clusters métalliques. Les matériaux à base de nanoparticules d'oxyde de cuivre et de graphène tridopé ont démontré une excellente activité catalytique dans la synthèse de nouvelles molécules d'intérêt pharmaceutique.

Mots clés : Graphène, polysaccharides, nanoparticules métalliques orientées, fonctionnalisation chimique, graphène dopé, catalyse

Abstract

To address environmental challenges, chemistry and chemical processes need to be more sustainable. For this, developing new particularly active catalysts is of paramount importance. In heterogeneous catalysis, graphene has emerged as an excellent candidate since it was possible to isolate it from graphite. Its properties have aroused substantial interest, earning it applications in various fields spanning from the reinforcement of polymer matrices to the development of materials for catalysis. In catalysis, its use both as a catalytic support or as a carbocatalyst is still the subject of several studies.

Aiming to prepare extremely active catalysts in various fine chemical reactions or hydrogen production, our research work has focused on the use of graphene-based materials as catalytic supports.

Different aspects were considered:

The functionalization of graphene; being a material of low dimensionality, the properties of graphene are intimately related to the chemistry of its surface. Through phosphorylation of graphene oxide, we have shown that the thermal stability and stabilization of metal nanoparticles are significantly improved.

Combination of graphene with other materials; small palladium nanoparticles stabilized on porous materials based on graphene oxide and chitosan have demonstrated excellent activity for the dehydrogenation of ammonium formate.

The synthetic strategy adopted to prepare graphene; pyrolysis of films of ammonium alginate and ruthenium precursor (Ru) in different atmospheres enabled the preparation of Ru nanoparticles supported on graphene whose orientation depends on the atmosphere of pyrolysis. Thus, a comparison of the catalytic activity of different crystallographic facets was possible.

Doping of graphene; the presence of different heteroatoms in its structure has allowed a better stabilization of metal nanoparticles and clusters. Materials based on copper oxide nanoparticles and tridoped graphene have demonstrated an excellent catalytic activity in the synthesis of new molecules of pharmaceutical interest.

Keywords: graphene, graphene oxide, polysaccharides, oriented metal nanoparticles, chemical functionalization, doped graphene, catalysis

Resumen

Para abordar los desafíos ambientales, la química y los procesos químicos deben ser más sostenibles. Para ello, el desarrollo de nuevos catalizadores especialmente activos es de suma importancia. En catálisis heterogénea, el grafeno ha surgido recientemente como un excelente candidato desde que fue posible aislarlo a partir del grafito. Sus propiedades únicas han despertado un gran interés para aplicarlo en varios campos, desde el refuerzo de matrices poliméricas hasta el desarrollo de materiales para catálisis. En catálisis, su uso como soporte catalítico o como carbocatalizador es todavía objeto de varios estudios.

Con el objetivo de preparar catalizadores extremadamente activos en varias reacciones de química fina o de producción de hidrógeno, nuestro trabajo de investigación se ha centrado en el uso de materiales a base de grafeno como soportes catalíticos.

Se consideraron diferentes aspectos:

La funcionalización del grafeno; al ser un material de baja dimensionalidad, las propiedades del grafeno están estrechamente relacionadas con la química de su superficie. Mediante la fosforilación del óxido de grafeno, hemos demostrado que la estabilidad térmica y la estabilización de las nanopartículas metálicas mejoran significativamente.

La combinación de grafeno con otros materiales; Pequeñas nanopartículas de paladio estabilizadas sobre materiales porosos a base de óxido de grafeno y quitosano han demostrado una excelente actividad para la deshidrogenación del formiato de amonio.

La estrategia de síntesis adoptada para preparar el grafeno; La pirólisis de películas de alginato de amonio y un precursor de rutenio (Ru) en diferentes atmósferas permitió la preparación de nanopartículas de Ru soportadas en grafeno cuya orientación depende de la atmósfera de pirólisis. Por lo tanto, fue posible una comparación de la actividad catalítica de diferentes facetas cristalográficas.

Dopaje de grafeno; la presencia de diferentes heteroátomos en su estructura ha permitido una mejor estabilización de nanopartículas y clusters metálicos. Los materiales basados en nanopartículas de óxido de cobre y grafenos dopados han demostrado poseer una excelente actividad catalítica en la síntesis de nuevas moléculas de interés farmacéutico.

Palabras clave: Grafeno, óxido de grafeno, polisacáridos, nanopartículas metálicas orientadas, funcionalización química, grafeno dopado, catálisis

Resum

Per a abordar els desafiaments ambientals, la química i els processos químics han de ser més sostenibles. Per a això, el desenvolupament de nous catalitzadors especialment actius és de summa importància. En catàlisi heterogènia, el grafé ha sorgit recentment com un excel·lent candidat des que va ser possible aïllar-lo a partir del grafit. Les seues propietats úniques han despertat un gran interès per a aplicar-lo en diversos camps, des del reforç de matrius polimèriques fins al desenvolupament de materials per a catàlisi. En catàlisi, el seu ús com a suport catalític o com carbocatalitzador és encara objecte de diversos estudis.

Amb l'objectiu de preparar catalitzadors extremadament actius en diverses reaccions de química fina o de producció d'hidrogen, el nostre treball de recerca s'ha centrat en l'ús de materials a base de grafé com a suports catalítics.

Es van considerar diferents aspectes:

La funcionalització del grafé; a l'ésser un material de baixa dimensionalitat, les propietats del grafé estan estretament relacionades amb la química de la seua superfície. Mitjançant la fosforilació de l'òxid de grafé, hem demostrat que l'estabilitat tèrmica i l'estabilització de les nanopartícules metàl·liques milloren significativament.

La combinació de grafé amb altres materials; Xicotetes nanopartícules de pal·ladi estabilitzades sobre materials porosos a base d'òxid de grafé i quitosà han demostrat una excel·lent activitat per a la deshidrogenació del formiat d'amoni.

L'estratègia de síntesi adoptada per a preparar el grafé; La piròlisi de pel·lícules de alginat d'amoni i un precursor de ruteni (Ru) en diferents atmosferes va permetre la preparació de nanopartícules de Ru suportades en grafé, l'orientació del qual depèn de l'atmosfera de piròlisi. Per tant, va ser possible una comparació de l'activitat catalítica de diferents facetes cristal·logràfiques.

Dopatge de grafé; la presència de diferents heteroàtoms en la seua estructura ha permès una millor estabilització de nanopartícules i clústers metàl·lics. Els materials basats en nanopartícules d'òxid de coure i grafens dopats han demostrat posseir una excel·lent activitat catalítica en la síntesi de noves molècules d'interès farmacèutic.

Paraules clau: Grafé, òxid de grafé, polisacàrids, nanopartícules metàl·liques orientades, funcionalització química, grafé dopat, catàlisi

