

ÉCOLE DOCTORALE Physique Chimie-Physique (ED 182)
Institut de Science des Matériaux de Mulhouse
Institut de physique et de chimie des Matériaux de Strasbourg

THÈSE présentée par :

Assia Nouar

Soutenue le : 18 juin 2019

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie-Physique

**Greffage de molécules azotées sur des
structures carbonées à porosité
hiérarchisée**

THÈSE dirigée par :

M. PARMENTIER Julien

Maître de conférence, Université de Haute Alsace

THÈSE codirigée par :

M. ERSEN Ovidiu

Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mme FIERRO Vanessa

M. MUTIN Hubert

Directrice de Recherche, Université de Lorraine

Directeur de Recherche, Université de Montpellier

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme MATEI GHIMBEU Camélia

M. DUCLAUX Laurent

Chargé de recherche, IS2M, Mulhouse

Professeur, Université Savoie Mont Blanc

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : étude bibliographique.....	5
1. Les matériaux carbonés poreux	8
1.1 Généralités sur les propriétés texturales et la chimie de surface des carbones poreux ...	8
1.2 Généralités sur les méthodes de synthèse des carbones poreux.....	9
1.2.1 Les procédés d'activation.....	9
1.2.2 Pyrolyse d'un mélange de deux polymères ayant des rendements de carbonisation très différents.....	11
1.2.3 Carbonisation de gels organiques.....	12
1.2.4 Synthèse de carbones nanoporeux par nanomoulage.....	13
1.2.5 Synthèse directe de carbones mésoporeux.....	13
2. Fonctionnalisation de la surface des carbones poreux.....	15
2.1 Insertion d'hétéroatomes	16
2.1.1 Insertion de fonctions oxygénées	16
2.1.2 Insertion de fonctions azotées	23
2.1.3 Insertion d'autres hétéroatomes	23
2.3 Imprégnation	24
2.4 Greffage des carbones poreux	25
2.4.1 Les greffages multi-étapes	26
2.4.2 Les greffages directs.....	27
2.5 Résumé.....	30
3. Formation de nanoparticules métalliques sur des carbones poreux fonctionnalisés ...	32
3.1. Synthèse par imprégnation de précurseur métallique.....	32

3.1.1 Dépôt chimique par imprégnation de sel métallique.....	32
3.1.2 Effet de l'agent réducteur	33
3.2. Influence de la chimie de surface des carbones poreux	33
3.3 Influence des fonctions oxygénées de surface du carbone sur la formation des nanoparticules métalliques	34
3.3 Influence des fonctions greffées en surface du carbone sur la formation de nanoparticules métalliques	40
3.3 Influence du dopage des carbones sur la formation des nanoparticules métalliques	41
3.3 Résumé	46
Références	47
Chapitre2 : techniques de caractérisation	51
1. Manométrie d'adsorption d'azote	53
1.1 Principe général.....	53
1.2 Détermination de la surface spécifique par la méthode BET	56
1.3 Détermination des volumes poreux.....	57
1.3.1 Le volume poreux total	57
1.3.2 Les volumes micro- et mécoporeux	57
1.4 Détermination des distributions en taille de pores	58
1.4.1 Méthode BJH.....	58
1.4.2 Méthode DFT	59
2. Microscopie électronique en transmission (MET)	59
2.1 Principe général.....	59
2.2 Les différents modes de travail utilisés	60
2.2.1 Mode MET conventionnel	60
2.2.2 Mode STEM-HAADF	61
2.2.3 Mode environnemental.....	61
3. Analyse thermique.....	62
3.1 Analyse thermogravimétrique	62

3.2 Analyse thermique différentielle	63
3.3 Thermo-désorption programmée en température couplée à la spectroscopie de masse. 63	
3.3.1 Principe général.....	63
3.3.2 Dispositif expérimental	64
3.3.3 Conditions expérimentales pour une analyse quantitative	65
3.3.4 Caractérisation des fonctions chimiques présentes à la surface des carbones poreux	65
4. Spectroscopie de photoélectrons X	67
Références	68
Chapitre 3 : étude de la chimie de surface d'une fibre de carbone activé fonctionnalisée avec des oximes et des amidoximes	69
1. Introduction	71
1.1 Fonctionnalisation de carbone avec des oximes et des amidoximes.....	71
1.2 Modification de matériaux carbonés par réduction de sels de diazonium générés <i>in situ</i> à partir d'aniline	73
1.2.1 Mécanisme général.....	73
1.2.2 L'ion diazonium	74
1.2.3 Réaction spontanée de dédiazotation	74
1.2.4 Réactions secondaire	76
1.3 Modification de matériaux carbonés par greffage direct d'aniline	78
1.3.1 Etude méthodologique proposée par Lipińska <i>et coll.</i>	78
1.3.2 Mécanisme de greffage direct	79
1.4 Effet sur les propriétés texturales des structures carbonées poreuses	81
2. Greffage direct de 4-aminoacétophénone oxime et de l'amidoxime AO₁ sur une fibre de carbone activé	82
2.1 Méthodologie utilisée.....	82
2.2 Partie expérimentale.....	84
2.2.1 Fonctionnalisation de la surface du carbone FCA par greffage direct.....	84

2.2.2	Caractérisation des matériaux carbonés	84
2.3	Résultats	85
2.3.1	Caractérisation texturale et chimique de la fibre brute FCA.....	85
2.3.2	Chimie de surface du carbone activé FCA après imprégnation de KO ₂ et AO ₂	86
2.3.3	Chimie de surface du carbone activé FCA après greffage de KO ₁ et AO ₁	89
2.4	Discussion des résultats obtenus suite aux analyses thermiques.....	91
2.5	Caractérisations des propriétés texturales des carbones KO ₁ -FCA et AO ₁ -FCA	93
3.	Conclusion.....	94
	Références	96
	Chapitre 4 : fonctionnalisation d'un carbone mésoporeux avec la guanidine.....	98
1.	Introduction	100
1.1	Propriétés chimiques de la guanidine	100
1.2	Applications potentielles	100
1.3	Méthodologies utilisées	103
1.3.1	Méthodes de fonctionnalisation	103
2.	Synthèse et caractérisation du carbone mésoporeux	104
2.1	Synthèse par la voie « soft-template »	104
2.2	Caractérisation de la porosité et de la chimie de surface	105
2.3	Synthèses en grande quantité	107
3.	Greffage de la guanidine sur un carbone mésoporeux	109
3.1	Protocole de greffage de la guanidine	109
3.2	Caractérisation par analyse thermique	110
3.2.1	Analyse thermogravimétrique	110
3.2.2	Caractérisation du carbone oxydé par TPD-MS	111
3.2.3	Caractérisation du greffage de guanidine par TPD-MS	113
3.3	Étude de la texture des structures carbonées par adsorption d'azote à 77K.....	118
4.	Immobilisation de la guanidine sur un carbone mésoporeux par imprégnation	120

4.1 Protocole d'imprégnation de la guanidine	120
4.2 Caractérisation par analyse thermique	121
4.2.1 Comparaisons des traitements d'oxydation.....	121
4.2.2 Quantification de la guanidine immobilisée dans le carbone mésoporeux	123
4.2.3 Nature des fonctions oxygénées en interaction avec la guanidine	126
4.3 Etude de la texture des carbones par adsorption d'azote à 77K.....	129
5. Conclusion.....	131
Références	133
Chapitre 5 : carbones mésoporeux fonctionnalisés par la guanidine comme adsorbant potentiel du dioxyde de carbone	135
1. Introduction	137
1.1 Généralités.....	137
1.2 Les carbones poreux fonctionnalisés pour l'adsorption de CO ₂	138
2. Partie expérimentale	142
2.1 Activation	142
2.2 Fonctionnalisations et caractérisations.....	142
2.3 Essais d'adsorption de dioxyde de carbone.....	143
3. Résultats et discussion.....	144
3.1 Préparation des carbones fonctionnalisés.....	144
3.1.1 Activation sous vapeur d'eau du carbone brut.....	144
3.1.2 Caractérisation du carbone mésoporeux après oxydation et fonctionnalisation avec la guanidine	147
3.2 Essais d'adsorption de CO ₂ à 0°C et 20°C, à une pression de 1 bar	149
3.2.1 Capacités d'adsorption de CO ₂ des carbones étudiés.....	149
3.2.2 Chaleur isostérique d'adsorption.....	151
3.2.3 Mécanisme de chimisorption du CO ₂ en présence de guanidine	153
3.2.4 Stabilité au cours de différents cycles d'adsorption / désorption.....	153
3.2.5 Comparaison des résultats obtenus avec les études de la littérature	154

4. Conclusion.....	156
Références	157
Chapitre 6 : utilisation de la guanidine greffée à la surface d'un carbone mésoporeux pour la synthèse de nanoparticules.....	159
1. Introduction	161
2. Etude bibliographique	162
2.1 Synthèse de NPM bimétalliques AgCu sur des supports poreux fonctionnalisés.....	162
2.2 Études par MET <i>in situ</i> de NPM métalliques immobilisées sur des supports fonctionnalisés.....	163
2.3 Epoxydation sélective du styrène par des catalyseurs à base d'Ag NPM.....	167
3. Partie expérimentale	171
3.1 Synthèse des nanocomposites à base de NP d'Ag ou d'Ag-Cu supportés sur les carbones mésoporeux post-fonctionnalisés	171
3.1.1 Synthèse du nanocomposite Ag/C.....	171
3.1.2 Synthèse du nanocomposite AgCu/C.....	172
3.1.3 Etude par MET	172
3.1.4 Tests catalytiques	173
4. Résultats et discussion.....	173
4.1 Nanocomposites à base de NP d'Ag	173
4.2 Nanocomposites à base de AgCu supportées sur des carbones mésoporeux fonctionnalisés.....	179
4.3 Suivi par STEM <i>in situ</i> du frittage des nanocomposites Ag/C	183
4.4 Application de nanocomposites en catalyse pour l'époxydation du styrène en milieu liquide.....	187
5. Conclusions	189
Références	191
Conclusions générales	193

Introduction générale

La surface et la porosité des matériaux sont des fonctions importantes pour toutes les applications liées à l'adsorption. Les matériaux poreux et parmi eux les carbones poreux sont donc largement utilisés pour des applications telles que la dépollution des gaz ou des liquides, la séparation sélective ou la purification des gaz, comme support de catalyseur ainsi que pour le stockage et la conversion d'énergie¹⁻³. Par ailleurs, ces matériaux présentent de nombreux autres avantages tels que des procédés de fabrications simples et peu coûteux à mettre en œuvre, une grande diversité de formes macroscopiques (poudre, monolithes, fibres...), des distributions poreuses pouvant aller des micropores aux macropores et une excellente stabilité thermique, chimique et mécanique ainsi qu'une conductivité électrique⁴. À l'heure actuelle, leur utilisation nécessite une maîtrise de leur mise en forme et de leurs propriétés structurales, texturales et chimiques afin d'avoir des performances optimisées pour l'application visée^{5, 6}. Le contrôle de ces diverses caractéristiques du matériau nécessite d'adapter les méthodes de synthèse traditionnelles ou d'en développer des nouvelles. Une problématique majeure concerne notamment la chimie de surface de ces matériaux poreux carbonés, qu'il est difficile de contrôler (par exemple présence simultanée de différents groupements oxygénés pour les carbones activés)... Dans ce cadre, de nombreux travaux décrivent des méthodes de fonctionnalisation de ces surfaces par des techniques simples et usuelles comme les imprégnations, les oxydations ou par des techniques de greffage plus complexes qui permettent l'ancrage covalent en surface de molécules choisies. Ces fonctionnalisations et leurs études sont relativement aisées pour les matériaux carbonés modèles tels que le graphène et les nanotubes. Ce n'est pas le cas des carbones poreux de type carbone activé du fait de leur complexité au niveau structural, textural et chimique. En effet, l'existence de différents groupes fonctionnels en surface et d'une porosité difficile à décrire (distribution en taille, forme, connectivité, tortuosité) peuvent compliquer ou limiter la fonctionnalisation du matériau (diffusion lente des espèces dans la porosité, réactivité des greffons favorisée à l'entrée des pores, réactivité multiple du greffon avec les différents groupes fonctionnels de

surface, ...). Les matériaux obtenus après fonctionnalisation deviennent alors difficile à caractériser. Ainsi, la fonctionnalisation de ces carbones poreux et leur caractérisation fine demeure encore un challenge comme nous allons le voir dans ce document. .

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre l'IS2M et l'IPCMS et concerne l'étude de plusieurs approches de fonctionnalisation de la surface de carbones poreux.

En guise d'introduction, le premier chapitre décrit les différents procédés de fonctionnalisation présentés dans la littérature et couramment employés afin d'incorporer un large éventail de groupements et de molécules à la surface des carbones poreux. Puis nous développons dans la seconde partie de ce chapitre l'apport de la fonctionnalisation de surface pour la synthèse de nanoparticules métalliques en sein des carbones poreux. Le deuxième chapitre porte sur les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

Les chapitres 3 et 4 sont consacrés à l'étude de la chimie de surface de carbones poreux fonctionnalisés avec des oximes et amidoximes d'une part, et avec de la guanidine d'autre part. Le choix s'est porté sur ces molécules en raison de leurs intérêts dans de nombreuses applications potentielles telles que la dépollution de l'eau et de l'air ⁷⁻¹² ou encore la synthèse de nanoparticules métalliques supportées sur ces structures poreuses...^{13, 14}. Dans la mesure du possible, les méthodes de fonctionnalisation choisies devaient être simples à mettre en œuvre et également respectueuses de l'environnement. Ainsi, le troisième chapitre est consacré à l'étude du greffage d'oximes et d'amidoximes sur une fibre de carbone activé (FCA) commerciale par l'utilisation d'un procédé en phase aqueuse. Nous avons axé ces travaux sur la compréhension et la quantification de ces fonctionnalisations par analyse thermique et plus particulièrement par thermo-désorption programmée en température couplée à la spectroscopie de masse (TPD-MS). Le quatrième chapitre présente la fonctionnalisation d'un carbone mésoporeux avec des molécules de guanidine. Deux approches ont été utilisées : i) l'utilisation des groupements carboxyliques présents en surface comme points d'ancrage par la formation de liaisons « amide » avec les molécules de guanidine, ii) l'immobilisation de la guanidine grâce à son potentiel à établir des liaisons hydrogène et ioniques avec les fonctions oxygénées en surface. Les fonctionnalisations ont aussi été caractérisées par analyse thermique (ATG et TPD-MS)

Dans la dernière partie de ce travail (chapitres 5 et 6), nous avons évalué l'intérêt de la fonctionnalisation (immobilisation) par la guanidine des carbones mésoporeux pour deux applications distinctes : le piégeage du CO₂ et la capacité à synthétiser et stabiliser des nanoparticules métallique. Pour la première application (chapitre 5), des tests d'adsorption du CO₂ à 0°C et 20°C à 1 bar ont été réalisés sur un carbone mésoporeux oxydé sous air en

présence ou non de guanidine. L'intensité des interactions (physisorption versus chimisorption) a été sondée par des calculs de chaleurs isostériques d'adsorption. Enfin pour le sixième chapitre, nous avons plus particulièrement cherché à mettre en avant l'influence d'une fonctionnalisation de surface sur le développement de nouvelles structures métalliques nanométriques et leur stabilité thermique. Pour cela, nous avons utilisé des carbones mésoporeux oxydés en présence ou non des molécules de guanidine pour synthétiser des nanoparticules d'argent de taille inférieure à 2 nm et relativement monodisperses en taille (composite Ag/C). Des particules bimétalliques d'AgCu ont également été obtenues au sein de ces matrices carbonées mésoporeuses imprégnées par la guanidine. On a pu mettre ici en évidence un rôle bénéfique de la guanidine sur le taux de cuivre réduit (composite AgCu/C). Des suivis thermiques par MET *in situ* ont également été réalisés afin d'évaluation la stabilité thermique de ces nanoparticules et de mieux appréhender l'intérêt de la fonctionnalisation sur les phénomènes de frittage de ces nanoparticules. Finalement, des tests catalytiques pour l'époxydation sélective du styrène ont aussi été effectués sur le matériau Ag/C. Les résultats préliminaires sont très prometteurs pour un procédé de préparation de catalyseur très simple à mettre en œuvre.

Références bibliographiques

1. Wen, L., Li, F. *et al. Adv. Mater.* **28**, 4306–4337 (2016).
2. Davis, M. E. *Nature*, **417**, 813–821 (2002).
3. Liang, C., *et al. Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 3696–3717 (2008).
4. Marsh, H. and Rodriguez-Reinoso, F. (2006) *Activated Carbon*. Elsevier Science & Technology.
5. Bandosz, T. J. & Ania, C. O.. *Interface Sci. Technol.* **7**, 159–229 (2006).
6. Stein, A., *et al. Adv. Mater.* **21**, 265–293 (2009).
7. Verma, A. K., Srivastava, A. K., Singh, B., Shah, D. & Shrivastava, S., *Carbon N. Y.* **50**, 3103–3106 (2012).
8. Carboni, M., Abney, C. W., Taylor-Pashow, K. M. L., Vivero-Escoto, J. L. & Lin, W., *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 15187–15197 (2013).
9. Gunathilake, C. & Dassanayake, R. S., *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.* **4**, 4808–4819 (2016).
10. Ran, J.; Wang, N.; You, X.; Wu, C.; Li, Q.; Gong, M.; Xu, T., *J. Hazard. Mater.* **2012**, 241–242, 63–72.
11. Gorbunova, M. N.; Batueva, T. D., *Polym. Adv. Technol.* **2017**, 28 (2), 152–158.
12. Alesi, W. R.; Gray, M.; Kitchin, J. R., *ChemSusChem* **2010**, 3 (8), 948–956.
13. Ghadari, R.; Namazi, H.; Aghazadeh, M., *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, 32 (1), 1–10.
14. Shaabani, A.; Hezarkhani, Z.; Nejad, M. K., *RSC Adv.* **2016**, 6 (36), 30247–33025.

Chapitre 1 : étude bibliographique

Les matériaux carbonés poreux sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles très variées tels que la catalyse, le stockage de l'énergie, la dépollution de l'eau et de l'air... C'est leurs propriétés physico-chimiques (forte capacité d'adsorption, faible densité, bonnes conductivités électriques et thermiques...) ainsi que la facilité de les préparer à un faible coût qui leur confèrent ce si grand attrait. Toutefois, certaines applications nécessitent non seulement un contrôle de leurs propriétés texturales, mais aussi de leur chimie de surface. Ainsi, de très nombreux procédés ont été développés pour produire des carbones avec des porosités et une chimie de surface « sur mesure » pour une application visée. Dans ce chapitre bibliographique, nous aborderons dans un premier temps quelques généralités sur le développement des matériaux carbonés poreux. Puis dans un second temps, nous détaillerons différents procédés de fonctionnalisation couramment utilisés pour modifier leur chimie de surface. Pour finir, la dernière partie sera consacrée à la synthèse de nanoparticules métalliques sur des carbones poreux fonctionnalisés.

1. Les matériaux carbonés poreux	8
1.1 Généralités sur les propriétés texturales et la chimie de surface des carbones poreux	8
1.2 Généralités sur les méthodes de synthèse des carbones poreux	9
1.2.1 Les procédés d'activation	9
a) activation chimique	9
b) activation physique	10
1.2.2 Pyrolyse d'un mélange de deux polymères ayant des rendements de carbonisation très différents	11
1.2.3 Carbonisation de gels organiques	12
1.2.4 Synthèse de carbones nanoporeux par nanomoulage	13
1.2.5 Synthèse directe de carbones mésoporeux	13
2. Fonctionnalisation de la surface des carbones poreux.....	15
2.1 Insertion d'hétéroatomes	16
2.1.1 Insertion de fonctions oxygénées	16
a) Nature des fonctions oxygénées en surface	16
b) Oxydation en milieu liquide	18
c) Oxydation sous gaz	19
d) Les traitements en milieu oxydant suivi d'un traitement thermique	19
e) Oxydation par traitement plasma	20
2.1.2 Insertion de fonctions azotées	23
2.1.3 Insertion d'autres hétéroatomes	23
a) Le soufre	23
b) Le phosphore.....	24
c) Le bore	24
d) Les halogènes	24
2.3 Imprégnation	24
2.4 Greffage des carbones poreux	25
2.4.1 Les greffages multi-étapes	26
a) Insertion d'alcool et d'amine sur des carbones oxydés	26
b) Utilisation d'un agent réducteur	27
c) Utilisation de la chimie des silanes	27

2.4.2 Les greffages directs.....	27
a) Les réactions de diazotation.....	27
b) Les réactions de cycloaddition	28
c) Réaction de Michael.	28
d) Polymérisation à la surface des carbones	29
e) Réaction sous micro-ondes.	29
2.5 Résumé	30
3. Formation de nanoparticules métalliques sur des carbones poreux fonctionnalisés... 32	
3.1. Synthèse par imprégnation de précurseur métallique.....	32
3.1.1 Dépôt chimique par imprégnation de sel métallique.....	32
3.1.2 Effet de l'agent réducteur	33
3.2. Influence de la chimie de surface des carbones poreux	33
3.3 Influence des fonctions oxygénées de surface du carbone sur la formation des nanoparticules métalliques	34
3.3 Influence des fonctions greffées en surface du carbone sur la formation de nanoparticules métalliques	40
3.3 Influence du dopage des carbones sur la formation des nanoparticules métalliques	41
3.3 Résumé.....	46
Références	47

1. Les matériaux carbonés poreux

1.1 Généralités sur les propriétés texturales et la chimie de surface des carbones poreux

Les matériaux poreux sont principalement caractérisés par leurs propriétés texturales et leur chimie de surface. Les principales propriétés texturales d'un matériau sont définies comme suit :

- La porosité : proportion de vide (des pores) dans le matériau qui elle-même peut être défini par sa forme, son organisation, sa taille (points développés par la suite), son accessibilité (ratio de pores ouvert/fermé),
- La surface spécifique (ou aire spécifique) : surface externe et interne du solide accessible à un adsorbat (exprimé en m^2/g le plus souvent),
- Le volume poreux : volume de pores accessibles à un adsorbat (exprimé en cm^3/g généralement),
- La distribution en taille de pores (ou répartition poreuse) : distribution du volume poreux en fonction du diamètre ou du rayon des pores (en $\text{cm}^3/\text{g}/\text{nm}$).

La taille des pores d'un matériau est un facteur important pour définir ces propriétés. La classification suivante fut fournie par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), (Figure 1) ⁴ : i) les micropores ont une taille inférieure à 2nm (on distingue les supermicropores avec une taille entre 0,7 et 2 nm et les ultramicropores avec une taille inférieure à 0,7 nm), ii) les mésopores ont une taille entre 2 et 50 nm, iii) les macropores ont une taille supérieure à 50 nm et iv) les nanopores sont toutes les pores avec une taille inférieure à 100 nm.

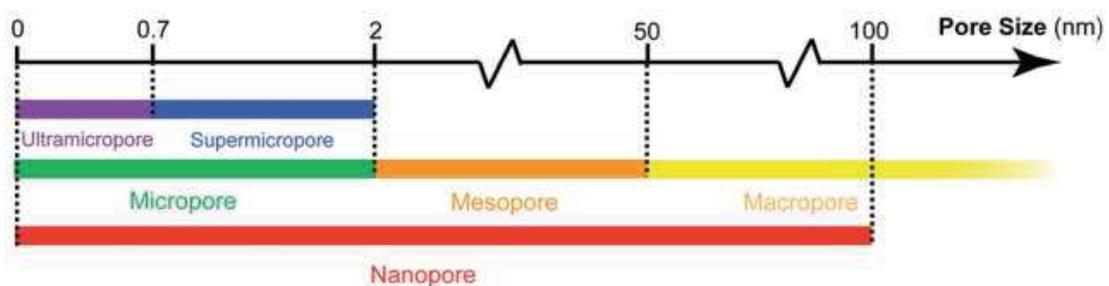


Figure 1 : Classification de la porosité basée sur le diamètre des pores telle qu'elle a été définie par

l'IUPAC (illustration de Liang *et coll*⁴).

Un dernier paramètre à prendre en compte et non des moindres est la chimie de surface de ces carbones. En effet, elle est constituée majoritairement de carbone ce qui lui confère une très faible réactivité vis-à-vis d'un adsorbat. La fonctionnalisation par insertion d'hétéroatomes, imprégnation, ou par greffage de divers types de molécules introduit de nouvelles propriétés à la surface des structures carbonées. Ceci leur confère de nouvelles propriétés et vise l'amélioration de leurs performances pour une application donnée⁷. Cet aspect sera développé dans ce chapitre bibliographique.

1.2 Généralités sur les méthodes de synthèse des carbones poreux

On distingue de nombreux procédés de synthèse des carbones poreux allant jusqu'au contrôle de la texture poreuse à l'échelle nanométrique et de son organisation. Nous nous proposons de faire un bref résumé dans cette section.

1.2.1 Les procédés d'activation

Les carbones activés (CAs) sont généralement obtenus à partir d'un précurseur polymérique organique ou issu de la biomasse (bois, noix de coco, déchets...). La première étape consiste à carboniser ce précurseur à haute température c'est-à-dire à le transformer en matrice carbonée. Il s'en suit une étape d'activation afin de créer une porosité dans la matrice carbonée et donc d'augmenter la surface spécifique du matériaux^{19,20}. Le matériau est mis en contact avec l'agent activant à température élevée. Une gazéification partielle de la matrice carbonée a lieu ainsi que la formation de la porosité supplémentaire. On distingue deux grands types d'activation mettant un jeu soit un procédé physique (gaz oxydant) ou bien chimique²¹ que nous allons développer. Il est aussi possible d'utiliser ses agents activant lors de traitements post synthèse.

a) activation chimique

Les agents chimiques les plus employés sont l'hydroxyde de potassium (KOH)²² et le chlorure de zinc (ZnCl₂)²³. Le matériau carboné est imprégné avec l'agent chimique puis subit un traitement thermique entre 400 – 900°C après séchage. Les paramètres dont dépend

la gamme de porosité développée vont bien sûr être la durée et la température du traitement thermique, mais surtout le type d'agent chimique utilisé et sa concentration ²¹⁻²⁵. L'hydroxyde de potassium est très souvent utilisé pour élargir la microporosité déjà présente alors que le chlorure de zinc l'est pour développer une large microporosité et la petite mésoporosité ^{21,25}. Pour finir, les sels métalliques constitués de terres rares sont souvent employés pour développer une large mésoporosité. À titre d'exemple, Yasuda *et coll.* ont développé des carbones activés mésoporeux pour l'adsorption sélective de larges molécules (vitamine B12, bleu de méthylène...) ⁵. A cet effet, ils ont activé un précurseur carboné sous vapeur d'eau en présence de complexes métalliques de terres rares $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ et $\text{Ln}(\text{acac})_3$ (avec $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu}$) avec des teneurs massiques entre 1 et 3 %. Ils ont ainsi obtenu des matériaux avec des porosités entre 20 et 50 nm, constitués à 80 % de mésopores et des surfaces spécifiques aux alentours de $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

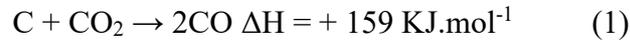
Les mécanismes d'activations diffèrent d'un agent chimique à l'autre et ont fait l'objet de très nombreuses publications dans la littérature surtout pour l'hydroxyde de potassium ^{21,25}. En outre, la capacité des activations chimiques à augmenter la porosité et la surface spécifique d'un carbone est bien plus supérieure à celles des procédés physiques ²¹. Toutefois, les inconvénients ne sont pas des moindres comme un coût plus élevé et une corrosion des appareils utilisés. De plus, les quantités d'agents chimiques utilisés sont souvent importantes alors qu'il s'agit de produits toxiques qui génèrent une pollution environnementale élevée. Par ailleurs, ils peuvent être retrouvés sous forme d'impuretés (sels métalliques) ²⁶⁻²⁸ et endommager la structure des carbones mésoporeux organisés ²⁹.

b) activation physique

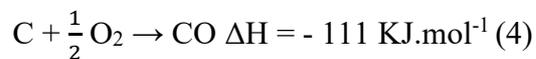
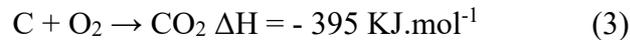
Les activations physiques se font sous un flux de gaz oxydant comme le dioxyde de carbone ³⁰, la vapeur d'eau ³¹ l'air ³² ou encore l'ozone ³³ et à des températures élevées ($< 700^\circ\text{C}$). L'attrait des activations physiques est multiple ; un coût plus bas par rapport à l'utilisation d'agents chimiques et un procédé plus respectueux de l'environnement, des conditions qui altèrent moins la structure du carbone poreux, l'absence d'impuretés en surface et d'étapes de lavages post-activation ^{34,35}. La gazéification du carbone sous un flux oxydant provoque l'ouverture de la porosité inaccessible, l'élargissement des pores existant et la création d'une nouvelle porosité ³⁶⁻³⁸. Les propriétés texturales et chimiques du carbone activé vont dépendre de nombreux paramètres : la stabilité de la structure carbonée, la porosité initiale, et l'agent oxydant utilisé. La création et/ou l'augmentation d'une porosité d'un carbone sont proportionnelles à l'augmentation de la température et de la durée du traitement. Mais plus

ces paramètres sont élevés et plus la distribution en taille des pores est large, et l'oxydation du matériau importante³⁸.

