

Sommaire

Introduction générale	
Etat de l'art	4
1.1. Graphène et oxyde de graphène	6
1.1.1. Synthèse du graphène	6
1.1.2. Oxyde de graphène.....	8
1.2. Fonctionnalisation du graphène ou oxyde de graphène	12
1.2.1. Phosphorylation covalente.....	13
1.2.2. Phosphorylation non covalente	16
1.2.3. Applications du PGO.....	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
1.4.1. Dopage du graphène	23
1.4.2. Carbocatalyse	25
1.4.3. Catalyse par nanoparticules métalliques supportées sur le graphène obtenu par pyrolyse	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
2.2.1. Optimisation des conditions opératoires.....	39
2.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)	39
2.2.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide (RMN)	41
2.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)	44
2.2.5. Diffraction des rayons X (DRX)	45
2.2.6. Spectroscopie Raman.....	46
2.2.7. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	46
2.2.8. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).....	47
2.3. PGO comme support de clusters de TiO₂	47
2.3.1. Préparation des matériaux GO-TiO ₂ et PGO-TiO ₂	47
2.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	48
2.3.3. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).....	49
2.3.4. Microscopie électronique en transmission (MET).....	51
2.3.5. Diffraction des rayons X (DRX)	52
2.3.6. Spectroscopie Raman.....	52
2.3.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)	53
2.4. PGO comme support de nanoparticules d'or	54
2.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible	54
2.4.2. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR).....	56
2.5. Conclusion	57
2.6. Partie expérimentale	58
2.6.1. Synthèse du GO phosphorylé (PGO ₁).....	58
2.6.2. Synthèse de GO-TiO ₂ et PGO ₁ -TiO ₂	58
2.6.3. Synthèse de GO-Au ou PGO ₁ -Au.....	58
2.7. Références	59
Nanoparticules de Pd supportées sur des aérogels de CS-GO pour la déshydrogénation du formate 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/GOx%)	65
3.3.1. Analyse texturale par volumétrie d'adsorption d'azote	65
3.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	66
3.4. Nanoparticules de Pd supportées sur CS-GOx% (Pd@CS-GOx%)	67
3.4.1. Détermination de la composition chimique de Pd@CS-GOx%.....	68
3.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)	68
3.4.3. Analyse texturale par volumétrie d'adsorption d'azote	68
3.4.4. Microscopie électronique.....	69
3.4.5. Chimisorption du CO	70
3.4.6. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).....	71
3.5. Activité catalytique	72
3.5.1. Etalonnage et quantification de l'hydrogène et du dioxyde de carbone	72
3.5.2. Optimisation des conditions de la réaction en utilisant Pd@CS comme catalyseur	73
3.5.3. Activité catalytique de Pd@CS-GOx%	77
3.6. Conclusion	83
3.7. Partie expérimentale	84
3.7.1. Synthèse des aérogels Pd@CS	84
3.7.2. Synthèse des aérogels Pd@CS-GOx%.....	84
3.7.3. Déshydrogénation du formate d'ammonium	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. Diffraction des rayons X (DRX)	93
4.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	94
4.3.3. Microscopie électronique à transmission (MET).....	95
4.3.4. Microscopie électronique en transmission à balayage (METB)	96
4.3.5. Microscopie à force atomique (AFM)	97
4.3.6. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).....	99
4.3.7. Spectroscopie Raman.....	100
4.3.8. Calculs théoriques.....	100
4.4. Activité catalytique	101
4.4.1. Catalyse par nanoparticules subnanométriques	103
4.4.2. Catalyse par nanoparticules de ruthénium orientées	105
4.4.3. Réduction de la cyclohexanone par transfert d'hydrogène.....	109
4.5. Conclusion	110
4.6. Partie expérimentale	111
4.6.1. Synthèse de <i>Ru</i> (002)/G et <i>Ru</i> (002-101)/G.....	111
4.6.2. Synthèse de Ru@A-CG	111
4.6.3. Couplage déshydrogénatif des hydrosilanes	111
4.6.4. Tests de recyclage.....	111
4.6.5. Réduction de la cyclohexanone par transfert d'hydrogène.....	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
Spectroscopie RMN.....	119
5.4. Préparation du carbone dopé à l'azote, le phosphore et le soufre	120
5.4.1. Analyse texturale par volumétrie d'adsorption d'azote	120
5.4.2. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie	

(MEB-EDS).....	121
5.4.3. Diffraction des rayons X (DRX)	122
5.4.4. Spectroscopie Raman.....	122
5.4.5. Détermination de la composition par analyse élémentaire et par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP).....	123
5.4.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)	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 A3 simple	133
5.6.2. Couplage A3 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 A3 simple	149
5.8.6. Couplage A3 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. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	167
13. Chromatographie en phase gazeuse	167
Annexe 2 : Longueurs et angles caractéristiques de la bis-propargylamine (4)	169
Résumés	175
Résumé	177
Abstract	178
Resumen	179
Resum	180