Les réactions entre les matériaux carbonés et le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau sont des processus endothermiques décrits par les équations (1) – (2)^{29,39}.



Une activation par vapeur d'eau introduit une large microporosité voire une petite mésoporosité. A contrario, l'utilisation du dioxyde de carbone conduit plutôt à une microporosité étroite^{29,39}. La vapeur d'eau est plus réactive que le dioxyde de carbone, car la taille des molécules d'H₂O est plus petite que celle du CO₂, et lui confère donc une plus grande diffusion dans le réseau poreux jusqu'à l'ultramicroporosité ($d < 0,7$ nm). Ainsi, l'accès et l'élargissement des micropores en petits mésopores voire en grands mésopores ou macropores dans des conditions drastiques sont facilités⁴⁰. Le dioxyde de carbone est préféré à la vapeur d'eau, car peu coûteux et il ne nécessite pas de dispositif supplémentaire pour générer la vapeur d'eau. Il est souvent employé pour développer l'ultramicroporosité des carbones utilisés pour dépolluer l'air. La réaction entre l'oxygène et le carbone est un procédé exothermique difficile à contrôler, et décrit par les équations (3) – (4)^{29,39} :



Il y a moins d'études qui portent sur son utilisation pour développer la porosité des carbones^{39,41}. Les oxydations sous oxygène s'accompagnent d'une perte en masse importante, car elles ont lieu à la fois dans la structure poreuse et à la surface du matériau carboné. Pour limiter ces pertes, Plaza *et coll.*³⁹ ont activé des carbones sous un flux d'oxygène dilué dans un gaz inerte à des températures inférieures à 650°C et avec des temps très courts.

L'inconvénient principal de ces techniques est la difficulté d'obtenir un contrôle de la porosité au niveau de la forme, de la connectivité des pores et de la distribution en taille de pores qui est généralement large.

1.2.2 Pyrolyse d'un mélange de deux polymères ayant des rendements de carbonisation très différents

La pyrolyse d'un mélange de polymère ayant des rendements de carbonisation très différents est une méthode qui se rapproche de celle des carbones mésoporeux obtenus par auto-

assemblage à partir d'un tensio-actif structurant la porosité (méthode abordée ultérieurement). Ce procédé, mis en place par Ozaki *et coll.*⁸ et illustré sur la Figure 2, consiste à mélanger intimement ces deux polymères et à les porter à haute température et sous atmosphère inerte. La décomposition en molécules volatiles pour le polymère à faible taux de carbonisation (agent porogène) va produire la porosité alors que le second va créer la matrice carbonée. Ces auteurs ont ainsi synthétisé un carbone mésoporeux avec des pores de 4 nm de diamètre à partir d'un mélange constitué d'une résine phénolique et de poly(vinyl butyral)⁸.

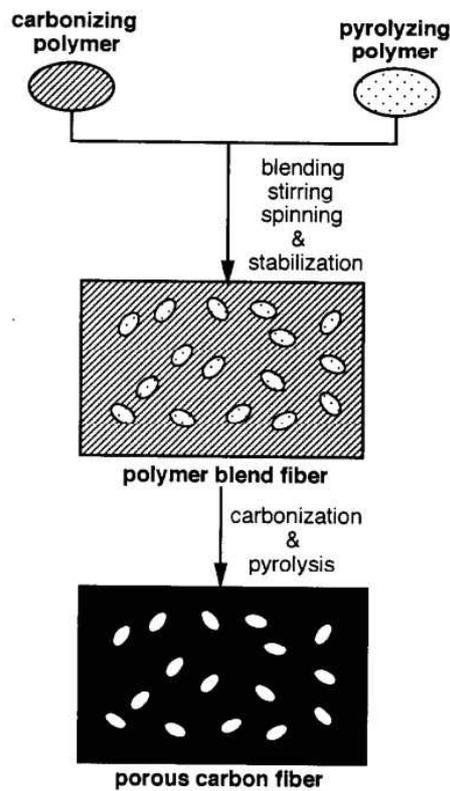


Figure 2 : Synthèse d'un carbone poreux par calcination d'un mélange de deux polymères ayant des rendements de carbonisation différents (illustration d'Ozaki *et coll.*⁸).

1.2.3 Carbonisation de gels organiques

Les matériaux carbonés nanoporeux ayant une structure non organisée peuvent être obtenus par carbonisation d'un gel sec de précurseur de carbone⁹. La première étape consiste à former un gel organique (précurseur polymérique de carbone). Typiquement, on utilise une résine phénolique obtenue par polycondensation du résorcinol en présence de formaldéhyde. Après élimination du solvant, le gel sec poreux est carbonisé et un matériau carboné est obtenu avec une porosité dont la taille varie selon la méthode de séchage (classique, supercritique ou

sublimation) et d'autres paramètres tel que le ratio résorcinol / formaldéhyde¹⁰.

1.2.4 Synthèse de carbones nanoporeux par nanomoulage

Les synthèses par nanomoulage (ou par formation d'une réplique) utilisent un matériau hôte pouvant être vu comme un moule. Sa porosité, organisée ou non, est remplie avec un précurseur de carbone (sucrose, alcool furfurylique, propylène...). L'ensemble est carbonisé et le moule est dissous par traitement chimique. Le matériau carboné obtenu (la réplique) possède une structure poreuse négative du moule. Si le moule utilisé présente une organisation de la porosité et que la réplique est de bonne qualité, la taille des pores est relativement uniforme et va dépendre du moule inorganique utilisé (argiles, silices mésoporeuses à porosité organisée, zéolithes...) et en particulier de l'épaisseur de ses murs. Les carbones microporeux et mésoporeux sont réalisés respectivement à partir de moules zéolitiques et de silices mésoporeuses organisées (ex : réplique CMK-3 à partir de silice SBA-15).

1.2.5 Synthèse directe de carbones mésoporeux

Cette méthode est basée sur l'auto-assemblage de prépolymères organiques avec un polymère amphiphile structurant la mésoporosité (agent porogène). Dans certaines conditions opératoires, des mésostructures organisées sont obtenues. La pyrolyse de ces mésophases, du fait du rendement de carbonisation très différent des deux polymères, conduit à un carbone mésoporeux organisé. Parmi toutes les voies de synthèse mises en place depuis ces dernières décennies, nous développerons brièvement et uniquement les synthèses basées sur auto-assemblage de ces constituants induit par évaporation du solvant (Evaporation-Induced Self Assembly). C'est le procédé qui a été utilisé lors de ces travaux de recherche.

Cette méthode de synthèse fait l'objet d'intense recherche depuis les années 2000. Trois équipes de recherche se sont distinguées ; celles de Dai, Zhao et Tanaka qui se sont lancées dans le développement de nombreuses mésophases de carbones et dans la compréhension des mécanismes de formation de ces structures¹⁵⁻¹⁷.

La synthèse par voie EISA décrite par Zhao se déroule en cinq étapes et est résumée dans la Figure 3¹⁶ :

- Des oligomères de résine phénolique sont formés par condensation de phénol en présence de formaldéhyde.
- La résine est mise en contact d'un agent structurant de type surfactant. Il s'en suit la formation de micelles composites tensioactif / oligomères. La résine et le tensioactif sont stables et non-volatiles à température ambiante, le solvant utilisé peut donc être évaporé. Les micelles composites s'auto-assemblent et la mésostructure prend forme.
- Les résidus de solvant sont éliminés lors de thermopolymérisation à basse température (100 °C) pendant 24h. Ceci permet de rigidifier et donc de conserver la mésostructure polymérique.
- Ensuite, une étape de pyrolyse (entre 400 – 600 °C) du tensioactif permet de libérer la porosité.
- Pour finir, le traitement à plus hautes températures (> 600 °C) conduit au carbone mésoporeux.

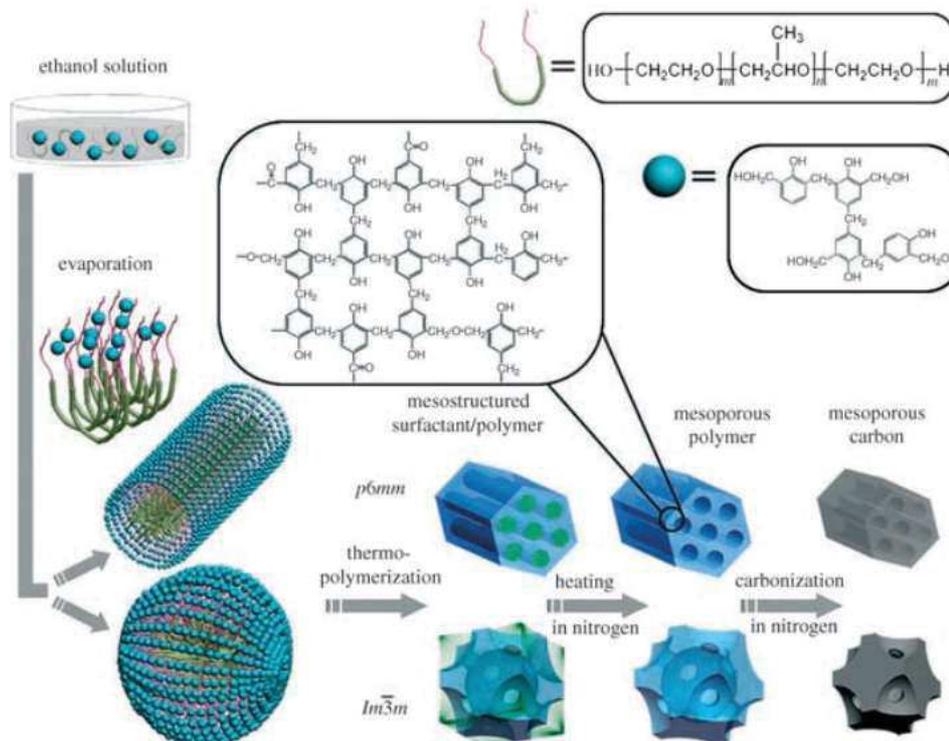


Figure 3 : Schéma des cinq étapes conduisant à la formation de carbone mésoporeux de type FDU par voie EISA (illustration de Horn *et coll.* ¹⁶).

2. Fonctionnalisation de la surface des carbones poreux

Pour comprendre la réactivité des matériaux carbonés, on peut les considérer comme des atomes de carbone regroupés en cycles aromatiques. De ce fait, ils ont une forte teneur en carbones hybridés sp^2 qui confère un ordre bidimensionnel dans la couche carbonée. Ces couches de carbone seront plus ou moins planes en fonction du degré de graphitisation. Des interactions de type Van der Waals connectent ces couches de graphène soit dans une structure ordonnée (ex. graphite, carbones graphitisables) ou soit dans une structure turbostratique avec un empilement désorganisé des couches comme on peut le retrouver dans les carbones activés. C'est la disposition de ces couches de graphène qui confère à un carbone ses propriétés physicochimiques ⁴². Les sites au sein d'une couche de graphène susceptible d'interagir avec une molécule et de subir une réaction chimique sont présents en bordure de feuillet ou dans le plan basal. Si la réaction a lieu au niveau du plan basal, une liaison covalente de type sp^3 se forme avec rupture d'une double liaison carbone - carbone sp^2 . La réactivité des carbones est aussi liée à la proportion importante de défauts en bordure des feuillets qui possèdent une forte densité d'électrons non appariés. Des hétéroatomes (oxygène, hydrogène, azote...) peuvent y être chimisorbés et former des groupes fonctionnels stables ⁴³. Des analogies avec les fonctions en chimie organique et notamment la réactivité des composés aromatiques peuvent être faites pour mieux comprendre les réactions à la surface des matériaux carbonés poreux. Toutefois ces analogies sont limitées en raison de la complexité chimique des surfaces carbonées et du fait que les hétéroatomes sont dans des espaces confinés dans la porosité modifiant grandement leur réactivité ⁴⁴.

C'est au début des années 1920 que les premières stratégies de fonctionnalisation des carbones poreux ont été développées afin d'améliorer leurs propriétés. Bartell et Miller ⁴⁵, ont mis en évidence pour la première fois, le lien entre l'oxydation de noir de carbone et des phénomènes d'adsorption. Ils ont constaté que des charbons oxydés à faible température sous air adsorbent préférentiellement des composés basiques. Par la suite, Garten et Weis ⁴⁶ ont mentionné pour la première fois la présence de fonctions oxygénées à la surface des charbons, ce qui fut par la suite très étudié par Boehm ⁴⁷ et Donnet ⁴⁸. De très nombreuses stratégies ont été mises en place depuis afin d'insérer tout un panel de fonction à la surface des carbones poreux. Nous verrons dans cette partie un résumé de ces stratégies à savoir : i) l'insertion d'hétéroatomes, ii) les imprégnations iii) les greffages et leurs effets sur les propriétés des carbones poreux. De plus, l'ensemble de ces fonctionnalisations ont été résumées sur les

Figures 4 et 5.

2.1 Insertion d'hétéroatomes

2.1.1 Insertion de fonctions oxygénées

a) Nature des fonctions oxygénées en surface

La Figure 4 compile les groupements oxygénés pouvant être introduits à la surface des carbones^{38,49}. Ces groupements sont très similaires à ceux que l'on peut retrouver dans des composés organiques. Les acides carboxyliques, les phénols et les cétones sont considérés avec les alcènes des plans basaux (en particulier les électrons π) comme les fonctions les plus réactives. Les fonctions oxygénées telles que les acides carboxyliques, anhydrides, lactones, lactols et phénols sont des fonctions acides, alors que les groupements carbonyles et éthers sont neutres. Certaines fonctions présentent un caractère basique comme les quinones, chroménes, et les pyrones⁴⁷. Les traitements oxydants permettent d'introduire ces groupements oxygénés (-OH, C=O, C-O) et peuvent avoir lieu en milieu liquide (acide nitrique, peroxyde d'hydrogène, persulfate d'ammonium...) entre 20 et 150°C, ou sous gaz (oxygène, ozone, protoxyde d'azote, vapeur d'eau, dioxyde de carbone...) à des températures élevées (< 300°C)^{36,38}.

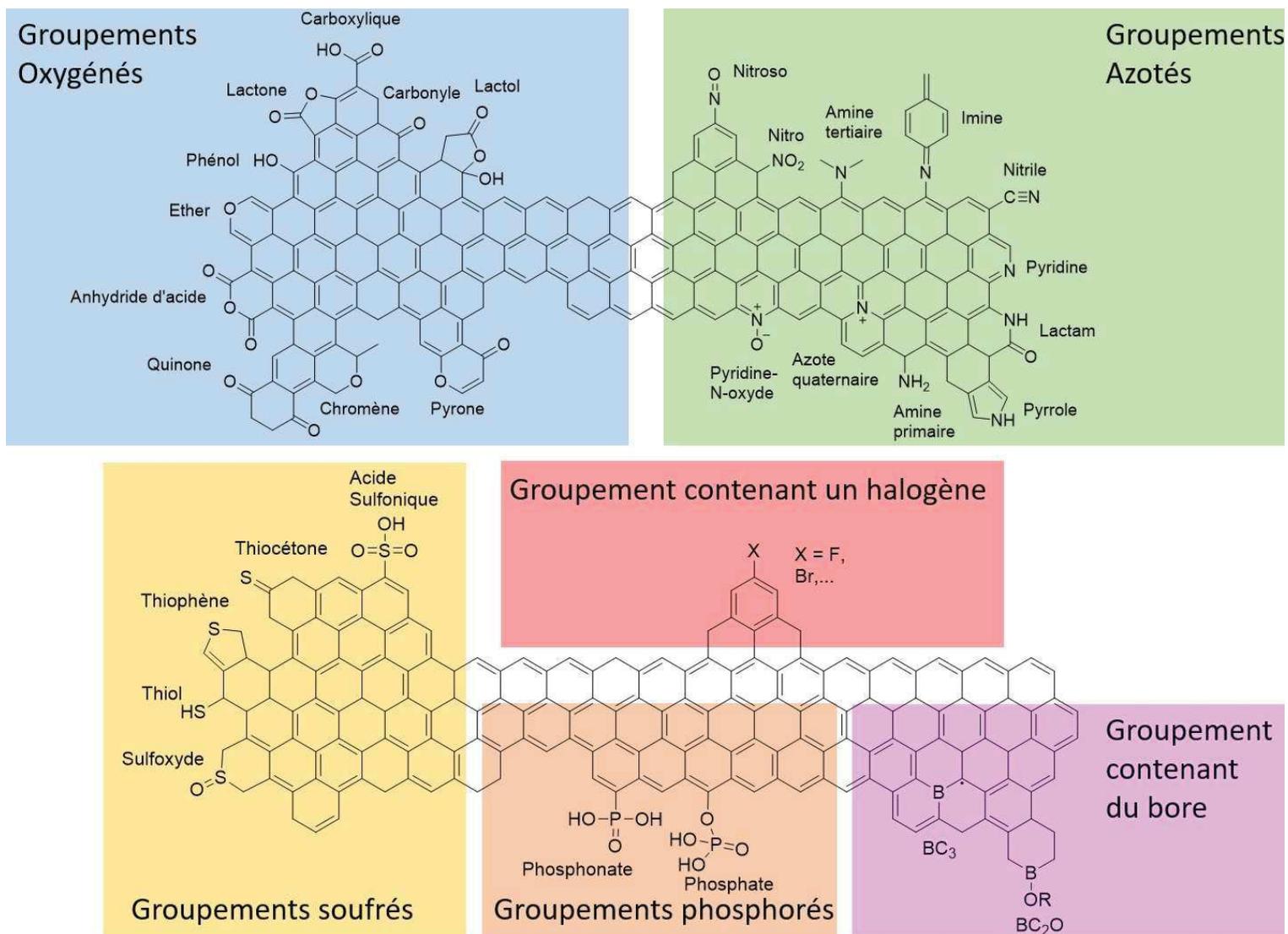


Figure 4 : Ensemble des hétéroatomes pouvant être insérés à la surface des carbones poreux.

b) Oxydation en milieu liquide

L'utilisation de l'acide nitrique (HNO_3) est la méthode par voie liquide la plus employée (faiblement à très concentré, à température ambiante ou sous reflux). Toutefois, de nombreuses étapes de lavage sont nécessaires pour éliminer les traces d'acide nitrique piégé dans la porosité. En outre, un effondrement de la porosité est observé si les conditions expérimentales sont trop drastiques (temps long et température élevée). L'utilisation de persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) dans de l'acide sulfurique (H_2SO_4), ou de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) offrent des conditions plus douces, moins toxiques et qui altèrent moins les structures poreuses^{50,51}. Néanmoins, les fonctionnalisations au peroxyde d'hydrogène donnent des taux de fonctions oxygénées en surface plus faibles⁵².

Les oxydants forts comme l'acide nitrique et le persulfate d'ammonium aboutissent à insérer préférentiellement des fonctions acides carboxyliques et anhydrides en surface alors que le peroxyde d'hydrogène augmente la présence de phénols^{53,54}. D'autres hétéroatomes peuvent être retrouvés en surface comme des groupements nitro et nitrate ou sulfonique lors de l'utilisation respective de HNO_3 et d' H_2SO_4 ^{50,51,54,55}. Il est possible de faire varier le taux de fonctionnalisation en modifiant les conditions expérimentales (concentration d'acide, durée et température du traitement).

Moreno-Castilla *et coll.*^{51,56} ont comparé les effets de différents oxydants en milieux liquides (HNO_3 , H_2O_2 , APS) sur des carbones activés obtenus à partir de différents précurseurs. Une étude similaire a été réalisée par Zhao *et coll.*⁵⁷ sur des carbones mésoporeux FDU-15 (synthèse « soft-template ») traités dans différentes conditions. Ils ont étudié : l'évolution de la porosité, la résistance aux traitements oxydants ainsi que la nature et le taux de fonctionnalisation. Ces carbones ont été caractérisés par FTIR, ATG, analyse élémentaire, adsorption d'ammoniaque, d'eau et d'azote. Ils ont observé une forte diminution de l'hydrophobicité du carbone FDU-15 après oxydations et une grande stabilité de la mésostructure dans un milieu fortement oxydant comparé à un carbone analogue de type CMK-3. La raison de cette différence est que les carbones FDU-15 ont une structure ouverte avec des parois épaisses alors que les carbones CMK-3 sont constitués de nanotiges reliées par de petits piliers. Récemment, une procédure hydrothermale a été développée par Silva *et coll.*⁵⁸ pour limiter la perte de la porosité avec des concentrations en acide nitrique très faibles (moins de $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$). En variant le rapport concentration d'acide et température du traitement hydrothermal, ils ont pu ajuster le taux et le type d'oxygène introduit en surface. Par comparaison aux méthodes classiques, la proportion de groupements acide carboxylique, phénol, carbonyle augmente et les propriétés texturales sont très peu affectées.

c) Oxydation sous gaz

L'oxygène est le gaz oxydant le plus employé. Le carbone poreux est traité thermiquement entre 300 et 500 °C sous un flux d'O₂ pur ou dilué dans un gaz vecteur (le plus souvent 5 % de O₂ dans N₂)^{38,59}. L'utilisation d'air permet d'avoir des conditions plus douces, et ces effets dépendent surtout de la réactivité de la surface carbonée^{53,54}. Divers groupements oxygénés vont être introduit en surface avec une prédominance de groupes faiblement acides comme les phénols, les carbonyles et les lactones^{36,60}. Figueiredo *et coll.*³⁶ ont comparé différentes conditions d'oxydation sous gaz et en milieu liquide. À l'aide de la combinaison de différentes caractérisations (analyse élémentaire, XPS, TPD-MS), ils ont pu corrélérer le type d'oxydation avec les fonctions insérées en surface. Le taux d'oxydation est plus élevé avec un traitement sous gaz, mais la porosité est plus fortement impactée. La densité de fonctions oxygénées introduites en surface sous gaz peut être modulée par la durée du traitement à une température donnée. Un traitement sous oxygène (5 % O₂ dans N₂) d'un carbone activé conduit à une augmentation du taux de fonctions oxygénées (mesures par analyse élémentaire) de 6,56 à 12,82 % (en masse). Ils ont aussi constaté que la quantité d'oxygène pouvait varier avec le type de gaz utilisé. Par exemple, une oxydation sous N₂O (50 % dans N₂) fournit des taux plus faibles (8,9 %) qu'une oxydation sous oxygène.

De plus, un traitement sous gaz est plus efficace pour oxyder le carbone dans sa porosité comparée à un traitement en milieu liquide qui a tendance à se limiter à l'entrée de la porosité. Mais dans des conditions trop drastiques, le volume microporeux va fortement diminuer puis il en sera de même pour le volume mésoporeux³⁶. Les effets sur la porosité des carbones ont été abordés dans la partie précédente (développement de la porosité).

d) Les traitements en milieu oxydant suivi d'un traitement thermique

Les traitements oxydants cités précédemment sont faciles à mettre en œuvre et permettent d'atteindre des taux de fonctionnalisation élevés. À défaut, il est difficile de contrôler le type et la proportion de fonctions insérées en surface. L'utilisation d'un traitement thermique sous atmosphère inerte après oxydation permet: d'éliminer sélectivement les fonctions de surface non désirées et/ou d'augmenter la proportion de celles qui sont thermiquement stables, de faire varier l'hydrophobicité de la surface et d'augmenter la basicité du carbone^{38,44}. Les fonctions oxygénées en surface vont se décomposer sous forme de CO, et CO₂ lors du traitement thermique.

Figueiredo *et coll.*³⁶ ainsi que Menendez *et coll.*⁶¹ proposent l'évolution suivante de la

surface d'un carbone activé lors de son traitement thermique entre 773 et 1223 K sous atmosphère inerte :

i) Aux alentours de 600°C, les groupements carboxyliques et anhydrides sont décomposés sous forme de CO₂ et de CO₂ + CO respectivement ^{36,61-63}.

ii) Entre 700 – 800°C, les fonctions lactones et phénols sont entièrement décomposées formant des sites actifs sur les bords des plans graphitiques. Si le carbone est refroidi sous atmosphère inerte et est réexposé à l'air, ces sites actifs vont réagir avec l'oxygène et former des fonctions basiques en surface comme les chromenes et les pyrones ^{36,61-63}.

iii) Au-dessus de 1000°C, les fonctions les plus stables restantes (carbonyles, éthers, chromenes et pyrones) se décomposent ⁴⁴.

Pour éviter la réinsertion de groupements basiques lorsque l'échantillon est remis sous air, il est préférable de finir le traitement thermique sous hydrogène afin de former des liaisons C-H stables avec les sites actifs en surface ^{36, 44, 61-63}.

Une oxydation suivie d'un traitement thermique donne donc accès à un ensemble de matériaux carbonés avec des propriétés texturales assez similaires, mais avec une chimie de surface différente. Ceci peut être très utile pour comparer différents types de fonctions, ou encore la balance hydrophile/hydrophobe d'un carbone pour une application donnée ⁶¹⁻⁶³.

e) Oxydation par traitement plasma

L'oxydation des carbones poreux par plasma sous oxygène ou sous air est une méthode qui limite les pertes de porosité contrairement aux oxydations classiques ^{64,65}. À l'origine utilisée dans la synthèse de polymère, c'est une méthode douce de plus en plus employée pour fonctionnaliser les carbones. Au cours du traitement plasma, des radicaux libres vont se former et vont réagir avec les atomes de carbones en périphérie des couches graphitiques ⁶⁶. Garcia *et coll.* ont montré d'importantes modifications de la surface externe de carbones activés avec une surface interne peu modifiée ⁶⁵. Les espèces formées par plasma (radicaux oxygénés) ne pénètrent pas à l'intérieur de la porosité des carbones du fait de leur grande réactivité. Ils ont montré par exemple qu'un traitement plasma sous oxygène permettait de fonctionnaliser uniquement la surface externe d'un carbone activé alors qu'un traitement sous APS ou H₂O₂ en solution fonctionnalise à la fois la surface externe et interne. Quant à Mahata *et coll.* ⁶⁷, ils ont exposé une série de carbone de type xérogels sous un plasma d'oxygène à une puissance de 70 W pendant 10 min et observé ainsi l'augmentation du nombre de fonctions carboxyliques sur la surface externe du matériau.

Le tableau suivant résume les effets des traitements oxydants que nous venons de voir (Tableau 1) : les oxydations en phase gazeuse augmentent le taux de fonction hydroxyle et carbonyle en surface alors que les oxydations en milieu liquide favorisent la formation des fonctions de type carboxylique ^{36, 51, 56, 57, 68}. Les matériaux carbonés poreux oxydés sont couramment utilisés pour des applications de dépollution de l'air et de l'eau grâce à leur grande efficacité pour adsorber par exemple des molécules basiques ou des ions métalliques. Les fonctions oxygénées vont permettre de diminuer l'hydrophobicité de la surface et vont fortement interagir avec la molécule visée (interactions faibles, complexation...).

Tableau 1 : Résumé des effets de différents oxydants sur la porosité et la surface des carbones poreux.

Type d'oxydation	Nature de l'oxydant	Fonctions majoritaires en surface	Effets sur la porosité	Remarques principales	Ref
En milieu liquide	HNO ₃	-C-COOH (APS > HNO ₃)	Diminution importante de la surface spécifique et du volume microporeux (dépendant de la nature du carbone poreux)	Fonctionnalisation à l'entrée des micropores	51,56
	APS : H ₂ SO ₄				
	H ₂ O ₂	-C-OH	Dépend fortement de la nature du carbone : par exemple pas d'effet sur FDU-15, mais effondrement de la porosité sur CMK-3	Taux de fonctions oxygénées en surface : HNO ₃ > H ₂ SO ₄ > H ₂ O ₂ APS : moins toxique	,57
Gaz	Air, O ₂ (100 % ou dilué dans un gaz inerte)	-C-OH -C=O	Augmentation de la surface spécifique, des volumes poreux (total et microporeux), Puis forte diminution si conditions drastiques	Fonctionnalisation dans la porosité (non limitée à la surface externe) Taux de fonctions oxygénées en surface plus important que par voie liquide Oxydation et taux de cendre important	36,68
Plasma	Air, O ₂	Fonction de la puissance	Limite la perte de la porosité	Fonctionnalisation de la surface externe	64,65 ,67

2.1.2 Insertion de fonctions azotées

Comparé à l'oxygène, l'azote est plus difficile à insérer à la surface des matériaux carbonés. Les fonctions azotées sont introduites généralement lors de la synthèse de la matrice carbonée grâce à l'utilisation de précurseurs riches en azote (polymères contenant de l'azote, biomasse...). Quant à la voie post-synthèse, elle consiste à faire réagir la matrice carbonée avec un réactif riche en azote (ammoniaque, urée, mélamine...) à des températures plus ou moins élevées⁴⁴. Les propriétés chimiques de ces carbones vont être grandement affectées par la nature et le taux des fonctions azotées insérées en surface. Pour résumer, les traitements à basse température avec une source d'azote vont permettre la formation de lactames, imides et amines⁶⁹. À plus haute température, les propriétés basiques du carbone seront exaltées avec l'insertion d'atome d'azote par substitution d'atome de carbone dans le squelette carboné (azote quaternaire, N-6, N-5, ...), et la formation de fonctions pyridines et pyrroles. La Figure 4 rassemble l'ensemble des fonctions azotées retrouvées à la surface des carbones^{44,69-71}. Au cours de la dernière décennie, de nombreux efforts ont été menés pour enrichir les matériaux carbonés en azote par dopage pour des applications d'adsorption, de catalyse, pour le stockage électrochimique de l'énergie et pour la dispersion d'une phase métallique sur support carboné. Pour plus de détails sur ce sujet, d'excellentes revues ont été publiées dont celle de M. Li *et coll.*⁷².

2.1.3 Insertion d'autres hétéroatomes

D'autres hétéroatomes peuvent être introduits à la surface des carbones comme le soufre, le phosphore le bore, et les halogènes.

a) Le soufre

Les taux de soufre insérés en surface sont généralement faibles, moins de 5 % en teneur massique⁴⁴. On le retrouve lié de manière covalente sur les bords des couches graphitiques sous forme d'oxydes (sulfate, sulfone, ou silfoxide), de sulfides, de thiols et de thiophènes (Figure 4). Les fonctions contenant du soufre sont généralement introduites en milieu gazeux à l'aide de H₂S, ou de SO₂ à différentes températures^{73,74}. On retrouve ce type de fonctionnalisation par exemple pour des applications d'adsorption d'ions métalliques comme le mercure et le cadmium ou pour diminuer l'adsorption d'eau dans la porosité des charbons⁴⁴.

b) Le phosphore

Le phosphore peut être introduit sur les bords des couches de graphène sous forme de phosphates, phosphonates et polyphosphonates et est principalement utilisé pour concevoir des carbones résistants aux oxydations ou comme retardateur de flammes (Figure 4)⁴⁴.

c) Le bore

Par sa petite taille, le bore peut facilement remplacer des atomes de carbone sous forme d'oxyde de bore, ou d'atome dans le réseau de carbone (Figure 4). L'insertion de bore permet d'accélérer la graphitisation du carbone, d'augmenter très fortement la résistance aux agents oxydants...⁴⁴.

d) Les halogènes

La formation de liaison carbone – halogène dépend de la réactivité de l'halogène et de la stabilité de la fonction formée (fluor > chlore > brome > iode) (Figure 4). Par exemple, les liaisons C-Cl et C-Br se forment à haute température entre 400 et 500 °C sur les sites insaturés formés lors de la décomposition des fonctions oxygénées des bords des plans graphitiques. L'insertion de ces halogènes est souvent utilisée comme point de greffage dans des stratégies de greffage multi-étapes pour insérer des fonctions amines, alcools ou thiols^{7,44}. La fluoration est souvent utilisée pour rendre la surface des carbones plus hydrophobe. Le fluor peut-être introduit directement sous un flux de F₂ dilué dans un gaz vecteur. Le taux de fluor inséré en surface est contrôlé par la durée du traitement et la température (de l'ambiante à 250°C)⁷⁵. Le fluor va réagir avec les atomes d'hydrogène des liaisons C-H et les carbones insaturés en surface.

2.3 Imprégnation

Henning et Schafer définissent l'imprégnation (ou immobilisation) comme la dispersion d'un composé chimique dans la porosité du matériau carboné⁵⁹. La molécule active (molécules organiques, polymères, surfactants, biomolécules...) choisie pour une application visée est adsorbée à la surface du carbone par des phénomènes de physisorption impliquant des interactions faibles de type liaison hydrogène, interactions électrostatiques et de Van der Waals⁷⁶. Une étape d'oxydation de la surface du carbone peut-être nécessaire pour augmenter les interactions avec la molécule immobilisée. Les avantages des imprégnations résident dans

la simplicité de la méthode et la limitation d'étapes de fonctionnalisation pouvant être longues et fastidieuses. Lopez Garzon et Gutierrez ⁷⁷ ont développé un système innovant pour introduire une amine tertiaire (base de Lewis) à la surface de carbone activé pour l'adsorption d'ions métalliques lors de traitement des eaux usées. L'immobilisation en surface s'est fait via des interactions faibles de type $\pi - \pi$ stacking entre la surface graphitique et un récepteur moléculaire constitué d'un groupement aromatique (pyrimidine) et d'un « spacer » aliphatique lié à l'amine tertiaire. La base de Lewis joue le rôle de site actif pour la complexation de l'ion métallique. Ils affirment en raison de la force des interactions mises en jeu que l'adsorption du groupement pyrimidine se fait de manière irréversible sur la surface graphitique du CA. Aucune désorption du dérivé pyrimidine n'a été observée après plusieurs cycles d'adsorption.

2.4 Greffage des carbones poreux

Les techniques de fonctionnalisation que nous avons pu voir jusqu'à présent ont deux inconvénients majeurs : l'immobilisation de la molécule sélectionnée est bien souvent réversible et il est difficile de n'avoir qu'un seul type de groupement à la surface des carbones poreux. Stein *et coll.* ⁷ ont publié en 2009 une des premières revues qui offrent un aperçu des stratégies de greffage permettant d'insérer finement un très grand nombre de molécules actives à la surface des carbones poreux. On distingue deux méthodologies ; i) les greffages multi-étapes dont la première étape est le plus souvent une oxydation de la surface, ii) les greffages directs sans pré-oxydation du carbone (diazotation, Diels-Alder,...). L'ensemble des techniques abordées dans ce chapitre ont été résumé dans la Figure 5.

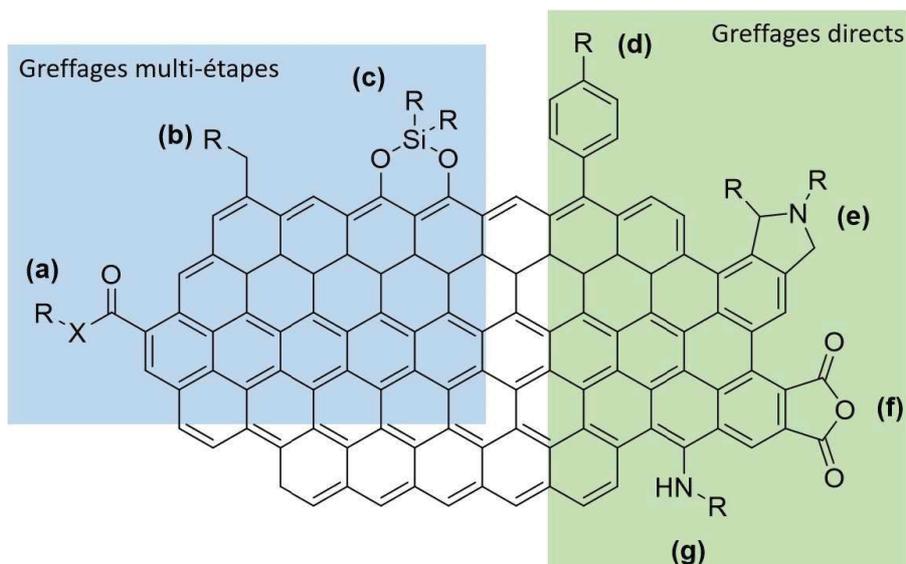


Figure 5 : Greffage multi-étapes : (a) estérification ($X=O$) et amidation ($X=N$) après oxydation de la surface, (b) oxydation suivie d'une réduction puis du greffage d'un groupement R, (c) oxydation puis greffage des groupements R à l'aide de la chimie des silanes. Greffage direct : (d) par diazotation, (e) et (f) par cycloaddition et (g) par réaction de Michael.

2.4.1 Les greffages multi-étapes

Un greffage multi-étapes consiste à introduire en nombre important des groupements dédiés au greffage d'une autre molécule (le plus souvent des groupements carboxyliques) puis à greffer cette molécule d'intérêt. Le taux et la dispersion de la molécule sont étroitement liés à ceux du premier groupement inséré en surface et à sa diffusion à travers la porosité du carbone ⁷⁸.

a) Insertion d'alcool et d'amine sur des carbones oxydés

Une fois que des acides carboxyliques et anhydrides ont été introduits sur des carbones par oxydation, ils peuvent être activés avec du chlorure de thionyle. Ils forment alors des groupements chlorure d'acyle en surface ⁷⁹ (Figure 5.a). Ces chlorures d'acyle permettent le greffage d'alcool ou d'amine en formant des liaisons esters ou amides à la surface du carbone poreux. Ce type de greffage est un des plus courants et est utilisé sur tous types de carbones poreux (carbones activés, carbones mésoporeux organisés ou non, monolithes...) ^{7,38,76,80}. Des carbones mésoporeux organisés (CMK-3) ont été fonctionnalisés par cette méthode avec des amines aliphatiques, cycliques et aromatiques sans détruire l'organisation du carbone. Ils ont été par la suite testés comme catalyseur pour des réactions d'additions (Aza-Michael) avec de

bonnes activités malgré une importante diminution des propriétés texturales caractérisées par adsorption d'azote à 77 K ⁸¹.

b) Utilisation d'un agent réducteur

Les carbones oxydés peuvent être traités avec des agents fortement réducteurs tels que le tétrahydroaluminat de lithium (LiAlH₄) ⁸², le borane (BH₃)... Par exemple, D. Yu *et coll.* ⁸³ ont utilisé le borane pour réduire des acides carboxyliques en groupement hydroxyle à la surface d'un carbone mésoporeux organisé (appelé 3DOM) traité préalablement à l'acide nitrique. Grâce à ce traitement, de nombreuses fonctions peuvent être greffées comme des thiols (Figure 5.b). Après greffage, le carbone fut testé pour l'adsorption de métaux lourds, avec une adsorption pour les ions Pb²⁺ de 0,2 mmol/g de carbone au lieu de 0,006 mmol/g de carbone avant fonctionnalisation.

c) Utilisation de la chimie des silanes

Les silanes peuvent être greffés sur les groupements hydroxyles à la surface des carbones (Figure 5.c). De cette manière Cosnier *et coll.* ⁸⁴ ont greffé un dérivé vinylique (le vinyltriméthoxysilane VTMO) dans le toluène à haute température dans un carbone activé. Il se forme en surface une couche de polysiloxane qui augmente l'hydrophobicité du carbone.

2.4.2 Les greffages directs.

a) Les réactions de diazotation.

Depuis les années 90, la chimie des diazoniums est utilisée avec succès pour fonctionnaliser la surface de nombreux types de carbone par exemple les carbones poreux (carbones mésoporeux organisés ou non, AC sous forme de poudre ou de fibre..), les nanotubes, le graphène...⁷ Il existe principalement deux méthodes pour fonctionnaliser la surface des carbones par diazotation. Dans la première, un sel de diazonium est synthétisé puis le groupement diazo est éliminé au niveau d'une électrode de carbone dans une solution électrolytique ⁸⁵ (Figure 5.d). La seconde méthode met en jeu un dérivé d'aniline. Dans un solvant polaire (eau, diméthylformamide) ou un mélange de solvant polaire (le plus souvent acétonitrile dans l'eau), l'aniline est mise en contact d'un nitrite organique. Il se forme *in situ* un diazonium intermédiaire qui va réagir avec la surface carbonée ⁸⁶. Récemment, les équipes de C. Freire et J.L. Figueiredo ⁸⁷ ont montré que ce type de réaction pouvait avoir lieu sans

nitrite organique à condition d'utiliser un dérivé d'aniline présentant un groupement fortement électroattracteur en position « para » du groupement $-NH_2$. Diverses réactions secondaires peuvent avoir lieu en surface en fonction de la nature du carbone ; les propriétés texturales peuvent chuter drastiquement ^{88,89}. Nous aborderons plus en détail l'ensemble de ces phénomènes dans le chapitre portant sur le greffage d'oximes à la surface de fibres de carbone activé.

b) Les réactions de cycloaddition

Les greffages basés sur la réaction de Prato sont des cycloadditions 1,3-dipolaire avec l'ylure d'azométhane. Ils sont surtout utilisés pour fonctionnaliser les fullerènes et les nanotubes, mais il existe quelques exemples sur les carbones poreux (Figure 5.e,f). Wang *et coll.* ⁹⁰ ont greffé sur un OMC un ylure d'azométhane via la réaction de cycloaddition 1-3-dipolaire. Cet ylure fut obtenu par condensation d'un acide aminé et d'un aldéhyde permettant le greffage d'un groupement pyrrolidines sur les doubles liaisons $-C=C-$ en surface de l'OMC. En fonction des groupements R_1 et R_2 (Figure 5.e), ils ont obtenu des taux de fonctionnalisation entre 0,22 – 0,72 mmol/g. De plus, la structure mésoporeuse du carbone est préservée grâce à l'utilisation de conditions douces. Le taux de greffage dépend fortement de la porosité (qui favorise plus ou moins la diffusion des réactifs), du taux de sites réactifs en bordure des feuillets graphitiques et du degré de graphitisation. Il existe d'autres exemples de cycloaddition ayant permis de greffer des carbones poreux, comme la réaction de Diels-Alder (cycloaddition 4 + 2) utilisé par Severini *et coll.* ⁹¹ pour greffer de l'anhydride maléique et le tetracyanoethylene sur des fibres de carbone. Ou bien encore, l'équipe d'Airoldi ⁹² qui a inséré dans des conditions douces à la surface d'un OMC l'anhydride maléique (Figure 5.f) dont l'hydrolyse a permis de former des fonctions carboxylique C-COOH.

c) Réaction de Michael.

Buttry *et coll.* ⁹³ ont étudié le greffage d'amines sur des fibres de carbone sous reflux dans une solution pure ou concentrée d'amine (aliphatique ou aromatique) dans le THF pendant 15 h. Ils ont mis en évidence par différentes techniques de caractérisation (FTIR, XPS, électrochimie...) le greffage d'amines primaires, secondaires et même tertiaires tout en excluant la formation de liaisons amide avec les fonctions $-C-COOH$. Ils ont proposé une fonctionnalisation de type addition de Michael par attaque nucléophile de l'amine sur les sites $-C=C-$ à la surface du carbone à proximité des fonctions oxygénées leur conférant un

caractère électrophile (Figure 5.g).

d) Polymérisation à la surface des carbones.

Les polymérisations conduisent à insérer en surface des groupements fonctionnels tels que les carboxylates, amines, hydroxyles, nitriles, oximes ⁹⁴⁻⁹⁷. L'inconvénient majeur des polymérisations c'est qu'elles ont lieu sur la surface externe du carbone et diminuent donc fortement les propriétés texturales du matériau (obstruction de la porosité). Certaines méthodes permettent de limiter cette perte de porosité ; elles sont le plus souvent basées sur des polymérisations *in situ*. C'est le cas de la polymérisation *in situ* du poly(N-isopropyl acrylamide) (PNIPAM) dans un OMC oxydé à l'acide sulfurique (CMK-3) décrit par Zhu *et coll.* ⁹⁶. Le taux de fonctionnalisation fut déterminé par ATG et est de 37,2 % en masse. Les propriétés texturales ont été caractérisées par adsorption d'azote à 77 K. La surface BET et le volume poreux chutent d'environ 60 % après polymérisation du PNIPAM. En effet, la surface passe de 395 m².g⁻¹ à 146 m².g⁻¹ et le volume poreux de 0,27 cm³.g⁻¹ à 0,11 cm³.g⁻¹ avant et après polymérisation. Song *et coll.* ⁹⁷ ont utilisé la capacité de la dopamine à s'auto-assembler dans des conditions faiblement alcalines pour former un polymère (polydopamine) sur la surface de carbone mésoporeux (CMK-3). Les fonctions de surfaces (catéchols, imines) ainsi formées ont servi de plateforme pour des réactions secondaires afin de greffer différents groupements en surface (thiols, acides carboxyliques...). Le dépôt de polydopamine en surface est homogène sans modifier drastiquement les propriétés texturales du carbone. Ils ont obtenu à titre d'exemple de bons taux de greffage de fonction -NH₂ et -OH (entre 4,7 et 9,3 μmol/m²).

e) Réaction sous micro-ondes.

Des réactions assistées sous micro-ondes ont été développées pour greffer des alcools, des amines et des thiols sur les doubles liaisons de carbone poreux. Un chauffage sous micro-onde, en comparaison des techniques plus conventionnelles, offre de nombreux avantages : i) absence de solvant, ii) réaction rapide, iii) et facile à contrôler...⁹⁸. Les taux de fonctionnalisation sont élevés et les propriétés texturales peuvent être conservées ⁹⁹. Il existe de très nombreux exemples dans la littérature où la chimie de surface de carbones poreux est modifiée par des réactions sous micro-onde^{98,99}.

2.5 Résumé

Le tableau suivant résume les différentes fonctionnalisations que nous venons d'aborder (Tableau 2). Fonctionnaliser un carbone poreux permet d'améliorer ces caractéristiques physico-chimiques pour une application visée : équilibre acido-basique, hydrophobicité, affinité ou réactivité pour une molécule donnée. Toutefois, les effets sur les propriétés texturales du carbone peuvent être importants.

Tableau 2 : Résumé des différents types de fonctionnalisations.

Fonctionnalisation	Méthode	Avantages	Inconvénients
Insertion d'hétéroatomes (-O, -N, -S, -P,...)	Oxydation, dopage ...	Facile à mettre en œuvre Bien décrit dans la littérature (effets sur la porosité, optimisation des conditions expérimentales, caractérisation et quantification)	Limitée en termes de fonctions introduites Difficile à contrôler
Imprégnation (molécule organique, polymère, biomolécules)	Imprégnation de la porosité	Facile à mettre en œuvre Stabilité de l'ordre de grandeur des liaisons covalentes si la somme des interactions faibles est importante Facile à caractériser	Peut nécessiter une étape préliminaire d'oxydation du carbone Ne conviens pas toujours aux applications où le matériau est régénéré par désorption
Greffage multi-étapes	1) Oxydation de la surface 2) Insertion de la molécule d'intérêt	Formation d'une liaison stable et robuste avec la surface De nombreuses techniques possibles (estérification, réduction...)	Stratégies longues à mettre en place Complexité à analyser la surface du carbone (réaction secondaire, détermination du taux de greffage...) Diminution de la porosité du carbone
Greffage direct	Diazotation, cycloaddition...	Introduction de nombreuses molécules en surface Méthodes innovantes	

3. Formation de nanoparticules métalliques sur des carbones poreux fonctionnalisés

Cette dernière partie de l'état de l'art est consacrée à la synthèse de nanoparticules métalliques sur des carbones poreux fonctionnalisés. Ici, les fonctionnalisations de surface sont utilisées comme une aide au dépôt de nanoparticules métalliques (NPM).

Les carbones poreux sont de bons supports pour les nanoparticules métalliques dans des applications de type catalyse en raison de leur grande disponibilité, des différentes formes macroscopiques qu'ils peuvent prendre (granules, extrudés, fibres...), d'une bonne résistance en conditions drastiques (pression, température, milieu acide ou basique) et des surfaces spécifiques élevées qu'ils présentent avec une bonne diffusion des fluides jusqu'aux sites actifs¹⁰⁰⁻¹⁰². Il existe de nombreuses voies de synthèse de nanoparticules métalliques sur carbones poreux, comme les méthodes par voie directe¹⁰³⁻¹⁰⁵ et les méthodes post-synthèse physique (sonochimie, micro-onde et plasma) ou chimique (coprécipitation, déposition-précipitation, imprégnation de suspension colloïdale ou de sel métallique)...^{106,107}. Seules les méthodes post-synthèses par imprégnation de sel métallique seront brièvement décrites en détaillant surtout l'influence de la chimie de surface des carbones poreux sur ces procédés. À titre de comparaison, quelques exemples de formation de NPM sur des silices poreuses fonctionnalisées seront abordés.

3.1. Synthèse par imprégnation de précurseur métallique

3.1.1 Dépôt chimique par imprégnation de sel métallique

Le dépôt chimique de NPM sur un matériau poreux par imprégnation de sel métallique se déroule en deux phases principales¹⁰⁰ : i) une adsorption à la surface du support du précurseur métallique dissout en milieu aqueux, puis ii) une réduction assurée par un agent chimique (généralement le borohydrure de sodium, NaBH_4) ou sous un flux de dihydrogène pur ou dilué dans un gaz vecteur ou *in situ* (partie développée dans la section suivante). C'est une méthode simple à mettre en œuvre qui permet de contrôler la taille des particules c'est-à-dire d'obtenir des distributions en taille étroites avec des taux de dispersion élevés¹⁰⁰.

3.1.2 Effet de l'agent réducteur

Il est à noter que le type de réduction du sel métallique en métal peut aussi jouer un rôle important sur la morphologie des NPM, leur taille et leur dispersion dans la porosité du carbone. La réduction se fait souvent à température ambiante en solution en présence d'un réducteur chimique ou par calcination thermique avec un gaz réducteur (ex : hydrogène). L'équipe de E. Pastor ¹⁰⁸ a étudié l'influence de différents réducteurs chimiques lors de la nucléation de Pt sur des carbones poreux oxydés (de type CA et CMK-3). Ils ont obtenu des nanoparticules de Pt uniformes en taille et bien dispersées avec cependant une taille plus importante avec l'emploi du tétraborohydrure de sodium NaBH₄ (4,2 - 7,2 nm) qu'avec l'acide formique (3,7 - 5,3 nm).

En 2002, le groupe de Shi's ^{109,110} a développé une technique de réduction *in situ* où les groupements insérés en surface servent non seulement de site d'adsorption d'ions métalliques, mais aussi de réducteur pour former les espèces métalliques. C'est une méthode plus douce et plus verte comparée aux réactions sous hydrogène ou par ajout d'un réducteur chimique. En outre, ces groupements peuvent servir de point d'ancrage entre la NPM formée et le support, ce qui confère au système une grande stabilité thermique et empêche les NPM de diffuser à l'extérieure de la porosité. Ils ont reporté la formation de nanoparticule de Pt par réduction *in situ* dans la porosité d'une silice greffée contenant des groupements silanes (Si-H) à partir d'un sel de Pt. Par XPS, ils ont observé l'absence du pic caractéristique de l'énergie de liaison de l'ion Pt^{+IV} et la présence de ceux du métal Pt⁰ prouvant l'effet réducteur des groupements Si-H greffés dans la porosité de la silice.

3.2. Influence de la chimie de surface des carbones poreux

La texture poreuse et la chimie de surface du matériau vont influencer la dispersion, le taux et la taille des NPM formées lors de l'imprégnation. Une surface spécifique élevée fournit une grande zone de contacts entre le support et le précurseur. Tandis que le contrôle de la taille de la porosité permet de limiter celles des NPM lors de leur formation ^{100,111}. Nous ne développerons pas ici l'influence de la texture des carbones lors de la formation de NPM, mais nous nous concentrerons sur l'influence de la chimie de surface.

Sans contrôle de la chimie de surface, les interactions avec les ions métalliques sont généralement faibles et elles favorisent un dépôt sur la surface externe constituée

d'agglomérats et des larges particules ¹¹²⁻¹¹⁴. Des groupements donneurs d'électrons (-O, -N, -S, -P) vont faciliter la dispersion des ions métalliques en jouant le rôle de site d'adsorption primaire par divers mécanismes (interactions électrostatiques, réaction de coordination, échange d'ion). Ces groupements jouent également le rôle de sites de nucléation sur lesquels les NPM peuvent croître lors de la réduction ^{100,115-117}. L'avantage de ce procédé est qu'il permet :

- la diminution des phénomènes de relargage en solution des ions métalliques,
- la diminution de taille des particules (contrôle des sites de nucléation),
- une bonne dispersion des NPM,
- un taux de NPM dans la surface interne élevé,
- une résistance aux phénomènes de frittage (si les interactions NPM — fonctions de surface sont fortes).

3.3 Influence des fonctions oxygénées de surface du carbone sur la formation des nanoparticules métalliques

Les groupements oxygénés à la surface des carbones poreux favorisent la dispersion et diminuent la taille et les agglomérations de nanoparticules métalliques formées par imprégnation et réduction de précurseurs métalliques. De nombreux exemples ont été décrits dans la littérature pour les métaux nobles (Au, Ag, Pt, Pd, Ru,...) et ont été résumés dans le Tableau 3.

Saikia *et coll.* ¹¹⁸ ont mis en évidence l'importance de la présence de groupements carboxyliques dans la porosité d'une silice SBA-15 afin d'obtenir de petites NPs d'Ag de 3 nm. En l'absence de fonctionnalisation, les nanoparticules se forment à l'extérieur de la porosité avec de grandes tailles allant jusqu'à 35 nm. Par la suite, ils ont incorporé un taux élevé de fonctions carboxyliques à la surface de leurs silices en utilisant une méthode de co-condensation de tetraethoxysilane (TEOS) et d'un sel de sodium carboxyethylsilanetriol (CES) en présence de Pluronic P123 dans des conditions acides. Avant le dépôt chimique des nanoparticules d'argent, la silice a subi un traitement basique ($C-COOH \rightarrow C-COO^-$) afin de faciliter l'adsorption primaire des ions Ag^+ . Ils ont constaté que les groupements carboxylates ont permis non seulement de diminuer la taille des particules, mais aussi de favoriser leur

dispersion et la réduction des ions Ag^+ . Les NP d'Ag ainsi formées et fortement ancrées sur la surface présentent de bonnes propriétés catalytiques pour la réduction du 4-nitrophénol.

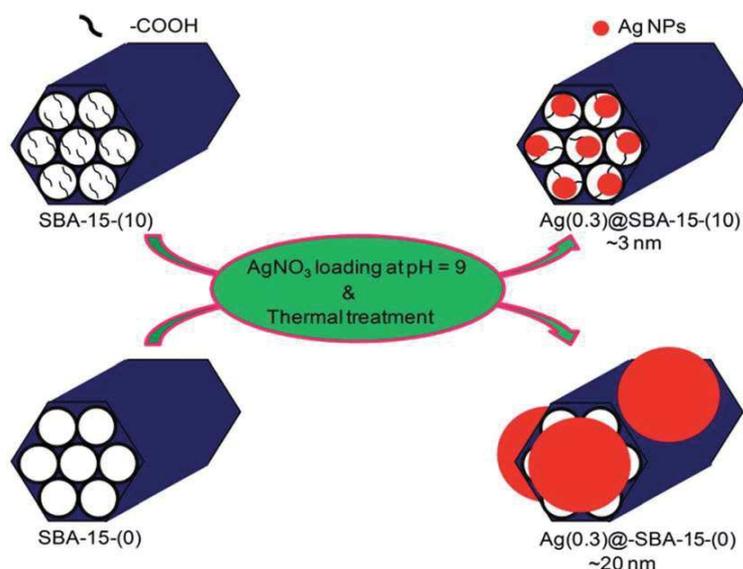
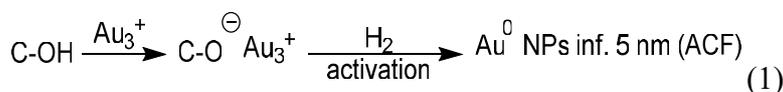


Figure 6 : Illustration schématique de la synthèse de Ag/SBA-15 (illustration de Saikia *et coll.*¹¹⁸).

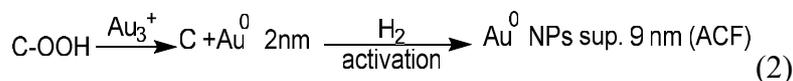
De nombreuses études réalisées sur différents carbones (CNTs, ACFs, AC, MC...) montrent une formation de NPM avec une distribution bimodale après une oxydation par voie chimique¹¹⁹⁻¹²¹. Ceci est dû à des réactivités différentes des groupements oxygénés insérés en surface. En effet, tous les groupements oxydés, mais surtout les groupements C-COOH et C-OH vont servir de site d'adsorption primaire pour les ions métalliques^{119,120} par des mécanismes d'échange d'ions. Les groupements phénoliques C-OH moins acides sont des groupements stables qui, après réduction, vont former des points d'ancrage pour les NPM. Les groupements carboxyliques C-COOH plus acides réagissent en solution avec les ions métalliques pour former de petits clusters. Pendant l'étape de réduction, ces clusters servent de sites de nucléation pour la croissance de NPM. Ce phénomène est favorisé par l'instabilité thermique des groupements carboxyliques si la réduction se fait par calcination sous hydrogène, et si l'espèce métallique présente une faible température de Tammann et est donc très mobile en surface.

Bulushev *et coll.*¹¹⁹ ont mis en évidence ce phénomène avec des nanoparticules d'or sur une fibre de carbone activée et oxydée à l'acide nitrique, utilisées pour l'oxydation sélective du CO à basse température. Ils ont traité cette fibre de carbone sous He à température élevée (973 K). Le but est d'éliminer les groupements les moins stables (carboxyliques et anhydrides) afin

de déterminer les effets des plus stables (phénoliques...) lors de la réduction du précurseur d'or. Des NPs d'Or avec une dispersion homogène centrée autour de 5 nm sont obtenues et présentent peu d'agglomération après réduction sous H₂ (1).



Par la suite, ils ont réitéré l'expérience sur la fibre seulement oxydée, afin de mettre en évidence cette fois-ci les effets des groupements les moins stables. De ce fait, les groupements carboxyliques sont plus abondants en surface et facilitent la réduction des ions Au₃⁺ en Au⁰. Ils observent par HRTEM de petits clusters d'environ 2 nm, qui vont servir de centres de nucléation lors de la réduction sous H₂ pour former de larges particules de taille supérieure à 9 nm (2).



Ils ont mis en évidence deux phénomènes responsables de ces agglomérations. Le premier, la diffusion des clusters métalliques formés lors de la réduction qui vont coalescer entre eux. Le second implique un mûrissement d'Ostwald entre les clusters formés par réduction avec les groupements C-COOH et les petits clusters formés lors de la réduction sous H₂.

Ji *et coll.*¹²¹ ont développé une synthèse innovante de fibres de carbone mésoporeux activé qui ont été préparées à partir de biomasse (fibre de coton) et utilisée comme support de NPs d'Ag pour la réduction de nitroarènes (Figure 7). Ils ont dans un premier temps carbonisé la fibre puis ils les ont oxydés sous air pour développer à la fois la mésoporosité et insérer les groupements oxygénés en surface. Ces groupements (C=O, C-OH, C-COOH) ont servi de site d'adsorption et de réduction *in situ* du précurseur Ag(NH₃)₂NO₃ pour former des particules Ag⁰ en surface. Ils ont mis en évidence par différentes techniques (IR, XPS et adsorption d'azote à 77K) un lien entre la température du traitement sous air, la porosité, le taux de fonctions oxygénées en surface et les caractéristiques des NPs d'Ag en termes de taille, taux et dispersion. Après un traitement à 370°C, les NP à la surface de la fibre de carbone mésoporeuse ont des tailles inférieures à 5 nm, et présentent une bonne dispersion avec peu d'agglomérats et un taux globalement élevé (13,6 % en masse). Ce catalyseur est très actif pour la réduction de nitroarènes avec de nombreuses NP actives avec une taille inférieure à 5 nm et une mésoporosité qui facilite le transport des réactifs et des produits autour des sites catalytiques.

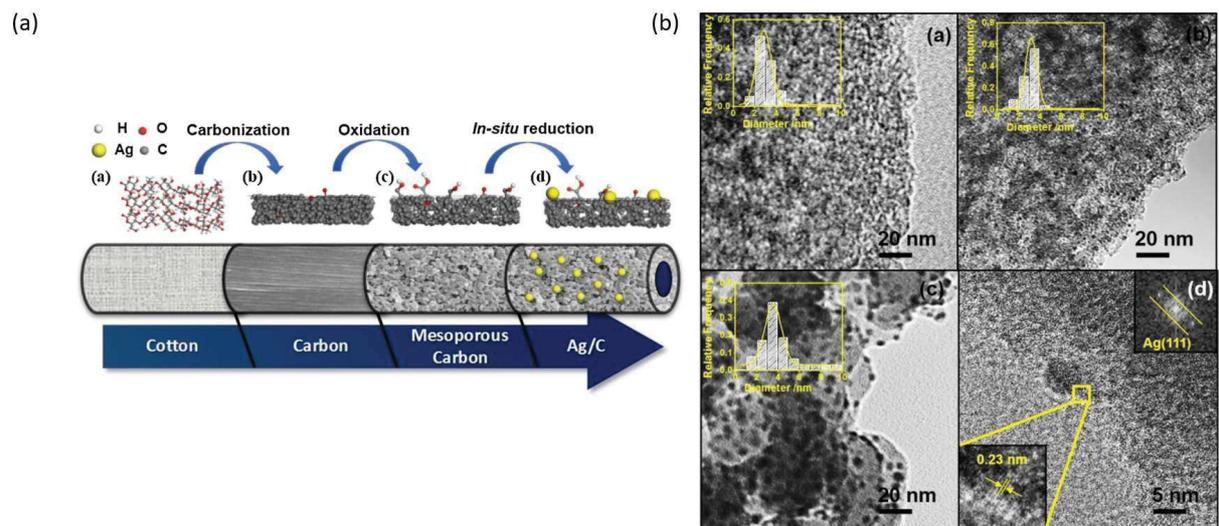


Figure 7 : Illustration schématique de la synthèse du composite « Ag/fibre de carbone mésoporeuse » (a) et images MET et distribution en taille pour différentes concentrations de NPs d'Ag(b) (illustration de Ji *et coll.*¹²¹).

Tableau 3 : Formation de nanoparticules métalliques sur des carbones poreux fonctionnalisés avec des groupements oxygénés.

Traitement de surface	NPM/ Support	Méthode (précurseur métallique, type de réduction...)	Taux de NPs (% massique) en surface et taille ^a	Effets des groupements de surface	Application	ref
HNO ₃ (75%, reflux)	Ag/ CNT	AgNO ₃ Réduction sous H ₂ (30 – 110°C)	10 % 8 – 10 nm	Réduction d'environ 55 % en taille Bonne dispersion (+ 5%) sans agglomération Site d'adsorption primaire pour M ⁿ⁺ (C-COOH, C-COH...)	Oxydation du CO à basse température	120
HNO ₃ (reflux 15%, 1h) puis calcination (He, 300 - 1000°C,)	Au/ FCA	[Au(en) ₂]Cl ₃ Réduction sous H ₂ (300-400°C, 30 min)	≤ 0,2 % 2 – 9 nm	C-COOH: centre de réduction et de nucléation pour les ions M ⁿ⁺ Distribution bimodale		
H ₂ SO ₄ (48 wt%, 95°C, 24h.), puis traitement basique	Ag/ SBA-15	AgNO ₃ Réduction sous H ₂ (300°C, 2h.)	≤ 0,3 % 3nm	Réduction de 85 % en taille Bonne dispersion, pas d'agrégation C-COO ⁻ : point d'ancrage, interaction forte avec Ag ⁺	Réduction du 4-nitrophénol	118
Air (250 - 370°C, 3h.)	Ag/CM	Ag(NH ₃) ₂ NO ₃ Réduction <i>in situ</i> à 40°C	2 -13 % < 5 nm	Uniforme et peu d'agrégation Groupement de surface (-C=O, -OH, -COOH) : point d'ancrage et de réduction de Ag(NH ₃) ₂ NO ₃ en Ag ⁰	Réduction de nitroarènes :	121
HNO ₃ (6M, 80°C, 12h.) puis calcination (400 – 1600°C)	Cu/CA	Cu(NO ₃) ₂ Réduction thermique (N ₂ , 600°C, 4h)	4,5 % 8,5 – 11,6 nm	Réduction de 60 – 70 % en taille après oxydation Calcination sélective permet d'éliminer les groupements oxygénés de surfaces peu stables	Carbonylation oxydatitive du Methanol : l'oxydation favorise l'adsorption du MeOH autour des NPs de Cu.	124
HNO ₃ (t.a. – reflux, 0.5 – 2 h., différentes concentrations).	Pt/CM K-3 Pt/CA	H ₂ PtCl ₆ Réduction chimique : acide formique (FA) ou NaBH ₄ (BM)	20 . % 3,7 – 7,2 nm	Taille plus grande avec BM (+ 13 à 36 %) Bonne dispersion Influence du réducteur chimique utilisé	Oxydation du CO élevée sur Pt/C le plus oxydé (effet de synergie des groupements hydroquinone et quinone)	108

HNO ₃ (reflux, 5h., 30%), calcination (450°C, 3h)	Ru/CA	RuCl ₃ ·xH ₂ O Réduction sous H ₂ (H ₂ /Ar, 450°C, 4h)	4 % 2,7 nm	Réduction en taille de 40% après oxydation, mais seulement de 20 % si suivie par la calcination à 450°C Bonne dispersion C-COOH : site d'adsorption pour les ions Ru H ₂ -TPR : T. de réduction en Ru ⁰ augmente après oxydation dû à la forte interaction avec les C-COOH	Pas d'effet sur la gazéification catalytique de l'isopropanol	125
HNO ₃ (reflux, 2,5h, à différentes concentrations)	Ni/CA	Ni(NO ₃) ₂ Imprégnation assistée par ultrasons Réduction thermique (500°C, 3h.)	7,78 % 9 nm	Augmentation de 12 % en taille Améliore la dispersion Forte interaction C-O---Ni NPs	Carbonylation du méthanol : diminution de l'activité catalytique initiale, mais permet une résistance aux frittages	126
HNO ₃ ou H ₂ O ₂	Pd/CA (Norit)	[Pd(OAc) ₂ (Et ₂ NH) ₂] Réduction thermique (N ₂ , 200°C, 4h.)	5 . % 2 - 3 nm 20 - 40 nm	Distribution bimodale Augmentation jusqu'à 200 % (cas du C. oxydé sous HNO ₃ puis calciné à 500°C) Ancrage des complexes métalliques par échange de ligand avec les fonctions de surface puis calcination pour former les NPM	Hydrogénation de nitropropane (effet synergétique des groupements acides en surface)	122
HNO ₃ ou HNO ₃ /H ₂ O ₂ (1 - 10 % en masse, reflux, 6h.)	Pd/CA	[PdCl ₄] ²⁻ , [Pd(NH ₃) ₄] ²⁺ Réduction sous H ₂ (2 - 3h., 100 - 300°C)	5 % [PdCl ₄] ²⁻ : 3 - 6,5 nm [Pd(NH ₃) ₄] ²⁺ : 1 - 1,2 nm	Taille 65 - 80 % plus petite pour le précurseur cationique Adsorption sélective d'un précurseur cationique sur les fonctions O. chargées négativement.	Formation de H ₂ O ₂	123

a : mesuré à partir d'images MET, Mⁿ⁺ : ions métalliques, FCA : fibre de carbone activée, CA : carbone activé, CM : carbone mésoporeux, acide formique :FA, NaBH₄ :BM.

3.3 Influence des fonctions greffées en surface du carbone sur la formation de nanoparticules métalliques

L'hétérogénéité des groupements oxygénés formés par oxydation à la surface de carbone poreux conduit à une hétérogénéité de taille, de dispersion et une faible stabilité thermique lors de la formation de NPM par imprégnation de sel métallique puis réduction. Pour ces raisons, les techniques de greffage permettent d'incorporer sélectivement une fonction qui va stabiliser le précurseur métallique, servir de réducteur *in situ* dans un grand nombre de cas et de point d'ancrage pour les NPM formées. Les groupements azotés comme les amines sont de très bons candidats, tout comme les thiols et les phosphines^{78,127,128}. De nombreux exemples qui montrent les effets des groupements greffés ont été résumés dans le Tableau 4.

Le greffage d'amines sur des carbones poreux^{129,130}, mais surtout sur des silices mésoporeuses¹³¹⁻¹³⁵ a été très développé pour immobiliser des NPM (Ag, Cu, Au, Pd, Pt, Ru,...). L'équipe de Mou¹³⁵ a greffé l'aminosilane APTS dans des silices mésoporeuses et a observé une amélioration de l'adsorption du précurseur d'or AuCl_4^- dans la porosité. Après réduction sous hydrogène même à des températures élevées (600°C), les catalyseurs présentent une activité élevée pour l'oxydation du CO à basse température. L'équipe de Kuei-jung Chao¹³² quant à elle a développé des silices mésoporeuses fonctionnalisées avec une amine tertiaire (-PTA⁺Cl⁻) en surface afin d'introduire différentes phases métalliques (Au, Pt, PtAu). Après réduction sous hydrogène, ils obtiennent des NPM de taille comprise entre 1,2 et 5 nm dispersés de manière homogène dans la porosité des silices. Ceci est dû aux interactions fortes entre les précurseurs métalliques anioniques et les groupements de surface chargés positivement, ce qui limite leur diffusion^{131,132,136}. Zhu et coll.¹²⁹ ont utilisé une stratégie innovante et facile à mettre en œuvre pour former des NPs de Pd sur un carbone poreux fonctionnalisé (Figure 8). Il s'agit d'une réaction hydrothermale en présence d'ammoniaque (NH_4OH) pour incorporer une amine primaire avec des teneurs massiques allant jusqu'à 4,6 % en surface. Ces amines primaires ont par la suite servi de point d'ancrage pour des NPs après réduction chimique en présence de NaBH_4 . Le matériau obtenu présente une bonne dispersion des NPs avec un peu d'agrégation et une taille moyenne de particules de 2,3 nm soit une diminution de 28 % comparée à celle des NPs obtenus avec le carbone poreux non fonctionnalisé. Ils ont montré par XPS un taux de Pd^{2+} important dû à la forte interaction entre le précurseur métallique et les amines en surface rendant la réduction en Pd^0 plus difficile. Ils ont testé ces catalyseurs pour l'hydrogénation de l'acide formique, et ont montré une

augmentation de l'activité catalytique due non seulement à la réduction de la taille des NPs, mais aussi au fait que les groupements NH_2 en surface jouent le rôle de co-catalyseur (déprotonation de l'acide formique et adsorption favorisée du réactif) et améliorent la résistance des NPs aux phénomènes de frittages.

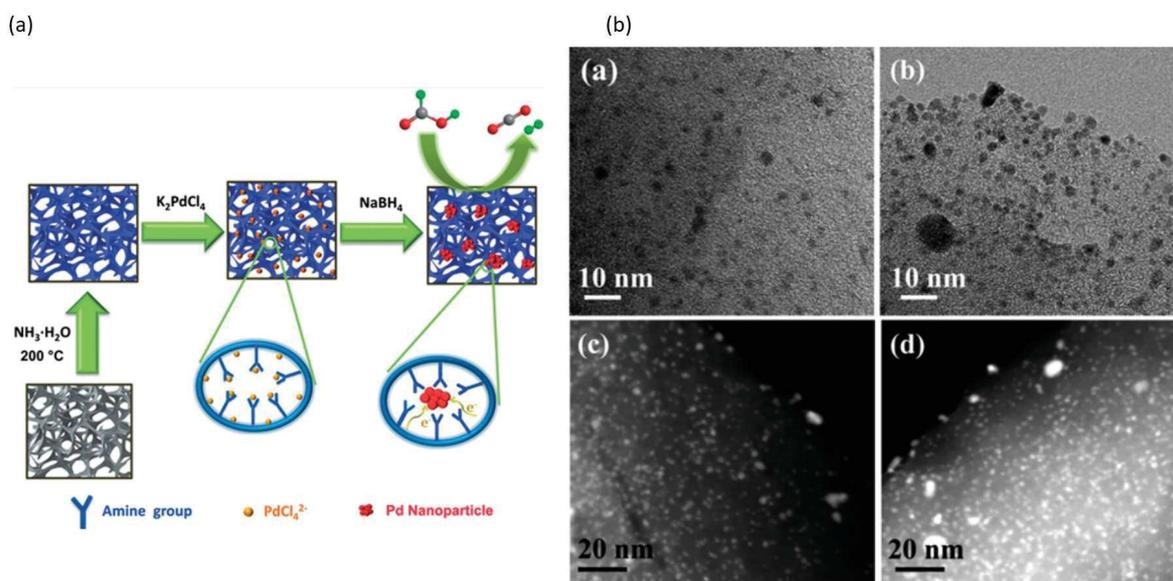


Figure 8 : (a) Illustration schématique de la préparation du nanocatalyseur Pd/APC (APC = amine-implanted porous carbon). (b) Images MET et HAADF-STEM METS pour (a,b) Pd/APC et (c,d) Pd/carbone brut non fonctionnalisé (illustration de Zhu *et coll.* ¹²⁹).

3.3 Influence du dopage des carbones sur la formation des nanoparticules métalliques

Les espèces azotées introduites par dopage ont été intensément étudiées pour développer des catalyseurs avec des NPM de petite taille, homogène et bien dispersées. Leurs attractivités sont dues d'une part à leur bonne stabilité thermique et pour certains groupements à leur caractère base de Lewis. Ces groupements vont donc interagir fortement avec les ions métalliques en solution et les ancrer sur la surface carbonée, ce qui entraîne par la suite la formation de particules fines avec une dispersion uniforme lors de l'imprégnation ¹³⁷.

M. Hu *et coll.* ¹³⁸ ont développé des carbones activés dopés à l'azote par oxydation suivie d'une calcination en présence de mélamine comme source d'azote pour la préparation d'un catalyseur à base de NPs d'Ag (Ag/AC-N). Après imprégnation et réduction sous H_2 , ce catalyseur noté Ag/ AC-N-3 présente des NPs de 4,3 nm avec une bonne dispersion topologique. Il a été testé pour l'hydroxygénation du diméthyle oxolate (DMO). En plus d'une

réduction de la taille des NPs initiales de 55 % grâce au dopage à l'azote, ils ont mis en évidence que ce dernier a permis d'augmenter la résistance aux phénomènes de frittage au cours de la réaction catalytique (taille des NPs plus petite à la fin de la réaction catalytique et moins d'agglomération – vois la Figure 9). Par H₂-TPR une augmentation de la température de réduction d'Ag⁺ en Ag⁰ fut constatée lors de l'augmentation du taux d'azote dans le carbone activé. Ceci est dû aux fortes interactions entre les ions Ag⁺ et les espèces azotées à la surface du carbone permettant donc de stabiliser les ions Ag⁺ et d'ancrer les NPs en surface lors de leur formation.

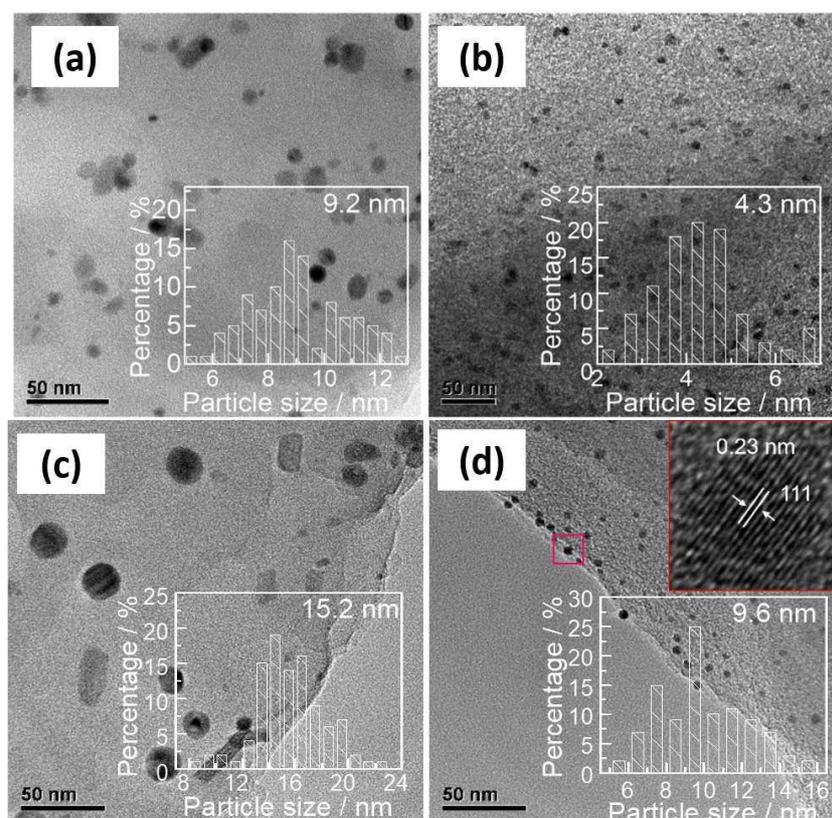


Figure 9: Images MET (a,b) pour respectivement Ag/AC et Ag/AC-N-3 et (c,d) après l'hydroxygénation du diméthylxolate (DMO) pour respectivement Ag/AC et Ag/AC-N-3 (illustration de Hu *et coll.* ¹³⁸).

Tableau 4 : Formation de nanoparticules métalliques sur des carbones poreux fonctionnalisés avec des groupements azotés.

Traitement de surface	NPM/Support	Méthode (précurseur métallique, type de réduction,)	Taux (% massique) de MPs en surface et taille ^a	Effets des groupements de surface	Application	ref
Greffage de fonction amine						
APTS (EtOH, 3-6 h., 70°C)	Au/MCM-41, MCM-48	HAuCl ₄ , réduction chimique puis sous H ₂ (600°C, 1h.)	5,1 – 6,9 nm	Distribution bimodale avec agglomération en fonction du type de silice, forte interaction APTS - Au ⁺	Oxydation du CO	135
TPTAC (toluène, 100°C, 6h)	Au, Pt, PtAu/MC M-41, MCM-48	HAuCl ₄ , H ₂ PtCl ₆ , décomposition thermique (H ₂ , 100-300°C, 3- 6h.)	15 – 50 . % 2,1 – 2,7 nm	Dispersion homogène sans agglomération, interaction forte entre les précurseurs métalliques anioniques et TPTAC chargé positivement, le taux de NPM augmente de 6,5 % après fonctionnalisation	---	132
	Au, Pt/SBA-15	HAuCl ₄ , H ₂ PtCl ₆ , échange d'ion, réduction sous H ₂ (100 – 300°C)	8 – 14 % 1,2 – 5 nm			
H ₂ SO ₄ , HNO ₃ (t.a., 4h., OMC-H ₂ SO ₄) H ₂ O ₂ (reflux, 4h., OMC-H ₂ O ₂) Greffage (AEPTMS, OMC-AEPTMS)	Pt/OMC	H ₂ PtCl ₆ , 6H ₂ O, réduction chimique (NaBH ₄)	~ 17 % 1,7 – 3 nm	OMC-H ₂ SO ₄ : augmentation de 66 % en taille, beaucoup d'agglomération, OMC-H ₂ O ₂ et OMC-AEPTMS : diminution de 38 % et 65 %, le type de groupement de surface influence fortement la taille des NPM formées.	Réduction électrocatalytique de l'oxygène	130
NH ₄ OH (80 -200°C, 2 - 14 h.)	NH ₂ /PC	K ₂ PdCl ₄ , réduction chimique (NaBH ₄)	4,62 % 2,3 nm	Bonne dispersion, avec un peu d'agrégations. Diminution en taille de 28 %, forte interaction PC-NH ₂ -Pd ²⁺	Hydrogénation de l'AF : co-catalyseur (déprotonation d'AF, favorise l'adsorption des réactifs), résistance aux phénomènes de frittage	129

APTES (reflux, 24 h.)	Ag, Au, AuAg/SiO ₂	HAuCl ₄ , AgNO ₃ , réduction chimique (NaBH ₄) et sous H ₂ (550°C, 1h.)	5,7 – 7,6 nm pour Au, Ag/SiO ₂ et 3,3 nm pour AuAg/SiO ₂	SiO ₂ -NH ₂ : prévient l'agglomération des NPM, interaction forte nécessite une température de réduction élevée	-	146
Greffage de phenylamine	AgPd/ SBA-15, MC	Pd(NO ₃) ₂ , AgNO ₃ Réduction chimique (NaBH ₄ dans NaOH)	0,91 – 3 % 1,2 nm sur MC et 4 nm sur SBA-15	Site d'adsorption primaire	Catalyse la formation d'acide formique à partir de CO ₂ et de H ₂	147
Greffage de fonctions autres que des amines						
Greffage de R-CH ₂ OH : oxydation avec APS : H ₂ SO ₄ (20°C, 18h.), puis greffage du glycol	Ag/CMK-3	Ag(NH ₃) ₂ NO ₃ Réduction <i>in situ</i>	2,8 % 4,1 nm	Particule sphérique Bonne dispersion sans agglomération R-CH ₂ OH : réduction d'Ag ⁺ en solution	Réduction du 4-nitrophénol	139
Thiol	Ag/ silice mésoporeuse	AgNO ₃ Réduction <i>in situ</i>	1 – 5 nm, 5 – 30 nm	Distribution bimodale avec une agglomération importante sur la surface externe. Groupement thiol : site d'adsorption et de réduction	Quantification d'ion nitrate en solution	127
Thiol ou amine	Au/ MC	HAuCl ₄ Réduction <i>in situ</i>	3,5 % 3,2 – 3,4 nm	Bonne dispersion sans agglomération Pas d'effet de la nature de la fonction greffée sur la taille	Hydrogénation d'oléfines à haute pression	134
Amines, phosphines, dérivé fluoré ... par des réactions multi-étapes	Pd, Ru/ AC	Pd(dba) ₂ , Ru ₃ (CO) ₁₂ Échange de ligand	0 – 10 % 4 – 6 nm ' Pd NPs), 2 – 3 nm (Ru NPs)	Greffage de complexe métallique par échange de ligand avec les fonctions à la surface des carbones Nécessite de nombreuses étapes de fonctionnalisation	---	128

Dopage à l'azote

HNO ₃ (15 massique. %, 70°C, 8h.), puis mélamine, 600°C, 1h.)	Ag/AC-N	AgNO ₃ Réduction sous H ₂ (350°C, 4h.)	10 % 4,3 nm	Réduction de 55 % en taille, dispersion homogène dans la porosité, pas d'agglomérat Sites d'adsorption primaire pour M ⁿ⁺ . Site d'ancrage pour NPM	Hydrogénation du DMO : diminution du frittage	138
Mélamine (SBA-15, 800°C, 2h).	Au/N-OMC	HAuCl ₄ , réduction chimique (NaNH ₄)	5 1.9 nm		Réduction du nitrophénol	140
3 MBP-dca (source d'azote) +NPs de silice colloïdale (source de carbone)	Pd/N-MC	PdCl ₂ , réduction chimique (NaBH ₄)	10 % 4,1 nm	Forte interaction : pas de réoxydation du Pd ⁰	hydrodéoxygénation de la vanilline : synergie entre les groupements azotés du carbone et les NPs de Pd	141
Nitruration (NH ₃ , ou mélamine, 700°C, 10 h.)	Pd/ FDU-N ^H	H ₂ PdCl ₄ Réduction chimique (NaBH ₄)	5 . % 1,2 – 3,9 nm	Réduction de 27 à 72 % en taille Source d'azote : moduler la taille des NPs de Pd	Hydrogénation du phénol	142
Polymérisation d'aniline (N ₂ , 3h., 300 – 900°C)	Pt/OMC	H ₂ PtCl ₆ , ultrasons	20 % 3,1 – 4,2 nm	Distribution homogène Site d'ancrage pour PtCl ₆ ²⁻	-	143
Mélamine (600-800°C, 2 h.)	Pd/N-AC	H ₂ PtCl ₄ , réduction chimique (NaBH ₄)	2 % 2.1 nm	Augmente le taux d'incorporation de Pt de 17 % Sites d'adsorption primaire pour M ⁿ⁺ . Site d'ancrage pour NPM	Hydrogénation de nitroarènes	144
HNO ₃ (reflux, 4h., o-CNTs), puis dopage à l'azote (NH ₃ , 500 – 900°C, n-CNTs)	Pt/o-CNTs, n-CNTs	Pt EG colloïdal	10 % 1,5 -1,7 nm	Dispersion homogène et centrée due à de nombreux points d'ancrage Interaction métal – support : n-CNTs > o-CNTs	Oxydation du méthanol : Pt/n-CNTs présente une stabilité thermique et sous un potentiel redox plus élevé que Pt/o-CNTs	145

a : mesuré à partir d'images MET, APTS : H₂N(CH₂)₃-Si(OMe)₃, TPTAC : (CH₃O)₃Si(CH₂)₃N(CH₃)₃Cl, AF : acide formique, dba : bis(dibenzylideneacetone).

3.3 Résumé

La formation de nanoparticule sur les carbones poreux fonctionnalisés se fait le plus souvent par imprégnation, car c'est une technique très facile à mettre en œuvre. Les groupements de surface (-O, -N, -S, -P...) jouent un rôle important pour favoriser l'adsorption des précurseurs métalliques (forte interaction, augmentation de l'hydrophilicité de la surface...). Il s'en suit une diminution des phénomènes de relargage en solution des ions métalliques, une diminution de la taille des NPs formées avec une bonne dispersion dans le matériau. Certains de ces groupements, s'ils sont fortement donneurs d'électrons vont même pouvoir réduire *in situ* les précurseurs métalliques, former des points d'ancrage pour les NPM et de ce fait limiter les phénomènes de frittage¹⁰⁰.

Toutefois, aucune règle empirique ne peut être fournie sur les effets d'un type de groupement, car de nombreux paramètres entrent en compte: la texture poreuse du matériau, le protocole expérimental de l'imprégnation (nature du sel métallique, solvant, type de réduction ...), l'affinité de la fonction de surface pour un type de métal. À titre d'exemple, les groupements oxygénés favorisent la formation de NPs d'Au et d'Ag, mais pour d'autres métaux comme le Pt et le Pd il y a des avis contradictoires dans la littérature¹⁰⁰.

Références

1. Wen, L., Li, F. *et al. Adv. Mater.* **28**, 4306–4337 (2016).
2. Davis, M. E. 2002-Davis-Ordered porous materials for emerging applications.pdf. **417**, 813–821 (2002).
3. Liang, C., *et al. Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 3696–3717 (2008).
4. Union, I., Pure, O. F. & Chemistry, A. Carta_de_Postdoc.pdf. **57**, 603–619 (1985).
5. Rolston, S. L. *et al. Adv. Mater* **739**, 55–58 (1997).
6. Feinle, A., *et al. Chem. Soc. Rev.* **45**, 3377–3399 (2016).
7. Stein, A., *et al. Adv. Mater.* **21**, 265–293 (2009).
8. Ozaki, J. *et al. Carbon N. Y.* **35**, 1031–1033 (1997).
9. Al-Muhtaseb, S. A. & Ritter, J. A. *Adv. Mater.* **15**, 101–114 (2003).
10. Job, N. *et al. Carbon N. Y.* **43**, 2481–2494 (2005).
11. Knox, J. H., *et al. J. Liq. Chromatogr.* **6**, 1–36 (1983).
12. Knox, J. H., *et al. J. Chromatogr. A* **352**, 3–25 (1986).
13. Ryoo, R., *et al. J. Phys. Chem. B* **103**, 7743–7746 (1999).
14. Li, J., *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 5478–5482 (2005).
15. Liang, C *et al. Angew. Chemie - Int. Ed.* **43**, 5785–5789 (2004).
16. Horn, C. *Critis* **8985**, 314–325 (2014).
17. Tanaka, S., *et al. Chem. Commun.* 2125–2127 (2005). doi:10.1039/b501259g
18. Inagaki, M. & Tascón, J. M. D. Chapter 2 Pore formation and control in carbon materials. *Interface Sci. Technol.* **7**, 49–105 (2006).
19. Lee, J., Kim, J. & Hyeon, T. *Adv. Mater.* **18**, 2073–2094 (2006).
20. Nagase, M., *et al. Journal Japan Soc. Precis. Eng.* **79**, 1058–1062 (2013).
21. Cheng, B. H., *Bioresour. Technol.* **246**, 224–233 (2017).
22. Dehkhoda, A. M., Gyenge, E. & Ellis, N.. *Biomass and Bioenergy* **87**, 107–121 (2016).
23. Zhu, X. *et al. ACS Sustain. Chem. Eng.* **3**, 833–840 (2015).
24. Guo, Y. & Rockstraw, D. A. *Bioresour. Technol.* **98**, 1513–1521 (2007).
25. Wang, J. & Kaskel, S. J. *Mater. Chem.* **22**, 23710–23725 (2012).
26. Meng, L. Y. & Park, S. J. *Mater. Chem. Phys.* **137**, 91–96 (2012).
27. Mihalcea, R. M. *et al.* **288**, 283–288 (1998).
28. Heidari, A., *et al. J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **45**, 579–588 (2014).
29. Yan, Y. *et al. Microporous Mesoporous Mater.* **113**, 305–314 (2008).
30. Guo, S. *et al. Appl. Surf. Sci.* **255**, 8443–8449 (2009).
31. Nabais, J. M. V. *et al. Fuel Process. Technol.* **89**, 262–268 (2008).
32. Dawson, E. A., *et al. Carbon N. Y.* **41**, 571–578 (2003).
33. Jimenez-Cordero, *et al. Fuel Process. Technol.* **139**, 42–48 (2015).
34. Fu, K., *et al. Chem. Eng. J.* **228**, 1074–1082 (2013).
35. Román, S., *et al. Fuel Process. Technol.* **89**, 715–720 (2008).
36. Tsunoda, R. & Ando, *et al. J. Colloid Interface Sci.* **146**, 291–293 (1991).
37. Samant, P. V., *et al. Carbon N. Y.* **42**, 1315–1319 (2004).
38. Figueiredo, J. L. *J. Mater. Chem. A* **1**, 9351–9364 (2013).
39. Plaza, M. G., *et al. Appl. Energy* **114**, 551–562 (2014).
40. Wigmans, T. Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon N. Y.* **27**, 13–22 (1989).
41. Jimenez-Cordero, *et al. Chem. Eng. J.* **231**, 172–181 (2013).
42. Xing, C. & Isaacowitz, D. M. [No Title]. *Motivation and Emotion* **30**, (2006).

43. Bandosz, T. J. & Ania, C. O.. *Interface Sci. Technol.* **7**, 159–229 (2006).
44. Bandosz, T. J. Chapter 2 of the book carbon materials for catalysis: Surface chemistry of carbon materials (2009).
45. BARTELL, F. E. & MILLER, E. J. Adsorption by activated sugar charcoal. **420**, (1922).
46. Garten, V. A. & Weiss, D. E. a New Interpretations of the Acidic and Basic. (1930).
47. Boehm, H. P. *Carbon N. Y.* **32**, 759–769 (1994).
48. Andrews, M., *et al.*. *Ann. Appl. Biol.* **155**, 1–13 (2009).
49. Figueiredo, J. L. & Pereira, M. F. R. *Catal. Today* **150**, 2–7 (2010).
50. Xin, W. & Song, Y. *RSC Adv.* **5**, 83239–83285 (2015).
51. Moreno-Castilla, C. *et al.* *Langmuir* **11**, 4386–4392 (1995).
52. Enterría, M. & Figueiredo, J. L. *Carbon N. Y.* **108**, 79–102 (2016).
53. Bandosz, T. J., *et al.* *Anal. Chem.* **64**, 891–895 (1992).
54. Salame, I. I. & Bandosz, T. J. *J. Colloid Interface Sci.* **240**, 252–258 (2001).
55. Hou, K., Zhang, *et al.* *J. Colloid Interface Sci.* **377**, 18–26 (2012).
56. C. Moreno-Castilla, Carbon 38 (2000) 1995–2001.pdf. **38**, 1995–2001 (2001).
57. Wu, Z., Webley, *et al.*. *Langmuir* **26**, 10277–10286 (2010).
58. Silva, A. M. T., *et al.*. *Carbon N. Y.* **47**, 1670–1679 (2009).
59. Yin, C. Y., *et al.*. *Sep. Purif. Technol.* **52**, 403–415 (2007).
60. Zhuang, Q., *et al.*. *Energy and Fuels* **9**, 630–634 (1995).
61. Menéndez, J. A., *et al.* *Langmuir* **13**, 3414–3421 (1997).
62. Menéndez, J. A., *et al.*. *J. Phys. Chem.* **100**, 17243–17248 (1996).
63. Vol, C. *et al.* *Science (80-.)*. **34**, 983–998 (1996).
64. Domingo-García, *et al.*. *J. Colloid Interface Sci.* **222**, 233–240 (2000).
65. García, A. B., *et al.* *Fuel* **77**, 613–624 (1998).
66. Bhatnagar, A., *et al.*. *Chem. Eng. J.* **219**, 499–511 (2013).
67. Mahata, N. *et al.*. *J. Colloid Interface Sci.* **324**, 150–155 (2008).
68. Mangun, C. L., *et al.*. *Chem. Mater.* **11**, 3476–3483 (1999).
69. Xps of nitrogen-containing on activated. **33**, (1995).
70. Biniak, S. The Characterization of Activated Carbons With Oxygen and Nitrogen Surface Groups. **35**, 1799–1810 (1997).
71. Jansen, R. J. J. *et al.* *Carbon N. Y.* **32**, 1507–1516 (1994).
72. Mingming LI, *et al.*. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 3670–3693 (2464).
73. Feng, W., Borguet, *et al.*. *Carbon N. Y.* **44**, 2990–2997 (2006).
74. Feng, W., *et al.*. *Carbon N. Y.* **44**, 2998–3004 (2006).
75. Li, Z., Cul, G. D. Del, Yan, W., *J Am Chem Soc* **126**, 12782–12783 (2004).
76. Benzigar, M. R. *et al.* *Chem. Soc. Rev.* **47**, 2680–2721 (2018).
77. Gutiérrez-Valero, M. D. *et al.* *Langmuir* **23**, 5995–6003 (2007).
78. De La Torre, *et al.* *European J. Org. Chem.* 5147–5154 (2010).
79. Jun, S., *et al.* *Stud. Surf. Sci. Catal.* **146**, 37–40 (2002).
80. Tamai, H., *et al.* *J. Colloid Interface Sci.* **295**, 299–302 (2006).
81. Chakravarti, R. *et al.* *ChemCatChem* **6**, 2872–2880 (2014).
82. Alves, J. A. C., *et al.*. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **189**, 75–84 (2001).
83. D. Yu, Z. *et al.* Carbon Materials. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2007, 165, 365 368
84. Cosnier, F. *et al.* *Carbon N. Y.* **43**, 2554–2563 (2005).
85. Le Floch, F., *et al.*. *Electrochim. Acta* **54**, 3078–3085 (2009).
86. Pagona, G., Karousis, N. & Tagmatarchis, N. *Carbon N. Y.* **46**, 604–610 (2008).
87. Lipińska, M. E. *et al.* *Carbon N. Y.* **50**, 3280–3294 (2012).
88. Toupin, M. & Bélanger, D.. *J. Phys. Chem. C* **111**, 5394–5401 (2007).
89. Toupin, M. & Bélanger, D.. *Langmuir* **24**, 1910–1917 (2008).

90. Wang, X., *et al.*. *Chem. Mater.* **20**, 4800–4802 (2008).
91. Motunggi, M. J. *et al.*. *Univ. Tun Hussien Onn Malaysia UTHM* **40**, 1–56 (2015).
92. Almeida, R. K. S., *et al.*. *Microporous Mesoporous Mater.* **165**, 168–176 (2013).
93. Buttry, D. A., *et al.*. *Carbon N. Y.* **37**, 1929–1940 (1999).
94. Sartore, G. M. *et al.*. *Aust. J. Rural Health* **16**, 313–318 (2008).
95. Mahurin, S. *et al.*. *Carbon N. Y.* **67**, 457–464 (2014).
96. Zhu, S. *et al.*. *Mater. Chem. Phys.* **126**, 357–363 (2011).
97. Song, Y. *et al.*. *Chem. Mater.* **28**, 5013–5021 (2016).
98. Dehdashti, A *et al.*. *Iran. J. Environ. Heal. Sci. Eng.* **8**, 85–94 (2011).
99. Zhang, L., *et al.*. *J. Chem. Eng. Japan* **49**, 52–59 (2016).
100. Bitter, J. H. *et al.*. *Carbon Mater. Catal.* 157–176 (2008).
101. White, R. J *et al.*. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 481–494 (2009).
102. Rammaha, *et al.*. *Nonlinear Anal. Theory, Methods Appl.* **72**, 2658–2683 (2010).
103. Huwe, H. *et al.*. *Microporous Mesoporous Mater.* **60**, 151–158 (2003).
104. Li, H., *et al.*. *Mater. Lett.* **60**, 943–946 (2006).
105. Li, H., *et al.*. *Microporous Mesoporous Mater.* **89**, 196–203 (2006).
106. Dai, Y., *et al.*. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 4314–4331 (2018).
107. Campelo, J. M., *et al.*. *ChemSusChem* **2**, 18–45 (2009).
108. Salgado, J. R. C. *et al.*. *Chem. Chem. Phys.* **10**, 6796–6806 (2008).
109. Zhang, L. X. *et al.*. *Adv. Mater.* **14**, 1510–1513 (2002).
110. Li, L., *et al.*. *Adv. Mater.* **16**, 1079–1082 (2004).
111. Pang, J. *et al.*. *Green Chem.* **14**, 614–617 (2012).
112. Ghaedi, M. *et al.*. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **94**, 346–351 (2012).
113. Park, S. J. & Jang, Y. S. *et al.*. *J. Colloid Interface Sci.* **261**, 238–243 (2003).
114. Li, Q. ming. *et al.*. *Chem. Res. Chinese Univ.* **29**, 1011–1015 (2013).
115. Liu, B. *et al.*. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 4718–4721 (2016).
116. Song, F. Z., *et al.*. *ACS Catal.* **5**, 5141–5144 (2015).
117. Tang, J., Liu, J., *et al.*. *Nano Today* **9**, 305–323 (2014).
118. Saikia, D., *et al.*. *RSC Adv.* **6**, 35167–35176 (2016).
119. Bulushev, D. A., *et al.*. *J. Catal.* **224**, 8–17 (2004).
120. Dai, Y. M. *et al.*. *Appl. Catal. B Environ.* **103**, 221–225 (2011).
121. Ji, T. *et al.*. *Appl. Catal. B Environ.* **182**, 306–315 (2016).
122. Hermans, S., *et al.*. *Appl. Catal. A Gen.* **474**, 263–271 (2014).
123. Lee, S., *et al.*. *J. Catal.* **365**, 125–137 (2018).
124. Zhang, G. *et al.*. *Appl. Surf. Sci.* **390**, 68–77 (2016).
125. Peng, G. *et al.*. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 3658–3666 (2015).
126. Pang, F., *et al.*. *Chem. Eng. J.* **293**, 129–138 (2016).
127. Sonkar, P. K. *et al.*. *J. Nanoparticle Res.* **18**, 1–11 (2016).
128. Willocq, C. *et al.*. *J. Phys. Chem. C* **112**, 5533–5541 (2008).
129. Zhu, D. J., *et al.*. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 4808–4813 (2017).
130. Liu, S. H. & Wu, J. R. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 16994–17001 (2012).
131. Sun, J. & Bao, X. *Chem. - A Eur. J.* **14**, 7478–7488 (2008).
132. Yang, C. M. *et al.*. *Adv. Funct. Mater.* **12**, 143–148 (2002).
133. Chiang, C. W. *et al.*. *J. Phys. Chem. B* **109**, 18042–18047 (2005).
134. Ghosh, A. *et al.*. *Microporous Mesoporous Mater.* **58**, 201–211 (2003).
135. Chi, Y. S., Lin, H. P. & Mou, C. Y. *Appl. Catal. A Gen.* **284**, 199–206 (2005).
136. Yang, C. *et al.*. *Chem. Mater.* **15**, 275–280 (2003).
137. Zamudio, A. *et al.*. *Small* **2**, 346–350 (2006).
138. Hu, M. *et al.*. *Catal. Commun.* **100**, 148–152 (2017).

139. Chi, Y. *et al.* *J. Mater. Chem.* **22**, 13571–13577 (2012).
140. Yang, Y. *et al.* *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 29236–29243 (2017).
141. Xu, X. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16987–16990 (2012).
142. Li, Z., Liu, J., Xia, C. & Li, F. *ACS Catal.* **3**, 2440–2448 (2013).
143. Guo, Y. *et al.* *J. Power Sources* **196**, 9299–9307 (2011).
144. Li, Z., Li, J., Zhao, Z., Xia, C. & Li, F. *ChemCatChem* **6**, 1333–1339 (2014).
145. Shi, W. *et al.* *Chem. Mater.* **29**, 8670–8678 (2017).
146. Liu, X. *et al.* *Chem. Mater.* **21**, 410–418 (2009).
147. Mori, K. *et al.* *Chem. Commun.* **53**, 4677–4680 (2017).

Chapitre2 : techniques de caractérisation

L'objectif de ce chapitre est d'introduire les différentes techniques de caractérisation et approches utilisées pour l'étude des matériaux à base de carbone qui font l'objet de ce travail de thèse ; une attention particulière sera donnée aux techniques permettant de résoudre la porosité, la chimie de surface et les propriétés structurales et morphologiques de ces matériaux.

1. Manométrie d'adsorption d'azote	53
1.1 Principe général.....	53
1.2 Détermination de la surface spécifique par la méthode BET.....	56
1.3 Détermination des volumes poreux.....	57
1.3.1 Le volume poreux total	57
1.3.2 Les volumes micro- et mécoporeux	57
1.4 Détermination des distributions en taille de pores	58
1.4.1 Méthode BJH.....	58
1.4.2 Méthode DFT	59
2. Microscopie électronique en transmission (MET)	59
2.1 Principe général.....	59
2.2 Les différents modes de travail utilisés	60
2.2.1 Mode MET conventionnel	60
2.2.2 Mode STEM-HAADF	61
2.2.3 Mode environnemental.....	61
3. Analyse thermique	62
3.1 Analyse thermogravimétrique	62
3.2 Analyse thermique différentielle.....	63
3.3 Thermo-désorption programmée en température couplée à la spectroscopie de masse. 63	
3.3.1 Principe général.....	63
3.3.2 Dispositif expérimental	64
3.3.3 Conditions expérimentales pour une analyse quantitative	65
3.3.4 Caractérisation des fonctions chimiques présentes à la surface des carbones poreux	65
4. Spectroscopie de photoélectrons X	67
Références	68

1. Manométrie d'adsorption d'azote

La manométrie d'adsorption d'azote est la technique la plus employée pour caractériser les propriétés texturales des matériaux poreux telles que leurs surfaces spécifiques, leurs volumes poreux, la distribution en taille de pores...¹⁻⁴ Pour ce faire, les isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K des matériaux sélectionnés sont généralement mesurées expérimentalement et ensuite analysées.

1.1 Principe général

Les analyses ont été effectuées sur des appareils « Micromeritics » : l'ASAP 2420 et l'ASAP 2020. Une certaine masse de l'échantillon étudié (environ 100 -120 mg) est placée dans un tube de mesure dont la masse est connue. Un dégazage est effectué à 80°C pendant une durée de 12 à 24 h. sous vide dans une partie du système de mesure dédiée au dégazage de l'échantillon. Le but est de libérer la porosité du solide c'est-à-dire d'éliminer au mieux les molécules piégées dans la porosité du matériau étudié (eau, composés organiques volatils...). Par la suite, l'échantillon et le tube dans lequel il est contenu sont pesés afin de remonter à la masse exacte du matériau utilisé pour la caractérisation. Avant toute mesure, l'échantillon est dégazé à nouveau sur le port d'analyse pendant 4 h mais cette fois-ci à 80°C sous vide. La phase d'adsorption débute par l'introduction de l'azote gazeux dans la cellule sous une pression connue (noté P_i) et à une température fixe de - 196 °C (77K, la température de l'azote liquide). La pression va alors diminuer progressivement du fait de l'adsorption de certaines des molécules d'azote dans la porosité du solide jusqu'à atteindre une pression d'équilibre (P_{eq}). La quantité d'azote alors adsorbée par le matériau à cette pression P_{eq} est donnée par la différence de pression $P_i - P_{eq}$, cette mesure est répétée avec des pressions P_i croissantes. Une valeur limite va être atteinte (noter P_0) qui correspond à la pression de vapeur saturante de l'azote gazeux à - 196°C. La seconde étape correspondant à la phase de désorption est alors réalisée. Elle est similaire à la phase d'adsorption, mais avec des pressions décroissantes de P_0 à 0. À partir de ces deux phases, l'isotherme d'adsorption / désorption peut être tracée qui correspond au volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon ramené aux conditions standard de température et de pression (cm^3/g STP, *Standard Temperature and Pressure*) en fonction de la pression relative (rapport P/P_0).

On distingue quatre étapes d'adsorption successives selon la pression relative :

- entre 10^{-6} et 10^{-4} c'est-à-dire à des pressions relatives très faibles, où l'adsorption s'effectue sur les sites les plus actifs en surface ;
- puis entre 10^{-4} et 10^{-1} aux pressions relatives faibles, dans laquelle les micropores sont remplis d'azote ; De plus, la surface entière de l'échantillon est recouverte d'une couche monomoléculaire d'azote ;
- il s'en suit une adsorption multicouche à des pressions relatives plus élevées avec remplissage des petits mésopores par condensation capillaire ; durant cette étape, les grands mésopores sont tapissés d'une couche de molécules d'azote d'épaisseur identique à celle située sur la surface externe ;
- pour finir, lorsque la pression relative atteint $P/P_0 = 1$, tous les pores du matériau sont remplis d'azote.

Les informations concernant les propriétés texturales de l'échantillon vont pouvoir être déterminées à partir de l'allure des isothermes et de la forme des hystérèses. À cet effet, l'IUPAC a établi une classification de six types d'isothermes et de quatre formes d'hystérèses différentes ⁵ (Figure 1). On attribue une isotherme de type I à un solide purement microporeux. Les isothermes de type II et III sont caractéristiques des matériaux non poreux ou macroporeux. La différence entre les deux correspond à un changement de courbure à basse pression. Dans le cas d'une isotherme de type II, la quantité adsorbée en fonction de P/P_0 augmente de manière très progressive alors qu'en présence d'une isotherme de type III les interactions avec l'adsorbat sont faibles. Une isotherme de type IV reflète la présence de mésopores dans un solide. On observe dans ce cas un palier de saturation de longueur variable qu'on appelle hystérèse (Figure 2). Ceci est dû au fait que l'adsorption dans les mésopores a lieu par condensation capillaire. La désorption du N_2 condensé n'est alors pas réversible d'où la formation d'une hystérèse de la désorption par rapport à l'adsorption.

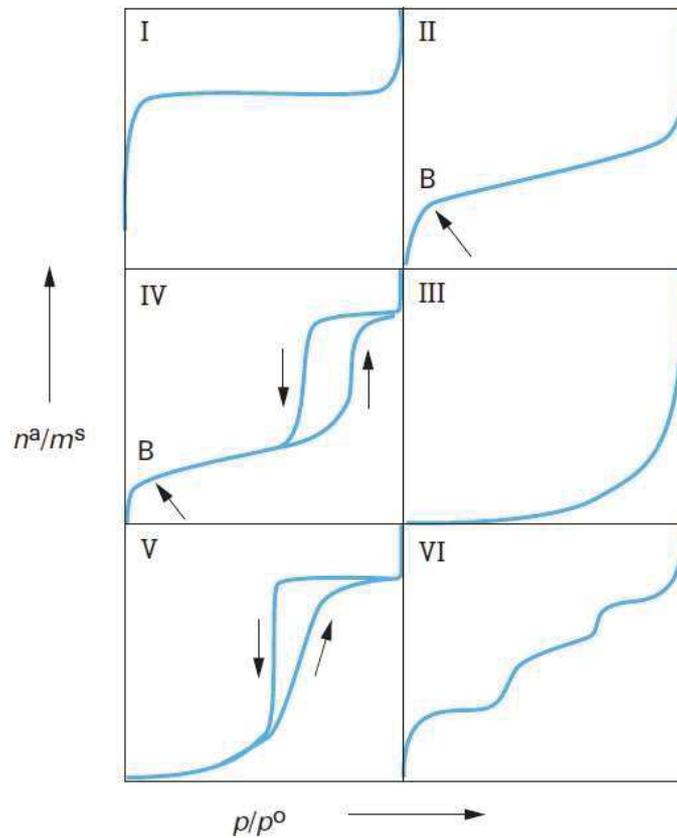


Figure 1 : différents types d'isothermes d'adsorption selon la classification IUPAC⁵.

On parle d'hystérèse de type H₁ si les branches d'adsorption et de désorption sont parallèles, la taille des mésopores possède alors une distribution étroite. Par opposition, si la distribution est polydispersée avec des pores de différentes dimensions, l'hystérèse sera de type 2. Si le matériau forme des agrégats et ne présente pas de mésoporosité définie, on est dans le cas d'une hystérèse de type 3. Pour finir, la boucle d'hystérèse de type 4 concerne les solides microporeux sous forme de feuillets liés entre eux ce qui donne lieu à une condensation des molécules adsorbées.

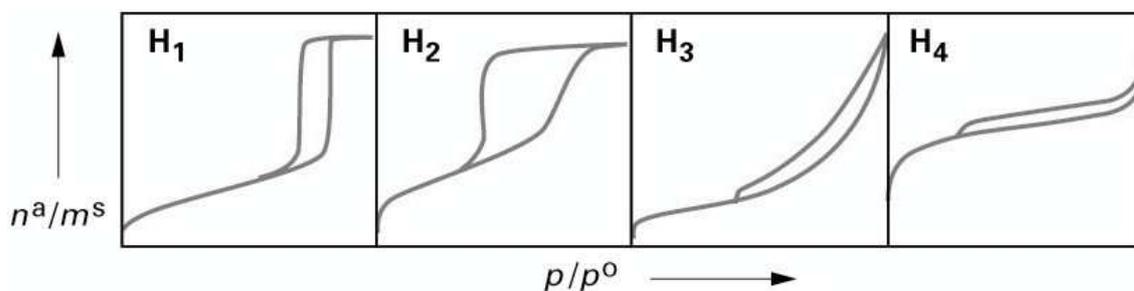


Figure 2 : Classification des différentes hystéreses d'adsorption d'après l'IUPAC⁵.

Une isotherme de type V est aussi observée si le matériau est mésoporeux, mais pour les matériaux qui établissent de faibles interactions avec l'azote. Pour finir, l'isotherme de type VI est une isotherme dite à marche qui reflète des surfaces énergétiquement homogènes avec des couches adsorbées successivement.

1.2 Détermination de la surface spécifique par la méthode BET

La méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller a été utilisée pour déterminer la surface spécifique de nos matériaux⁶. Ils se sont basés sur plusieurs hypothèses afin de développer leur méthode. La première, le matériau possède une surface homogène avec tous les sites d'adsorption qui ont la même énergie ; la deuxième, les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles. Par ailleurs, à l'équilibre, une couche de molécule en surface a la même vitesse de condensation et d'évaporation. La dernière, la chaleur d'adsorption dans les différentes couches est identique à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbable, excepté pour la première couche où elle est supérieure. L'équation sur laquelle repose la méthode BET est ⁶ :

$$\frac{P/P_0}{V_{ads} \times (1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_{ads} \times C} + \frac{C - 1}{V_{mono} \times C} \times \frac{P}{P_0}$$

avec :

V_{ads} : le volume d'azote adsorbé à la pression P en cm³/g STP,

V_{mono} : le volume de la monocouche d'azote adsorbé en cm³/g STP,

C : la constante caractéristique des interactions entre l'adsorbé et l'adsorbant,

Il est à noter qu'à partir de cette équation il est possible de déduire les valeurs des V_{mono} et C.

La surface spécifique S_{BET} peut être définie comme l'étendue des surface interne et externe accessible à un adsorbable, exprimée en m²/g. Elle est calculée à partir de l'équation ci-dessous ⁶ :

$$S_{BET} = \frac{V_{mono} \times N \times \sigma}{V_m} = 4,35 \times V_{mono}$$

avec :

N : le nombre d'Avogadro soit 6,023. 10²³ mol⁻¹,

σ : la surface de projection d'une molécule d'azote qui est de 0,162 nm²,

V_m : le volume d'un gaz dans les conditions normales de températures et de pression dont la valeur est 22,414 dm³.

La valeur de la S_{BET} est déterminée au point de l'isotherme correspondant à la formation complète de la monocouche pour un domaine de validité en pression relative compris entre 0,05 et 0,3 le plus souvent. Toutefois, pour les matériaux microporeux, le modèle BET induit une surestimation de la valeur de la surface spécifique dans ce domaine de pression ^{7,8}. Kaneko *et coll.* préconise d'utiliser une gamme de pression relative comprise entre 0,01 et 0,05 P/P_0 dans le cas de la forte composante microporeuse ⁹. Malgré ces approximations et hypothèses considérées, le modèle BET est un très bon modèle qui est utilisé au quotidien pour comparer les propriétés texturales de différents matériaux.

1.3 Détermination des volumes poreux

1.3.1 Le volume poreux total

La détermination du volume poreux totale (noté V_T , exprimé en cm^3 STP/g) est réalisée en convertissant la valeur du volume poreux adsorbé (V_{ads}) relevé sur l'isotherme d'adsorption pour une pression relative $P/P_0 = 0,95$, selon l'équation suivante ^{10,11} :

$$V_T = \frac{\rho_{gaz}}{\rho_{liquide}} \times V_{ads} = 1,547 \times 10^{-3} \times V_{ads}$$

avec :

V_{ads} : volume adsorbé à $P/P_0 = 0,95$,

ρ_{gaz} : masse volumique de l'azote à l'état gazeux,

$\rho_{liquide}$: masse volumique de l'azote à l'état liquide,

1.3.2 Les volumes micro- et mécoporeux

Quant au volume microporeux (noté V_m , exprimé en cm^3 STP/g), il est déterminé à partir de l'équation de Dubinin-Radushkevich qui relie la quantité de gaz adsorbée au potentiel d'adsorption pour une pression relative donnée ^{10,11} :

$$\frac{V_{ads}}{V_m} = \exp \left[- \left(\frac{RT \times \log \left(\frac{P_0}{P} \right)}{\beta \times E_0} \right)^2 \right]$$

avec :

V_{ads} : le volume d'azote adsorbé à la pression P (cm^3/g STP),

V_m : le volume microporeux (cm^3/g STP),

R : la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),
T : la température de l'azote liquide (77 K),
 β : la constante d'affinité du gaz d'analyse,
 E_0 : l'énergie d'adsorption d'un gaz de référence.

Le volume microporeux peut être retrouvé graphiquement par linéarisation de cette équation :

$$\log V_{ads} = \log V_m + \text{constante} \times \left(\log \frac{P_0}{P} \right)^2$$

On peut ainsi obtenir la courbe de Dubinin-Radushkevich (courbe DR) à partir de laquelle le volume V_m peut être déterminé à l'intersection de cette courbe avec l'axe des ordonnées.

Il est à noter que le volume mésoporeux est égale à la différence entre le volume V_T et V_m .

1.4 Détermination des distributions en taille de pores

1.4.1 Méthode BJH

La méthode BJH (Barrett, Joyner, Halenda) a été utilisée pour déterminer la distribution en taille de pores des échantillons mésoporeux à l'aide de la courbe de désorption ¹². Cette méthode est basée sur les hypothèses suivantes :

- la texture poreuse de l'échantillon est supposée indéformable et constituée de mésopores indépendants et de géométrie définie,
- une adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même manière que sur une structure plane,
- la loi de Kelvin est supposée applicable dans les mésopores et donne donc la relation entre la pression (notée P) à laquelle se condense un gaz dans un tube capillaire et le rayon de courbure (noté r_K pour rayon de Kelvin) du ménisque formé,
- la condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur (notée t) dépend de la pression d'équilibre définie par une loi empirique,
- la surface de l'adsorbant déjà recouverte de diazote est parfaitement mouillante (angle de contact nul).

1.4.2 Méthode DFT

La méthode DFT (Density Functional Theory) a été utilisée pour déterminer la distribution en tailles de pores des matériaux microporeux ^{4, 11, 13}. Cette méthode est basée sur une famille d'isothermes de référence correspondant à un ensemble de pores de tailles différentes. L'isotherme expérimentale de l'échantillon est comparée à ces références et le remplissage de chaque pore est supposé se réaliser de manière indépendante. L'isotherme expérimentale correspond à une somme pondérée des isothermes individuelles de chaque type de pore présent dans la distribution poreuse. De plus, cette méthode nécessite de définir une configuration géométrique des pores, soit cylindriques ou sous forme de fente, dans le but de modéliser une isotherme simulée en accord avec l'isotherme expérimentale.

2. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les images MET présentées dans cette thèse ont été obtenues sur un microscope JEOL 2100F travaillant à 200 kV. Dans cette section sont donnés seulement un résumé du fonctionnement d'un microscope électronique et des différents modes utilisés dans cette thèse.

2.1 Principe général

La microscopie électronique en transmission (MET) permet de réaliser une analyse morphologique, structurale et chimique des matériaux à une échelle nanométrique, voire atomique, en utilisant un faisceau d'électrons comme sonde. Un schéma succinct de son fonctionnement est représenté sur la Figure 3 ¹⁴. Cette technique est basée sur l'interaction des électrons accélérés à des vitesses relativistes constituant un faisceau (rayonnement électronique) avec l'échantillon analysé et l'analyse des électrons qui ont traversé ce dernier. Le faisceau d'électrons est produit par un canon et sur son trajet sont disposés plusieurs systèmes de lentilles électromagnétiques et de diaphragmes possédant diverses fonctions (focaliser le faisceau pour les lentilles condenseurs, former la première image de l'objet pour la lentille objectif...). La partie basse du système est constituée de plusieurs lentilles qui vont permettre la projection sur un écran soit de l'image de l'échantillon soit de son cliché de diffraction. Par ailleurs, il est indispensable que l'échantillon soit préalablement préparé en

une couche suffisamment fine pour être transparent aux électrons (entre 100 et 3000 Å). À cet effet, s'ils sont sous forme de poudre, ils sont préparés par broyage dans un mortier avant d'en dissoudre une petite quantité dans un pilier rempli d'éthanol. La solution est soumise aux ultrasons puis une goutte est prélevée afin d'être déposée sur une grille en cuivre recouvert d'une membrane carbonée à trous, puis séché sous une lampe infrarouge. Pour les échantillons contenant du cuivre présenté dans le dernier chapitre, des grilles en molybdène ont été utilisées, pour éviter la présence du signal du Cu correspondant aux grilles pour la réalisation des cartographies chimiques. La grille contenant l'échantillon est placée sur un porte-échantillon puis dans le microscope où un vide primaire et ensuite secondaire est réalisé avant toute observation.

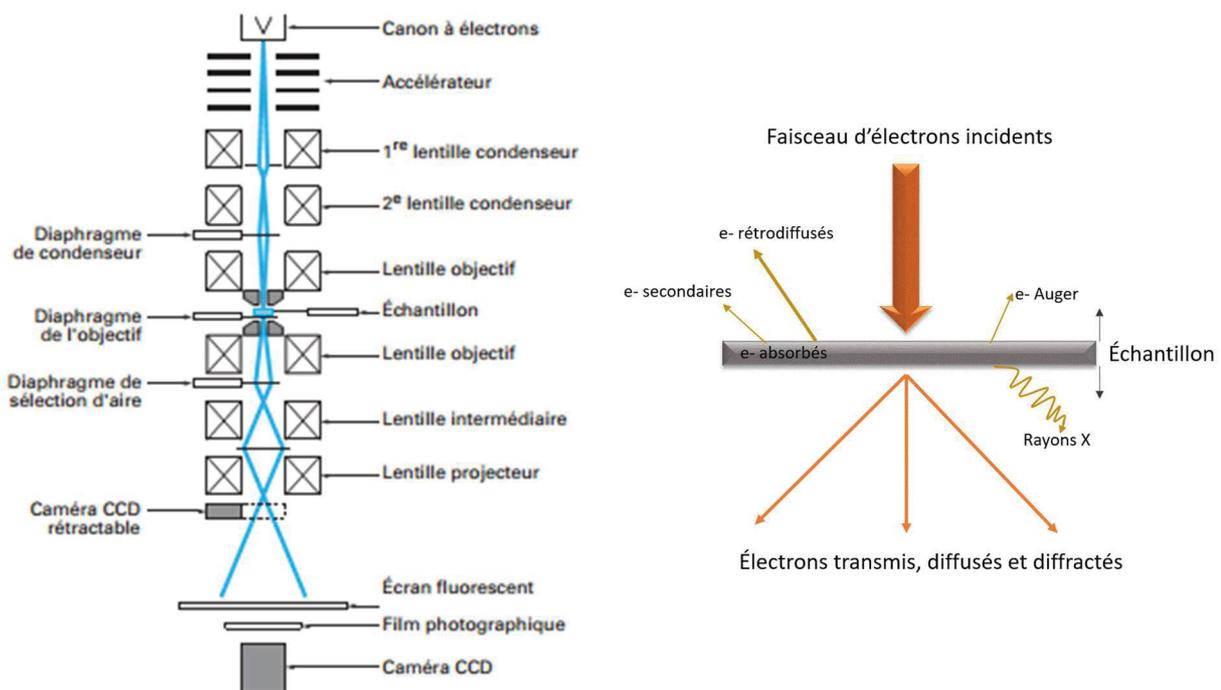


Figure 3 : Schéma de la colonne d'un microscope électronique à transmission conventionnel (droite) et schéma simplifié du mécanisme d'interaction des électrons du faisceau avec l'échantillon (gauche).

2.2 Les différents modes de travail utilisés

2.2.1 Mode MET conventionnel

Le mode conventionnel est le plus employé pour étudier un matériau et déterminer sa morphologie, structure cristallographique ou microstructure ¹⁴. Le faisceau d'électrons arrive

de manière parallèle à la colonne du microscope. Il est à noter que deux modes d'imagerie sont possibles, l'un en champ clair et l'autre en champ sombre. Dans le premier cas, le diaphragme de l'objectif laisse passer uniquement les électrons directement transmis, ce sont donc eux qui formeront l'image sur l'écran. Dans le second cas, l'image est formée par des électrons diffractés à un angle particulier et les zones de l'échantillon qui diffractent à des angles différents apparaissent sombres sur l'image.

2.1.2 Mode STEM-HAADF

Le mode STEM-HAADF (pour Scanning Transmission Electron Microscope Angle Annular Dark Field) diffère du mode MET par le fait que le faisceau va balayer la surface de l'échantillon (grâce à un système de bobines magnétiques) ¹⁵. Après avoir traversé l'échantillon, le détecteur HAADF va collecter uniquement les électrons et diffuser élastiquement aux grands angles, plus précisément à un angle de diffusion bien défini. Le but de ce mode est d'obtenir, en plus d'une information structurale de l'échantillon, un contraste lié à la nature chimique des différents éléments qui le constitue. En effet, plus un atome est lourd, plus la probabilité de diffusion des électrons à forts angles est importante. Lors de l'analyse STEM-HAADF, les éléments qui ont un numéro atomique élevé auront donc une intensité dans les images fortes et inversement pour les éléments légers.

2.2.3 Mode environnemental

L'utilisation d'un MET en mode conventionnel tel qu'il a été décrit précédemment permet d'observer des échantillons en conditions statiques car ils sont placés sous vide afin de limiter les interactions entre le faisceau d'électrons et les molécules d'air. Quant au mode environnemental, il est utilisé pour observer un échantillon soumis à des contraintes extérieures (thermique, électrochimique...) sous un environnement gazeux ¹⁶⁻¹⁸ (neutre, oxydant ou réducteur) ou liquide ¹⁹. Ce mode permet donc de suivre en temps réel l'évolution d'un matériau, on parle donc dans ce cas de microscopie *in situ*. Nous présenterons brièvement uniquement le mode environnemental sous gaz utilisé lors des observations *in situ* de phénomène de frittage sur les systèmes « carbonés Ag/C » présentés dans le chapitre 6.

Un porte-objet spécifique (Atmosphere 200, Protochips©) est utilisé dans lequel il est possible d'introduire un gaz (jusqu'à 1 bar en pression) et d'augmenter la température au

niveau de l'échantillon. L'échantillon est déposé sur une cellule environnementale fermée par des membranes transparentes aux électrons en nitrure de silicium et chimiquement inertes (nommée « E-chip »). La cellule est ensuite déposée sur des puces constituées entre autres d'un composant électrique dédié à chauffer une membrane céramique de SiC qui est en contact avec l'une des membranes de SiN_x²⁰ (Figure 4). Par la suite, le porte-objet est inséré dans le microscope et connecté à un système qui contrôle le débit du gaz, sa pression et la concentration relative dans le cas d'un mélange de gaz. Les conditions expérimentales utilisées lors de nos analyses seront développées dans la partie expérimentale du chapitre 6.

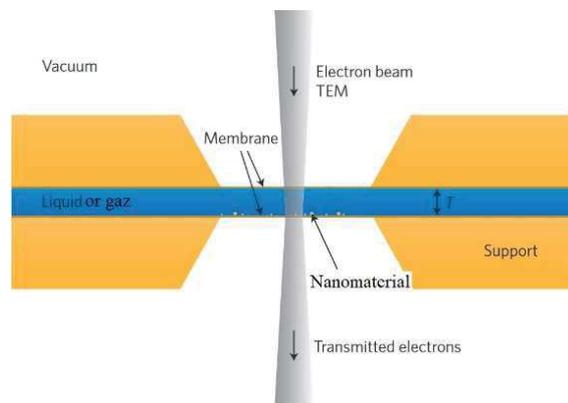


Figure 4: Représentation schématique simplifiée d'une cellule fermée pour la microscopie électronique environnementale, figure adaptée de De Jonge *et coll.*²⁰.

3. Analyse thermique

3.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique de caractérisation au cours de laquelle les pertes en masses d'un échantillon sont mesurées en fonction de la température. Les ATG ont été réalisées sur un thermoanalyseur METTLER – TOLEDO TGA/DSC1 LF1100. Une masse de 10 mg d'un échantillon est déposée dans un creuset de 100 µL de volume en alumine préalablement taré. Ce dernier est placé sur le fléau de la thermobalance de l'enceinte chauffante. Les traitements thermiques ont été effectués sous un flux d'azote avec une vitesse de chauffe de 5°C.min⁻¹ de 30°C à 1000°C. Concernant l'ensemble de nos échantillons, les pertes en masses observées aux alentours de 100°C sont principalement dues à la désorption d'eau, de solvants, ou de molécules physisorbés. Par la suite, en fonction de matériaux, les pertes en masses entre 100 – 800°C sont liées à la décomposition des fonctions

de surface (greffées ou imprégnées...).

3.2 Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle (ATD) a toujours été couplée à l'ATG au cours de nos différentes études. Cette technique permet l'étude de l'énergie dégagée (exothermique) ou absorbée (endothermique) par le matériau qui subit des transformations physiques (changement d'état ou de phases) ou chimiques (perte d'eau ou de matières organiques) lors du traitement thermique. Lors de l'analyse ATD, la différence de température de l'échantillon par rapport à un corps de référence est enregistrée en fonction de la température. La combinaison de l'ATG et de l'ATD permet de corréler les variations thermiques avec les différentes pertes de masse.

3.3 Thermo-désorption programmée en température couplée à la spectroscopie de masse

3.3.1 Principe général

La thermo-désorption programmée en température (TPD pour Temperature Programed Desorption) couplée à la spectrométrie de masse est une technique de choix pour analyser qualitativement les molécules adsorbées ou les fonctions chimiques à la surface d'un solide. Un traitement thermique progressif est appliqué sous vide ce qui provoque leur désorption du solide. L'hypothèse sur laquelle repose cette analyse est que dans des conditions d'équilibre thermodynamique, la température de désorption d'une espèce adsorbée dépend de la force de l'interaction avec le site sur lequel elle est adsorbée. Par conséquent, plus l'interaction est forte, plus l'énergie nécessaire pour désorber cette molécule est importante et plus la température de désorption est élevée^{21,22}. Les molécules désorbées peuvent soit se réadsorber sur des sites actifs libres, soit être entraînées dans le dispositif et détecté par le spectromètre de masse. En outre, si toutes les espèces désorbées ont été préalablement étalonnées, alors l'analyse peut être réalisée quantitativement et l'ensemble des espèces en surface peuvent être dosées (de l'ordre du μmole par gramme d'échantillon). Les analyses thermiques par TPD-MS ont été utilisées dans nos différentes études afin de caractériser les modifications de la chimie de surface de nos matériaux à base de carbone poreux.

3.3.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé au cours de nos différentes études est représenté sur la Figure 5. Une masse de 2 – 15 mg d'échantillon est placée dans une nacelle en quartz puis dans un four tubulaire. L'échantillon est mis sous un vide primaire puis secondaire (pression de l'ordre de 10^{-8} torr) entre 4 et 24 heures afin de désorbés le plus possible les molécules d'eau et les composés organiques volatils pigés dans la porosité. Un spectre de masse dit « résiduel » est toujours réalisé avant toute analyse qui correspond aux gaz résiduels présents dans le système en l'absence d'échantillon. Le spectre résiduel est soustrait par la suite de celui de l'échantillon. Par ailleurs, il est important de réaliser un ajustement de la sensibilité du spectromètre de masse par l'ajout d'une quantité connue d'azote. L'analyse thermique est ensuite réalisée, l'échantillon est chauffé jusqu'à 950°C avec une vitesse de chauffe de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pour certains échantillons (Chapitre 3), un palier à 160°C pendant 30 min a été utilisé pour éviter de saturer le spectromètre de masse avec une pression totale trop élevée. Les fonctions de surface où les molécules physisorbées sont décomposées thermiquement sous forme de gaz et vont être pompés en continu vers la chambre d'ionisation du spectromètre de masse afin d'y être analysées. L'acquisition des données et leur exploitation sont par la suite réalisées par un programme informatique développé au laboratoire.

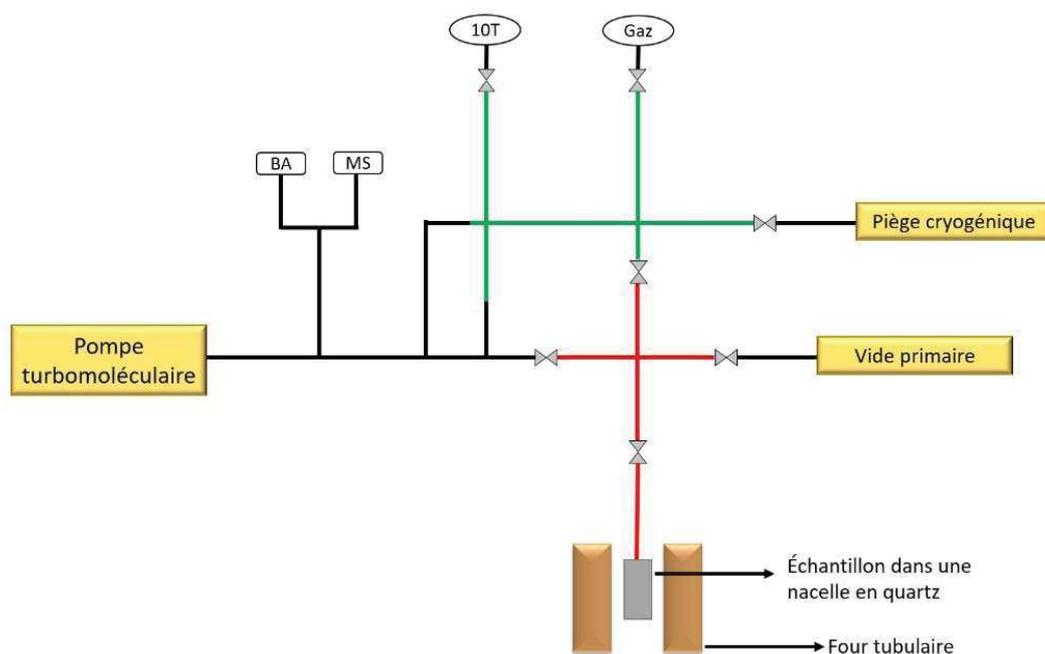


Figure 5 : Schéma simplifié du dispositif expérimental de la technique TPD-MS.

3.3.3 Conditions expérimentales pour une analyse quantitative

En mode quantitative, la TPD-MS du matériau étudié va être réalisé comme décrit précédemment et les gaz désorbés vont être identifiés à partir de leurs pics « m/z » caractéristiques. Si besoin, un piège cryogénique peut être utilisée pour l'analyse des gaz désorbés faiblement concentrés. Ensuite, la rampe du dispositif est étalonnée à partir d'un échantillon pur de chaque gaz identifié. Le but est de calculer leurs pressions partielles à partir des intensités des différents pics « m/z » de leurs spectres de masse en connaissant la température T de la rampe d'analyse, dans une gamme de pression allant de $5 \cdot 10^{-6}$ à $2 \cdot 10^{-5}$ Torr. La pression partielle d'un gaz (noté G) est calculée à l'aide de la loi des gaz parfaits selon l'équation suivante^{21,22} :

$$P_G(t) = \frac{n_G(t) \cdot R \cdot T}{Q_G}$$

avec :

$P_G(t)$: la pression partielle du gaz G à l'instant t

$N_G(t)$: le flux molaire (mol/s) du gaz G à l'instant t

R : la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : la température ambiante exprimée en Kelvin,

Q_G : la vitesse de pompage du gaz G en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

On peut ensuite remonter à la quantité totale de gaz G présent entre l'instant t et t+dt à l'aide de l'équation suivante^{21,22} :

$$N_G = \frac{Q_G}{R \cdot T} \cdot \int_t^{t+dt} (P_G(x) dx)$$

Pour finir, un spectre composé de la somme des pressions partielles des gaz étalons en fonction de la température est réalisé et comparé à celui de la pression totale mesurée au niveau du spectromètre d'un échantillon donné. Si les deux courbes ont une forme similaire, alors l'ensemble des gaz désorbés et donc des espèces adsorbées en surface peuvent être identifiées et quantifiées.

3.3.4 Caractérisation des fonctions chimiques présentes à la surface des carbones poreux

Il existe de très nombreuses études concernant la caractérisation par TPD-MS de groupements oxygénés à la surface des carbones. Les gammes de température utilisées afin de définir les

fonctions oxygénées en surface présentées sur la Figure 6 sont basées sur les travaux de l'équipe de Figueiredo ²³. Ces fonctions vont se décomposer lors de la TPD-MS en diverses molécules telles que H₂O, CO, CO₂ et H₂. Un spectre CO₂ est habituellement décomposé en trois contributions : les acides carboxyliques (200 – 450 °C), les anhydrides (520 – 680 °C) et les lactones (650 – 820 °C) ²⁴. Concernant les fonctions anhydrides, elles se décomposent en CO₂, mais aussi en CO avec un pic qui a la même forme et intensité que celui du CO₂. La présence de groupements anhydrides peut aussi provenir de la condensation de deux fonctions carboxyliques adjacentes sous l'action du traitement thermique, aspect qui est abordé dans le chapitre 4. Un spectre CO inclue non seulement la présence des anhydrides, mais aussi des phénols (600 – 700 °C), des carbonyles/quinones (700 – 950 °C), des cétones/aldéhydes (700-950°C) et pour finir des pyrones/chromènes (900 – 1000°C) ²⁴.

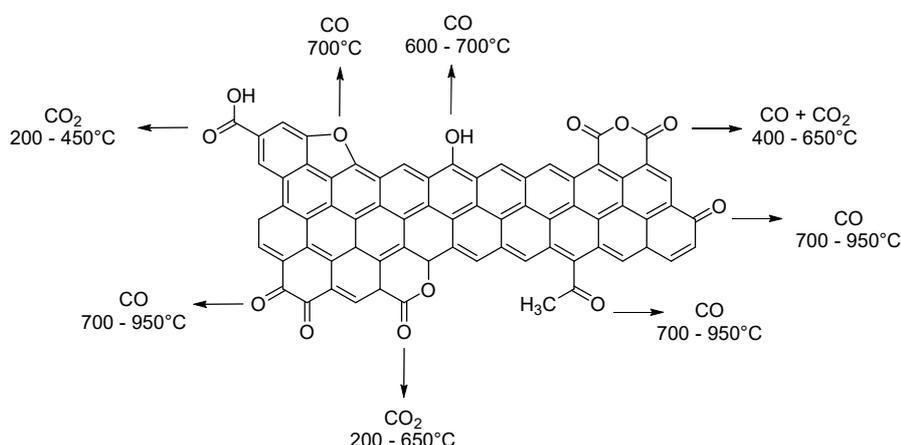


Figure 6 : Décomposition thermique des fonctions oxygénées à la surface d'un carbone poreux lors d'une analyse par TPD-MS.

À l'opposé, l'analyse qualitative et quantitative des groupements azotés insérés par dopage et, encore plus, les fonctionnalisations (greffage et imprégnation) de diverses molécules à la surface des matériaux carbonés sont très peu caractérisées et étudiées par TPD-MS. En effet, même si on peut admettre qu'un type de fonction se décompose en un gaz donné, des recombinaisons et d'autres réactions secondaires peuvent se produire de manière systématique dans ces cas. De ce fait, une grande précaution doit être prise lors de l'association entre des fonctions à la surface d'un carbone et les gaz désorbés issus de leur décomposition ²⁴.

Par ailleurs, il est important de préciser qu'il existe certaines incohérences dans la littérature relatives aux températures de décomposition des fonctions de surfaces en fonction des propriétés texturales du matériau ou encore selon les paramètres expérimentaux utilisés (vitesse de chauffe, dimensions du four...).

4. Spectroscopie de photoélectrons X

La technique de spectroscopie des photoélectrons (XPS, pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) a été utilisée pour l'analyse élémentaire de la surface des matériaux. Il est important de préciser que la profondeur analysée est d'environ 80 Å autrement dit l'analyse porte sur uniquement quelques couches atomiques en surface. De manière générale, il est possible d'analyser qualitativement et quantitativement la composition chimique d'un matériau par XPS, préférentiellement de sa surface, et de déterminer les espèces chimiques présentes en surface. Cette technique est basée sur le processus de photo-émission : le matériau est excité par un faisceau monochromatique de rayons X et les atomes de surface émettent des photoélectrons, pour se désexciter, dont l'énergie cinétique est reliée à l'énergie de liaison avant éjection. L'énergie de liaison de l'atome émetteur varie en fonction de sa nature, de son environnement chimique et de son degré d'oxydation. C'est donc une analyse élémentaire qui décrit l'appartenance chimique et les propriétés électroniques des atomes de surface. Du point de vue expérimental, nos analyses XPS ont été obtenues à l'aide d'un spectromètre SCIENTA 200 équipé d'un analyseur hémisphérique avec une énergie de passage constante de 100 eV en mode de transmission. Le faisceau incident utilisé est une source monochromatique Al K α (1486,6 eV) et le détecteur utilisé est placé à un angle de 90° par rapport à ce faisceau incident. Les analyses XPS sont réalisées sous un vide de 10⁻⁹ mbar. Les spectres de survol de certains de nos échantillons ont été enregistrés afin de déterminer leurs teneurs chimiques en différents éléments (carbone, oxygène, azote, argent, cuivre...). Par ailleurs, là où il a été nécessaire, des spectres « haute définition » ont été réalisés afin de déterminer la nature des liaisons chimiques correspondant à un atome donné.

Références

1. Lippens, B. C., Linsen, B. G. & Boer, J. H. D. E. *J. Catal.* **37**, 32–37 (1964).
2. McEnaney, B., Masters, K.J. *Thermochimica Acta.* **82**, 81-102 (1984).
3. Stoeckli, H. *Carbon.* **28**, 1-6(1990).
4. Rouquerol, F. Rouquerol, J., Sing, K. *Adsorption by powders and porous solids principles, methodology, and applications.* Academic Press, San Diego (1999).
5. Pure, U. *Pure and Appl. Chem.* **54**, 2201-2218 (1982).
6. Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319 (1938).
7. Parra, J. B., Sousa, J. C., Bansal, R. C., Pis, J.J. *Adsorption Science and technology*,
8. Stoeckli, F., Centeno, T., *Carbon*, **43**, 1184-1190 (2005).
9. Kaneko, K., Ishii, C. *Colloids and Surface*, **67**, 203-212 (1992).
10. Huston, N. D., Yang, R. T., *Adsorption*, **3**, 189-195 (1997).
11. Centeno, T. A., Stoeckli, F. *Carbon*, **48**, 2478-2486 (2010).
12. Joyner, L. G., Barrett, E. P., Skold, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3155-3158 (1951).
13. Guillet-Nicolas, R., Yang, C., Thommes, M. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 9344-9355 (2010).
- 14.a Williams, D. B., Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy* (Springer US, 2009).
- 14.b M. Karlik. Etude des métaux par microscopie électronique en transmission. *Techniques de l'ingénieur*, vol. **M 4 134**, pages 1–16 (2008).
15. Pennycook, S., Nellist, P. *Scanning Transmission Electron Microscopy*, Springer New York (2011).
16. Baker, R. T. K., Harris, P. S. *J. Phys. E*, **5**, 793 (1972).
17. Jiang, Y. *et al. Nano Res.*, 1-26 (2017).
18. Su, D. S., Zhang, B. *Chem. Rev.* **115**, 2818-2882 (2015).
19. De Jonge, N., Pfaff, M., Peckys, D. B. *Chapter one, Practical Aspects of Transmission Electron Microscopy in Liquid in Advances in Imaging and Electron Physics* (ed. Hawkes, P. W. 186, 1-37 2014).
- 20.a Allard, L. F. *et al. Microsc. Microanal.* **18**, 656-666 (2012).
- 20.b De Jonge, N., M. Ross, F. *Nature Nanotechnology*, **6**, 695-700 (2011).
21. A. Brenner, D.A. Hucul. *J. Catal.*, **56**, 134-138 (1979).
22. S. Derrouiche, D. Bianchi, *Langmuir*, **20**, 4489–4497 (2004).
23. Figueiredo, J. L., *et al. Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 4110-4115 (2007).
24. Axet, M.R., Dechy-Cabaret, O., Durand, J. Gouygou, M., Serp, P. *Coordination Chemistry Reviews*, **308**, 236-345 (2016).

Chapitre 3 : étude de la chimie de surface d'une fibre de carbone activé fonctionnalisée avec des oximes et des amidoximes

Nous abordons dans ce chapitre les méthodologies de synthèse et de caractérisation d'une fibre de carbone activé greffée avec des oximes et amidoximes par voie directe. Nous détaillons les principales stratégies de greffage des carbones à partir d'anilines afin de justifier notre choix d'utiliser un greffage direct de dérivés d'aniline dans l'eau. Puis, nous présentons la stratégie employée pour mettre en évidence et quantifier ces greffages par un ensemble d'analyses thermiques.

1. Introduction	71
1.1 Fonctionnalisation de carbone avec des oximes et des amidoximes.....	71
1.2 Modification de matériaux carbonés par réduction de sels de diazonium générés <i>in situ</i> à partir d'aniline	73
1.2.1 Mécanisme général.....	73
1.2.2 L'ion diazonium	74
1.2.3 Réaction spontanée de dédiazotation	74
1.2.4 Réactions secondaire	76
1.3 Modification de matériaux carbonés par greffage direct d'aniline	78
1.3.1 Etude méthodologique proposée par Lipińska <i>et coll.</i>	78
1.3.2 Mécanisme de greffage direct	79
1.4 Effet sur les propriétés texturales des structures carbonées poreuses	81
2. Greffage direct de 4-aminoacétophénone oxime et de l'amidoxime AO₁ sur une fibre de carbone activé	82
2.1 Méthodologie utilisée.....	82
2.2 Partie expérimentale.....	84
2.2.1 Fonctionnalisation de la surface du carbone FCA par greffage directe	84
2.2.2 Caractérisation des matériaux carbonés	84
2.3 Résultats	85
2.3.1 Caractérisation texturale et chimique de la fibre brute FCA.....	85
2.3.2 Chimie de surface du carbone activé FCA après imprégnation de KO ₂ et AO ₂	86
2.3.3 Chimie de surface du carbone activé FCA après greffage de KO ₁ et AO ₁	89
2.4 Discussion des résultats obtenus suite aux analyses thermiques.....	91
2.5 Caractérisations des propriétés texturales des carbones KO ₁ -FCA et AO ₁ -FCA	93
3. Conclusion.....	94
Références	96

1. Introduction

Les organophosphorés (OPs) sont des composés toxiques utilisés en tant que pesticide et comme agents neurotoxiques sous forme de gaz à des fins militaires ¹. C'est pourquoi l'élaboration de textiles alliant protection et décontamination contre ces composés est un enjeu majeur. Pour ce faire, nous avons décidé d'utiliser des tissus de carbone activés en raison de leurs propriétés d'adsorption élevées vis-à-vis des espèces gazeuses ²⁻⁵ et de leur forme aisément manipulable. D'autre part, ces textiles ont été fonctionnalisés avec des molécules de type α -nucléophile capables d'hydrolyser des vapeurs d'organophosphorés ⁶. Le choix s'est porté sur les oximes et les amidoximes qui sont des imines dont l'azote est lié à un groupement hydroxyle [-C=N-OH] (Figure 1).

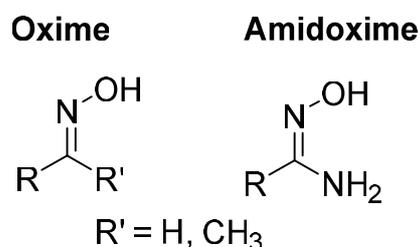


Figure 1 : Structure chimique des oximes et amidoxime.

Dans la première partie de ce chapitre, nous proposons de faire un résumé de la littérature sur les mécanismes de greffage par réduction de sels de diazonium générés *in situ* à partir de dérivés d'anilines ou par greffage direct de ces dernières. Puis dans un second temps, nous présenterons notre méthodologie de greffage et de caractérisation d'oximes et d'amidoximes à la surface d'une fibre de carbone activé commerciale.

1.1 Fonctionnalisation de carbone avec des oximes et des amidoximes

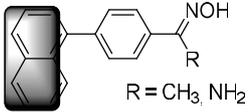
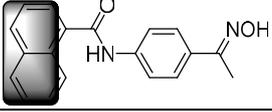
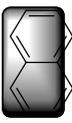
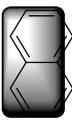
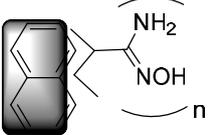
Les matériaux fonctionnalisés avec des oximes et des amidoximes ont été très étudiés ces dernières années en raison de leurs potentiels de dépollution élevés, en matière d'hydrolyse des OPs ⁷⁻⁹, d'adsorption de métaux lourds ¹⁰ et du dioxyde de carbone ¹¹⁻¹³. L'équipe de T. A. Hatton a préparé des nanofibres à partir de polyacrylonitrile où les groupements nitriles ont été convertis en amidoxime ^{8,9}. Ils ont par la suite démontré l'efficacité de leur matériau pour l'hydrolyse d'organophosphorés en présence d'eau. Tandis que A. K. Verma *et al.* ⁷ ont mis

en évidence les mécanismes d'hydrolyse catalytique d'organophosphorés à la surface de carbones activés imprégnés avec des oximes.

Le tableau 1 ci-dessous regroupe les principales stratégies utilisées pour fonctionnaliser les matériaux carbonés avec des oximes ou des amidoximes ainsi que les taux de greffage, les techniques de caractérisation utilisées et les effets sur la porosité. Les principales voies de greffage impliquent des réactions de réduction de sels de diazonium générés *in situ* à partir de dérivés d'anilines^{10,16}, des réactions multi-étapes à partir de fonctions oxygénées de surface¹⁷⁻²¹ ou bien encore des polymérisations de surface^{14, 15,22}. On observe des taux de greffage entre 0,8 et 2,6 mmol/g indépendamment de la réaction utilisée et avec des effets assez similaires sur la porosité. En effet, de fortes pertes des propriétés texturales ont été constatées avec une diminution des surfaces spécifiques entre 20 et 80 %.

Nous avons donc choisi de nous diriger vers les voies de modifications de surface qui impliquent l'utilisation de dérivés d'aniline avec un groupement en position « para » de la fonction amine de type oxime ou amidoxime. Ce sont des synthèses bien étudiées dans la littérature, faciles à mettre en œuvre dans des conditions douces et qui ne nécessitent pas d'étape d'oxydation des surfaces carbonées^{23, 26}.

Tableau 2 : Stratégies principalement utilisées pour fonctionnaliser les matériaux carbonés avec des oximes ou des amidoximes.

Réaction	Support	Taux de greffage ^a	Technique de caractérisation	Effet sur la porosité	Application	Ref.
Réaction de réduction par diazotation <i>in situ</i>						
	Carbone mésoporeux	0,8	ATG	Diminution de 42% de la surface spécifique	Adsorption d'uranium	10
	Carbone mésoporeux CMK-5	2,1	ATG, analyse élémentaire, IR	Diminution de 42 % de la surface spécifique et de 33 % du volume poreux		16
Greffage multi-étapes						
	Carbone hydrothermal	2,6	Analyse élémentaire, IR	---	Adsorption d'uranium	17
Greffage multi-étapes						
	Fibre de carbone	0,8	Analyse élémentaire, EDX, XPS, IR	Diminution de 80 % de la surface spécifique et du volume poreux	Adsorption d'uranium	18
	Carbone hydrothermal	1,2	Analyse élémentaire, IR	---	Adsorption de métaux lourds	19
	Carbone hydrothermal	1,1	Analyse élémentaire, IR	---	Adsorption d'uranium	20
	Oxyde de graphène	---	IR	---	Adsorption d'uranium	21
Polymérisation de surface						
	Composite carbone mésoporeux/polymère	0,47 – 2,1	ATG, XPS	S. spécifique : - 20 à 55 % V. poreux : - 2 à 67 % D. méso : - 30 à 61 %	Adsorption de CO ₂ et d'uranium	14,15

a : taux de greffage déterminé à partir du pourcentage massique en azote ou de la perte en masse en ATG. V. : volume ; D. : Diamètre, S. spécifique : Surface spécifique

1.2 Modification de matériaux carbonés par réduction de sels de diazonium générés *in situ* à partir d'aniline

1.2.1 Mécanisme général

Depuis les années 90, la chimie des diazoniums est couramment utilisée pour créer une liaison covalente entre une molécule et différents types de surfaces allant des carbones aux surfaces métalliques ²³. L'utilisation d'un sel de diazonium (1) ou d'une aniline (2) va permettre de générer à proximité d'une surface carbonée un cation diazonium (3) (Figure 2). Ce dernier va être réduit sur le composé solide en radical phényle (4) soit par réduction électrochimique, soit par réduction spontanée. Par la suite, une liaison C-C se forme entre l'espèce radicalaire et la surface carbonée (5) ^{24,25} (Figure 2).

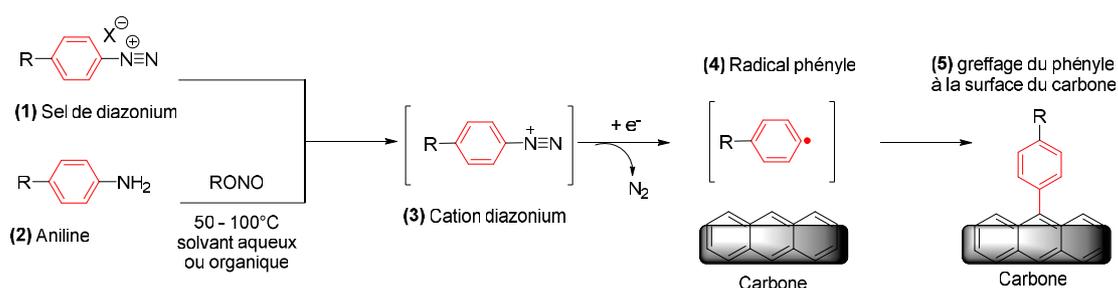


Figure 2 : Mécanisme général des réactions de greffage sur une surface carbonée par réduction d'ion diazonium.

1.2.2 L'ion diazonium

Il est à noter que la diazotation est une réaction spécifique des amines primaires ²⁷. Le cation de diazonium (3) formé possède deux azotes consécutifs en position terminale de type R-N≡N⁺. Il s'agit d'espèces très réactives, de ce fait seuls certains diazoniums aromatiques sont assez stables pour être isolés sous forme de sels (1). La synthèse de ces sels peut être longue et fastidieuse, de ce fait il est préférable de les générer *in situ*. Pour cela, un dérivé d'aniline (amine primaire aromatique) va former *in situ* un cation de diazonium en présence d'un agent oxydant. Dans un milieu aqueux, il est généralement utilisé sous forme de nitrite de sodium, alors que les nitrites d'alkyles sont privilégiés dans les milieux organiques ^{28,29}. Le succès de cette technique *in situ* réside dans le choix important de fonctions pouvant être greffées en surface. Ce procédé est principalement limité par la synthèse du dérivé d'aniline utilisé et sa stabilité dans des conditions expérimentales données lors du greffage (instabilité des sels de diazonium en milieux neutres ou basiques par exemple) ³⁰.

1.2.3 Réaction spontanée de dediazotation

L'ion diazonium peut être réduit lors d'un processus appelé dédiazotation pour former un radical phényle avec départ du groupement N_2^+ sous forme de diazote. Il existe plusieurs méthodes dont les plus communément employées sont : i) la réduction par voie électrochimique développée dans les années 90 par l'équipe de Pinson^{32-34, 39}, ii) l'utilisation d'un agent chimique réducteur comme $NaBH_4$, H_3PO_2 et les sels de cuivre^{25,38}, et iii) une réduction spontanée sur des substrats donneurs d'électrons comme les carbones et les surfaces métalliques³⁵⁻³⁷. Seule cette dernière voie utilisée au cours de cette étude sera abordée dans ce chapitre.

Afin de s'affranchir des méthodes électrochimiques, la surface à greffer doit être en mesure de réduire le cation diazonium donc de fournir les électrons nécessaires à la dédiazotation^{38, 40-42}. C'est une méthode beaucoup plus simple à mettre en place contrairement à la voie électrochimique surtout pour les matériaux sous forme de poudre. L'équipe de Bélanger a mis en évidence que les mécanismes de greffage par voie spontanée dépendaient fortement de la chimie de surface du carbone utilisé. Pour cela, ils ont étudié le greffage de nitrobenzène sur des carbones activés ayant subi différents prétraitements et dans différentes conditions³⁸. Dans le premier cas de figure, c'est le système π de la surface carbonée qui va jouer un rôle de nucléophile et transférer les électrons nécessaires à la réduction du cation (3) pour former le radical phényle (4). Il se forme alors une liaison C-C entre le radical phényle (4) et les défauts de surface^{33,38,40} (Figure 3).

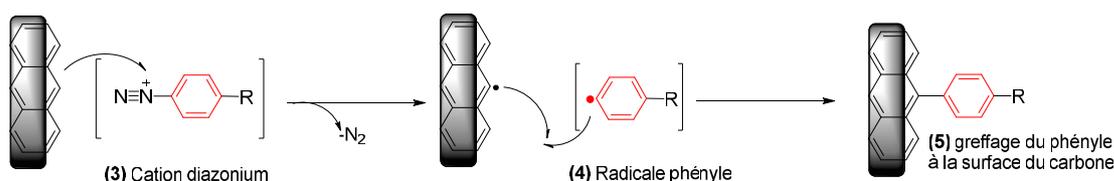


Figure 3 : Greffage spontané par attaque nucléophile du système π du carbone sur le cation diazonium avec formation d'une liaison C-C³⁸.

Dans le deuxième cas, les mêmes auteurs ont proposé un mécanisme selon lequel les fonctions carboxyliques des carbones oxydés participent et favorisent le greffage de dérivés d'aniline par un couplage entre un groupement carboxylate et un cation diazonium (3). Il pourrait s'agir d'une réaction d'oxydoréduction où la fonction carboxylate est oxydée et l'ion diazonium (3) est réduit. La fonction COO^- est décomposée en CO_2 et le radical phényle ainsi formé établit une liaison covalente avec le site vacant en surface³⁸ (Figure 4.a). Une deuxième piste implique un acide carboxylique et le cation de diazonium (3) qui conduit à la formation de la liaison C-C entre le groupement phényle et la surface carbonée³⁸ (Figure 4.b).

Il s'agit d'une réaction concertée dans laquelle la dédiazotation du cation diazonium et la décomposition du groupement COOH ont lieu simultanément.

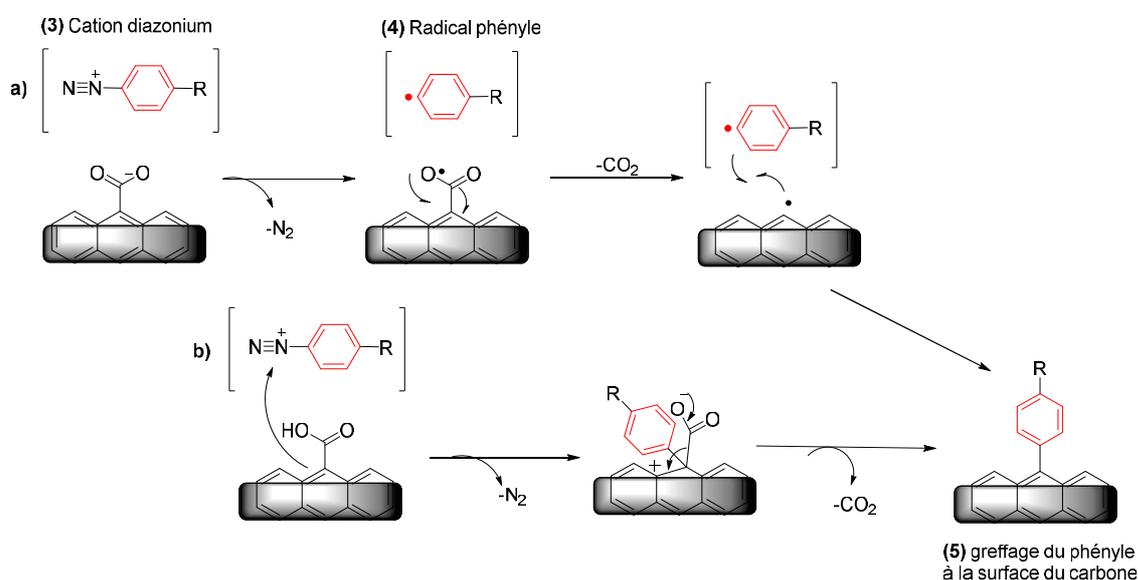


Figure 4 : a) Couplage entre un groupement carboxylique à la surface d'un carbone et un radical phényle. b) Mécanisme de greffage concerté du cation diazonium avec la décarboxylation d'un groupement COOH à la surface de matériau carboné ³⁸.

1.2.4 Réactions secondaire

Des études sur ces mécanismes de greffage notamment sur des systèmes modèles comme les nanotubes de carbone (CNTs) ont mis en évidence la présence de réactions secondaires monocouches ou multicouches ^{35,43-46}. Lors de l'utilisation d'alkyle nitrite en raison de sa forte réactivité, différentes réactions secondaires peuvent avoir lieu à la surface des carbones ^{44,45}.

- La formation de liaisons azo (6) par couplage entre le cation diazonium et la surface du carbone en ortho d'une fonction phénolique ⁴⁴ (Figure 5).
- Des espèces radicalaires oxygénées peuvent se former et se greffer en surface telles que les espèces (7) et (8) à partir du cation de diazonium et de l'alkyle nitrite utilisé ⁴⁴ (Figure 5).
- Les alkyles nitrites peuvent réagir directement avec la surface carbonée lors des réactions de greffage dans la gamme de température utilisée pour générer les sels de diazonium *in situ* ($\sim 80^\circ\text{C}$). Les alkyles nitrites se dissocient ^{45,47} pour former l'ion $[\text{NO}]^+$ ou le radical $\bullet\text{NO}$. Ces espèces réactives réagissent avec la surface carbonée

pour former des groupements nitroso en surface qui peuvent s'oxyder au cours du séchage des carbones sous air ($\sim 100^\circ\text{C}$) pour former des groupements nitro $-\text{NO}_2$ ⁴⁶.

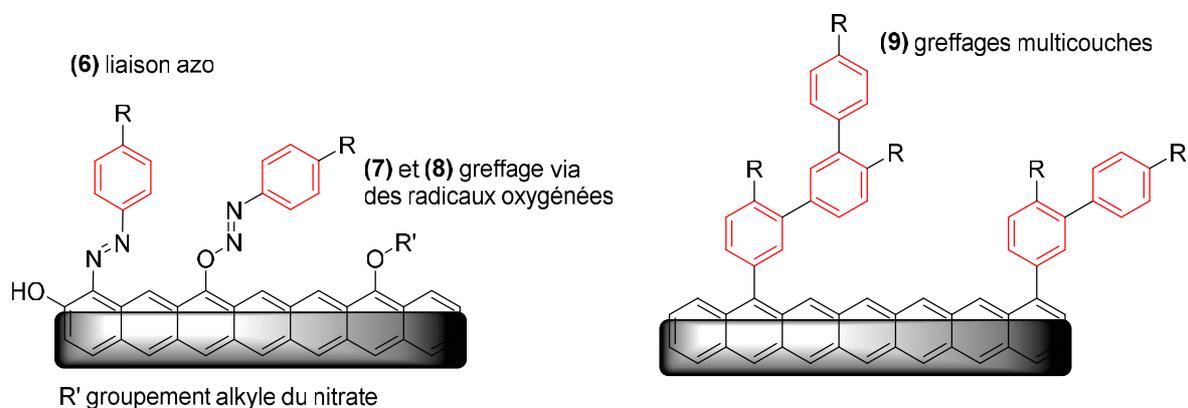


Figure 5 : Réactions secondaires possibles sur un carbone lors de l'utilisation d'alkyle nitrite dans des conditions classiques de réduction de diazonium généré *in situ*: (6) formation d'une liaison azo en ortho d'une fonction phénolique, (7) et (8) greffage via des radicaux oxygénés, (9) greffages multicouches⁴⁴⁻⁴⁶.

À l'ensemble de ces réactions secondaires monocouches, il faut rajouter aussi les greffages multicouches (9) qui ont lieu *via* une réaction en chaîne entre les radicaux phényles intermédiaires qui vont réagir avec les premiers groupements aryles déjà greffés⁴⁸ (Figure 5). Le nombre de couches greffées dépendra alors des conditions expérimentales (variation du potentiel et durée du traitement de surface pour la voie électrochimique, quantités de substrats et d'alkyle nitrite lors des réductions spontanées)⁴⁹.

Malgré la présence de réactions secondaires en surface, il s'agit d'une méthode de greffage attractive dans des conditions douces des surfaces graphitiques sans passer au préalable par une étape d'oxydation de la surface^{23,26}. De plus, des synthèses à grandes échelles allant jusqu'au kilogramme peuvent être envisagées et des procédés « verts » ont été développés (par exemple, une réaction de greffage en milieu aqueux)³¹. À l'aide des méthodes de caractérisations de surfaces usuelles^{33,39,50,51}, il est difficile de faire la part entre le taux du dérivé d'aniline en monocouche sur un carbone poreux et la quantité de molécules greffées par un ensemble de réactions secondaires. En effet, ces dernières peuvent induire une hausse des taux d'oxygène et d'azote et donc une surestimation du taux de greffage du groupement aryle en surface, en fonction de l'aniline utilisée⁴³⁻⁴⁵. L'utilisation d'une méthode de greffage par voie directe avec uniquement une aniline est une stratégie prometteuse pour limiter les réactions secondaires lors de l'utilisation d'alkyle nitrite. De cette façon, seule l'aniline en

surface est caractérisée et quantifiée.

1.3 Modification de matériaux carbonés par greffage direct d'aniline

1.3.1 Etude méthodologique proposée par Lipińska *et coll.*

Dernièrement, Lipińska *et coll.* ⁴⁴ ont décrit la possibilité de greffer directement sur une surface carbonée un groupement phényle à partir de l'aniline correspondante sans passer par la formation d'un sel de diazonium. À cet effet, ils ont réalisé une étude méthodologique à l'aide de dérivés d'aniline substituée en position para (Figure 6). Ils ont comparé le greffage de ces groupements phényles en présence ou non d'alkyle nitrite sur des nanotubes de carbone. Ainsi, pour des dérivés d'aniline avec des groupements R de types éthyle, ester et carboxylique, les pertes en masse mesurées en ATG sont très faibles comparé aux greffages en présence d'alkyle nitrite. Inversement, les pertes en masse pour les réactions de greffage avec R = -F, -NO₂, -NH₂ sont du même ordre de grandeur voire supérieur aux modifications *via* l'utilisation d'un sel de diazonium. Les mesures XPS ont révélé des proportions atomiques en C, N, O, F différentes entre les deux méthodes et la présence de groupement fluoré bien distinct (R= -F). De plus, Susana *et coll.* ⁵² ont réalisé des caractérisations Raman après greffage direct de dérivés d'aniline avec R = -OH, -I, -CO₂H et -CO₂Et. Ils ont mis en évidence une perturbation de l'aromaticité au sein de la couche externe uniquement pour les anilines parasubstituées avec les fonctions -OH et -I.

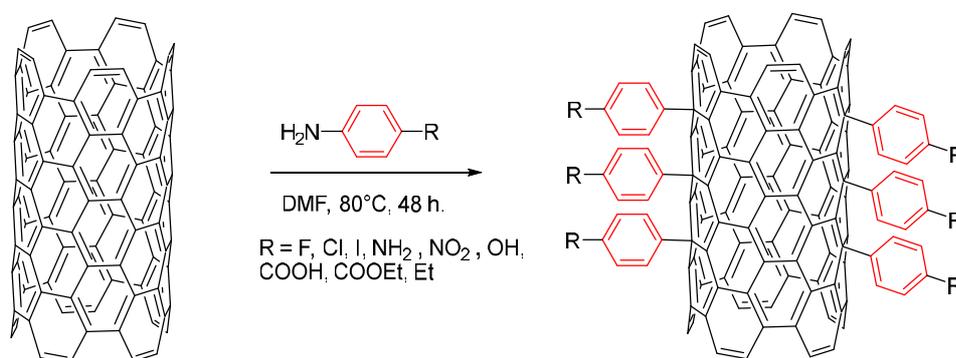


Figure 6 : Représentation schématique du greffage direct de dérivés d'anilines « parasubstitué » à la surface de nanotube de carbone décrit par Lipińska *et coll.* ⁴⁴.

L'ensemble de ces caractérisations leur ont permis d'affirmer la présence de liaisons covalentes entre certains dérivés d'aniline et la surface carbonée des CNTs par greffage direct si le groupement R de l'aniline en « para » est électroattracteur et/ou possédant des formes mésomères. De plus, le mécanisme de greffage et le type de réactions secondaires sont différents de ceux observés avec un sel de diazonium généré *in situ* en présence d'alkyle nitrite.

1.3.2 Mécanisme de greffage direct

Comme nous l'avons vu précédemment, l'utilisation d'alkyle nitrite va permettre de générer le sel de diazonium *in situ* afin de former par réduction (électrochimique ou spontanée au contact de la surface carbonée) le radical phényle, soit l'espèce réactive qui va être greffée en surface. En l'absence de cet initiateur radicalaire, Lipińska *et coll.*⁴⁴ ont suggéré que l'espèce réactive est une molécule zwitterionique. Le dérivé d'aniline donne par résonance une forme dipolaire (10) réactive qui va être stabilisée sous certaines conditions : i) la présence d'un groupement R attracteur d'électrons qui possède une ou des formes mésomères (Figure 7.a), ii) la mise en contact avec une surface apte à stabiliser cette forme par des interactions électrostatiques (comme les nanotubes de carbones et leur système d'électrons délocalisables (Figure 7.b)) et iii) l'utilisation de solvant polaire (dans cette étude : le diméthylformamide avec des traces d'eau) capables de renforcer ces forces électrostatiques stabilisantes (Figure 7.b).

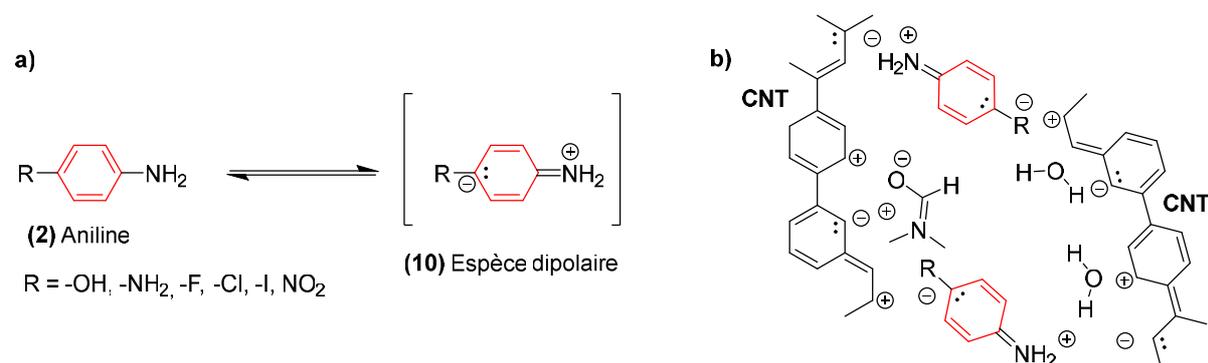
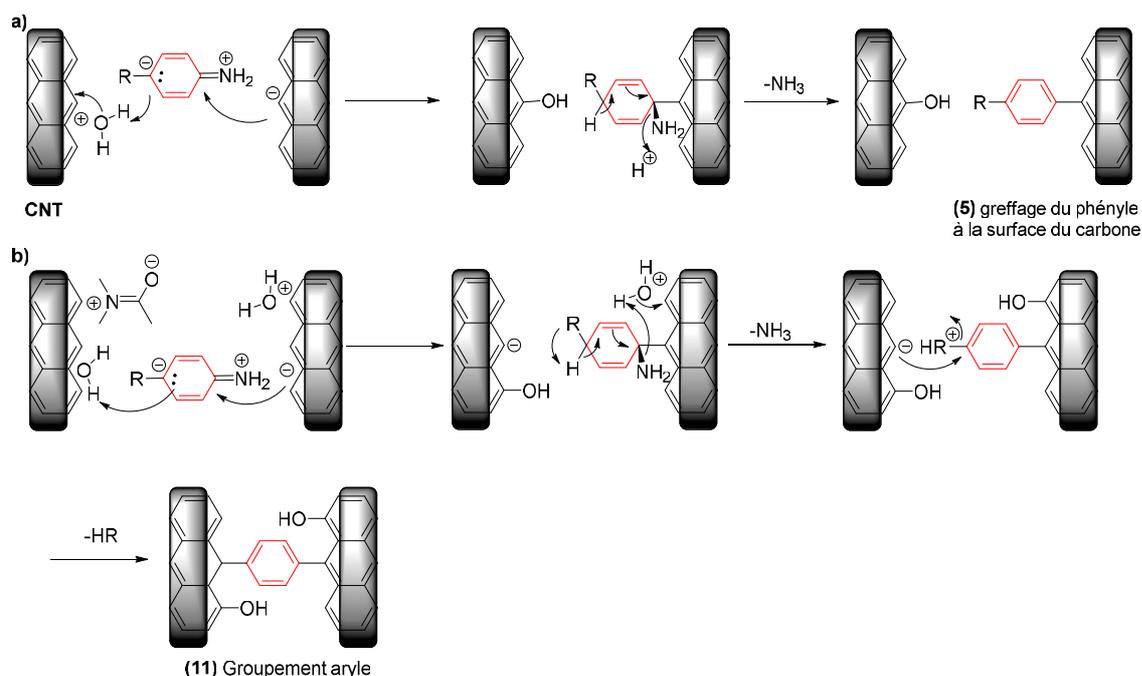


Figure 7 : a) Formation d'une structure dipolaire (10) à partir d'une aniline (2) portant un groupement électroattracteur ou qui possède des formes de résonance, b) Stabilisation de (10) à proximité de la surface des nanotubes de carbone et dans un solvant polaire (diméthylformamide avec des traces d'eau)⁴⁴.

En fonction de la nature du groupement R du dérivé d'aniline, Lipińska *et coll.*⁴⁴ ont mis en évidence différents mécanismes de greffage de l'espèce dipolaire sur la surface carbonée de nanotubes. Les mécanismes suivants décrivent le greffage des anilines testé par cette équipe avec R = -F, -NH₂, -NO₂, -OH. Le mécanisme (a) explique comment la liaison covalente se forme entre l'aniline et la surface carbonée en l'absence de nitrite avec élimination de l'amine -NH₂ et greffage du groupement phényle en surface (5) (Figure 8.a). Quant aux mécanismes (b), (c) et (d) schématisés sur la Figure 8, ils justifieraient les proportions atomiques en C, N, O, F obtenus par XPS qui sont bien différentes de celles obtenues par greffage de ces mêmes anilines en présence d'alkyle nitrite. En effet, ils ont observé des proportions élevées en carbone pour certains groupements phényles en raison du greffage d'un groupement aryle (11) avec éliminations des fonctions -R et -NH₂ (Figure 8.b). Par ailleurs, ils ont constaté par exemple la présence de différentes populations d'azote par XPS lors du greffage du 4-nitroaniline. Ceci pourrait être justifié par le mécanisme (c) avec un greffage par le groupement -NH₂ et le départ concerté du groupement R (Figure 8.c). Ce mécanisme conduit à la formation d'une liaison entre le groupement -NH₂ de l'aniline et la surface carbonée du nanotube (12). En ce qui concerne le greffage du 4-aminophénol, le mécanisme (d) par le groupement -OH (13) n'est pas à exclure (Figure 8.d). Il est à noter que des fonctions hydroxyles sont insérées en surface en raison de la participation de l'eau dans ces mécanismes (Figure 8.a,b).



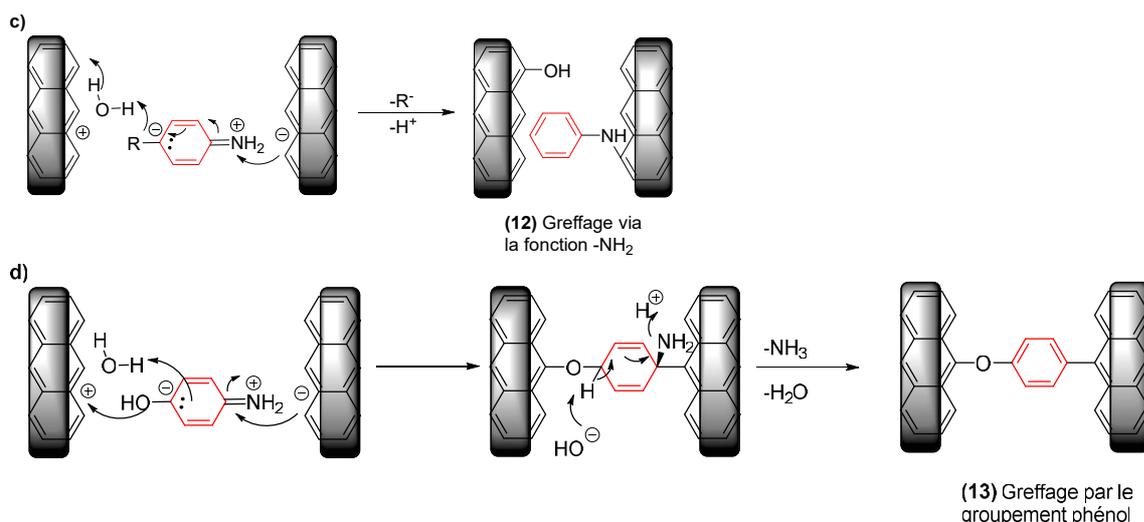


Figure 8 : Mécanismes possibles proposés par Lipińska et coll.⁴⁴ lors du greffage direct d'une espèce dipolaire sur un nanotube de carbone.

1.4 Effet sur les propriétés texturales des structures carbonées poreuses

Il est fréquemment observé après un greffage par réduction spontanée de diazonium généré *in situ* à la surface de carbones poreux une diminution de leur propriété texturale. L'équipe de Bélanger a réalisé plusieurs études afin de mieux comprendre les effets de ces greffages sur la porosité des carbones activés^{38,43,53-55}. Ils ont observé une diminution de la surface spécifique des carbones poreux dans les domaines de la microporosité et de la petite mésoporosité. Le greffage spontané de groupements phényles C₆H₅-R avec R une fonction azotée telle qu'un groupement nitro³⁸, amine^{54,55} ou nitrile⁵⁴ par diazotation *in situ* dans des conditions expérimentales identiques conduit à une perte d'environ 50 % des surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET. En effet après greffage, les pores inférieurs à 2 nm sont bloqués ou remplis avec les groupements organiques. De ce fait, une perte importante des volumes microporeux est observée ainsi qu'une forte diminution des surfaces spécifiques. Pour des molécules stériquement encombrées comme la mélamine, un faible taux de greffage accompagné d'une faible diminution de la surface BET et du volume microporeux ont été observés⁴³ à la différence des greffages des groupements phényles décrits précédemment. Le groupement aminophényle présente une taille trop importante pour accéder jusqu'à la surface des plus petits pores et limiterait donc la concentration greffée en surface. Li *et coll.*⁴⁵ ont eux aussi greffé un groupement fortement encombré ; le pentafluorophényle à la surface de carbones microporeux et mésoporeux par réduction spontanée du sel de diazonium correspondant généré *in situ*. Ils

ont observé que les micropores n'étaient pas bloqués ou remplis après greffage en raison de l'encombrement stérique de la molécule. En conséquence, le greffage avait lieu sur la surface externe et dans les mésopores.

Une perte importante des propriétés texturales lors d'un greffage d'un carbone activé peut affecter considérablement son utilisation pour une application visée^{38,43}. Il est donc important de contrôler la quantité de molécules greffées pour avoir une efficacité optimale. Ceci peut être réalisé en changeant les conditions expérimentales du greffage⁵³ ou en utilisant une molécule qui présente un encombrement stérique suffisant pour limiter sa diffusion dans la microporosité⁴³.

2. Greffage direct de 4-aminoacétophénone oxime et de l'amidoxime AO₁ sur une fibre de carbone activé

2.1 Méthodologie utilisée

L'étude que nous avons réalisée est axée sur la compréhension et la quantification du greffage d'aniline parasubstituée avec un groupement oxime ou amidoxime à la surface d'une fibre de carbone activé commerciale (FCA).

Les greffages par réduction de sel de diazonium généré *in situ* sont couramment utilisés avec succès pour fonctionnaliser des carbones poreux avec des oximes et des amidoximes telles qu'il a été reporté par Carboni *et coll.*¹⁰ et Tian *et coll.*¹⁶ (Tableau 1). Cependant comme nous l'avons mentionné précédemment, la proportion du groupement phényle peut être surestimée par la présence de fonctionnalisations non désirées due à l'utilisation d'alkyle nitrite. De ce fait, nous avons opté pour un greffage direct tel qu'il a été proposé par Lipińska *et coll.*⁴⁴. Bien qu'à l'heure actuelle cette méthode n'a été utilisée uniquement sur des systèmes modèles comme les nanotubes de carbone, elle présente un fort attrait pour quantifier uniquement les espèces greffées en surface, car ces dernières ne sont issues que d'un dérivé d'aniline, quels que soient les mécanismes mis en jeu.

Nous avons donc appliqué cette stratégie aux greffages du 4-aminoacétophénone oxime (noté KO₁) et du 4-aminobenzamide oxime (noté AO₁) sur une FCA (Figure 9). Les carbones avant et après modification ont été caractérisés par des analyses thermiques telles que l'analyse

thermogravimétrique (ATG) et la désorption programmée en température couplée à la spectrométrie de masse (TPD-MS). La corrélation de ces techniques est supposée élucider la nature et la quantité de groupements présents à la surface des structures carbonées, plus particulièrement lorsque la TPD-MS est utilisée de manière quantitative.

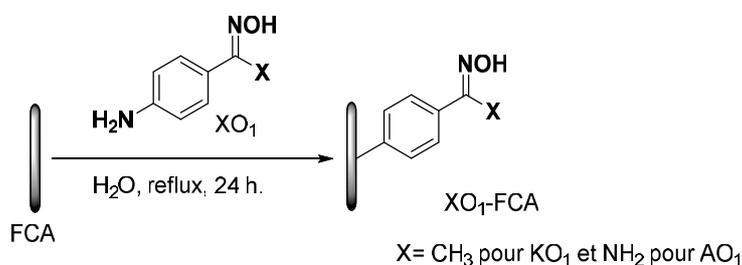


Figure 9 : Schéma réactionnel du greffage d'oximes et d'amidoximes sur une fibre de carbone FCA.

Plusieurs interrogations se posent afin de savoir si on est en mesure de quantifier la fonctionnalisation d'un carbone activé avec ces molécules : i) les fonctions oximes et amidoximes sont-elles réactives vis-à-vis d'une surface carbonée dans ces conditions de greffage ? ii) et comment quantifier ces molécules par analyse thermique ?

Afin de répondre à la première interrogation, les dérivés phényles acétophénone oxime (notés KO₂) et benzamide oxime (notés AO₂) ont été imprégnés dans les mêmes conditions que le greffage des molécules KO₁ et AO₁. De cette façon, l'absence du groupement amine -NH₂ en para de ces oximes et amidoximes aromatiques permettra d'apporter des informations concernant leurs réactivités ou non vis-à-vis d'une surface carbonée. Concernant la quantification de l'ensemble de ces molécules après les avoir mis en contact avec le carbone poreux FCA, il a été choisi d'utiliser l'ensemble des gaz désorbés contenant de l'azote en TPD-MS comme marqueur. Pour cela, seuls les oximes KO₁ et KO₂ ainsi que les amidoximes AO₁ et AO₂ présentent des fonctions azotées susceptibles d'être détectées par TPD-MS. Autrement dit, le carbone activé sélectionné ne présente pas d'azote dans sa composition chimique comme nous le verrons ultérieurement. Par ailleurs, contrairement au protocole proposé par Lipińska et coll. ⁴⁴, nous avons utilisé l'eau comme solvant et non le diméthylformamide (DMF). Ils ont constaté par analyse XPS que le DMF n'est pas un solvant inerte au contact du carbone. De ce fait, des traces d'azote ont été mesurées lors du greffage direct d'aniline parasubstituée avec des fonctions dépourvu d'azote. Pour finir, il n'aurait pas été possible d'utiliser l'azote comme marqueur de quantification avec l'utilisation d'alkyle nitrite en vue des nombreux greffages secondaires d'espèces azotées à la surface des carbones poreux lors de son usage, comme nous l'avons constaté ultérieurement.

La comparaison des données expérimentales obtenues sur ces différents échantillons permettrait de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors des greffages directs d'aniline p-substituée avec l'oxime KO₁ et l'amidoxime AO₁. Toutefois, le confinement de ces molécules dans la porosité de la fibre lors d'analyses thermiques peut compliquer l'interprétation des données car des réactions secondaires sont susceptibles de s'y produire. En outre, il est parfois difficile de discriminer la quantité physisorbée de celle chimisorbée pour une molécule présente dans la porosité d'un matériau carboné.

2.2 Partie expérimentale

La fibre de carbone activé commerciale FCA utilisée dans cette étude, FR-25, a été fournie par la société Kuractive. Avant fonctionnalisation, la fibre a été lavée à reflux dans de l'eau pendant 24h, puis séchée à 100 °C pendant une nuit. Les composés 4-aminoacetophenone oxime (KO₁), acétophénone oxime (KO₂), 4-aminobenzamide oxime (AO₁) et benzamide oxime (AO₂) ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich et utilisés tels quels.

2.2.1 Fonctionnalisation de la surface du carbone FCA par greffage directe

La fonctionnalisation du carbone FCA avec les molécules KO₁ et AO₁ a été réalisée par modification du protocole établi par Lipińska et coll.⁴⁴. Pour ce faire, 11 mmoles d'aniline p-substituée ont été dissous dans 100 ml d'eau contenant 330 mg d'FCA. Le mélange a été chauffé à reflux pendant 24 heures. Par la suite, les fibres ont été abondamment lavées à l'eau désionisée (environ 500 ml) puis à l'éthanol (environ 500 ml) pour éliminer l'excès d'aniline p-substituée. Les échantillons ont été notés KO₁-FCA et AO₁-FCA. Ensuite les fibres ont été séchées sous vide à 60 °C pendant 12h. La même procédure a été utilisée pour l'imprégnation du carbone FCA avec l'acétophénone oxime (KO₂) et le benzamide oxime (AO₂) et noté KO₂-FCA et AO₂-FCA.

2.2.2 Caractérisation des matériaux carbonés

Les propriétés texturales des carbones FCA, KO₁-FCA et AO₁-FCA ont été déterminées par manométrie d'azote à 77K. Avant analyse, tous les échantillons ont été dégazés pendant une

nuit sous vide à 80 °C sur le port de dégazage puis 4h à 80°C sur le port d'analyse. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour analyser les paramètres d'adsorption, soit la surface spécifique (S_{DFT}) et le volume des micropores (largeur de pores inférieure à 2 nm) (V_{micro}).

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée sur environ 20 mg d'échantillon entre 30 et 1000 °C avec une vitesse de chauffe de 2°C/min sous un flux d'azote gazeux. L'analyse TPD-MS a été utilisée pour étudier l'évolution qualitative et quantitative des gaz désorbés lors de la décomposition thermique des FCA modifiées. Dans une procédure typique, environ 10 mg de fibre ont été placés dans un tube en quartz puis dans un système sous vide. L'échantillon a été chauffé jusqu'à 160°C avec une vitesse de chauffage de 2°C/min et, au bout de 30 minutes, la température a été augmentée jusqu'à 950°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. Les gaz désorbés ont été analysés par spectromètre de masse (TPD-MS). À cette fin, l'acquisition des masses a été enregistrée avec des rapports masse / charge de 1 à 150. Chaque gaz désorbé a été étalonné pour être quantifié lors des analyses par TPD-MS. Les espèces calibrées sont les suivantes; H₂ (m/z = 2), NH₃ (m/z = 17), N₂ (m/z = 28), H₂O (m/z = 18), HCN (m/z = 27), CO (m/z = 28), CO₂ (m/z = 44), ainsi que l'aniline (m/z = 93) et le benzonitrile (m/z = 103). Pour chaque échantillon, la pression totale de gaz issue de l'expérience TPD-MS a été comparée à celle calculée à partir de la somme des pressions partielles de gaz étalonnés afin de valider la quantification des espèces désorbées.

2.3 Résultats

2.3.1 Caractérisation texturale et chimique de la fibre brute FCA

La fibre de carbone activé utilisée dans cette étude est une fibre de carbone non tissée comme présentée sur l'image SEM de la Figure 10.a. Les caractéristiques texturales ont été déterminées par manométrie d'azote à 77K et la chimie de surface par TPD-MS ; les données sont listées dans la Figure 10. La fibre FCA possède une isotherme de type I, typique de matériaux microporeux, avec une distribution en taille des pores étroite inférieure à 2 nm, une surface spécifique de 1552 m²/g et un volume microporeux de 0,63 cm³/g (Figure 10.b). La composition chimique de la fibre mesurée par TPD-MS montre que la fibre présente très peu de groupements oxygénés (1,1 mmol/g), probablement du fait de son procédé de préparation (Figure 10.d). Les groupements oxygénés de surface se décomposent et désorbent sous forme

de CO et CO₂ lors de la TPD-MS. Les groupements carboxyliques et anhydrides (0,3 mmol/g) sont décomposés entre 100 et 550°C sous forme de CO₂, tandis que les fonctions plus stables comme les carbonyles et les phénols (0,8 mmol/g) sont décomposées à plus hautes températures (400 – 950°C) sous forme de CO ^{56,57}. De plus, de l'eau piégée dans la porosité désorbée à faible température et un pic d'hydrogène à haute température ont été observées due au clivage des fonctions C-H en surface.

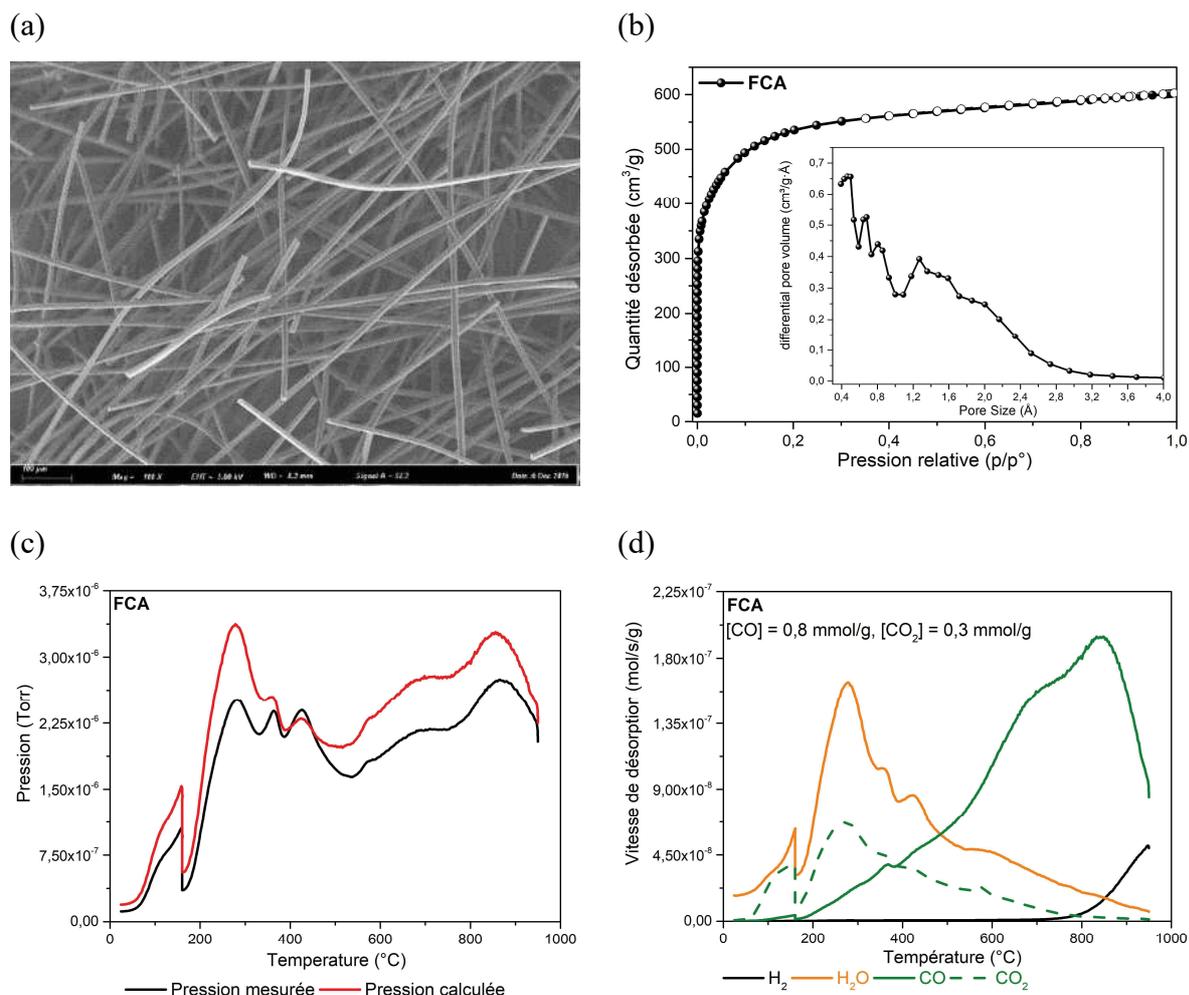


Figure 10 : a) Image MEB de la fibre FCA. b) Isotherme d'adsorption à l'azote à 77 K et distribution en taille des pores (calculée par la méthode DFT). c) Pressions mesurée et calculée au cours de la TPD-MS de FCA (30°C-160°C, 30min à 160°C, 160°C-950°C 5°C/min).d) La nature chimique des gaz désorbés.

2.3.2 Chimie de surface du carbone activé FCA après imprégnation de KO₂ et AO₂

Les analyses thermogravimétriques des carbones imprégnés KO₂-FCA et AO₂-FCA ont été réalisées sous azote entre 30°C et 1000°C. Les profils ATG et les dérivées correspondantes

(DTG) sont illustrés sur les Figure 11.c,d et 12.a. Les pics DTG pour des températures inférieures à 100°C marquent la désorption de l'eau piégée dans la porosité malgré le séchage à 60°C sous vide, tandis que les pics visibles pour des températures supérieures à 800°C sont liés à la gazéification de certains groupes fonctionnels de la structure carbonée. Les variations de masse entre 100 – 400°C pour KO₂-FCA et AO₂-FCA sont respectivement de 1,8 % et 12 % par rapport au carbone brut FCA. Ces événements thermiques débutent dans la même gamme de température que les décompositions de KO₂ et de AO₂ purs (non supportés sur le carbone), et s'achèvent à plus haute température (Figure 11.a,b).

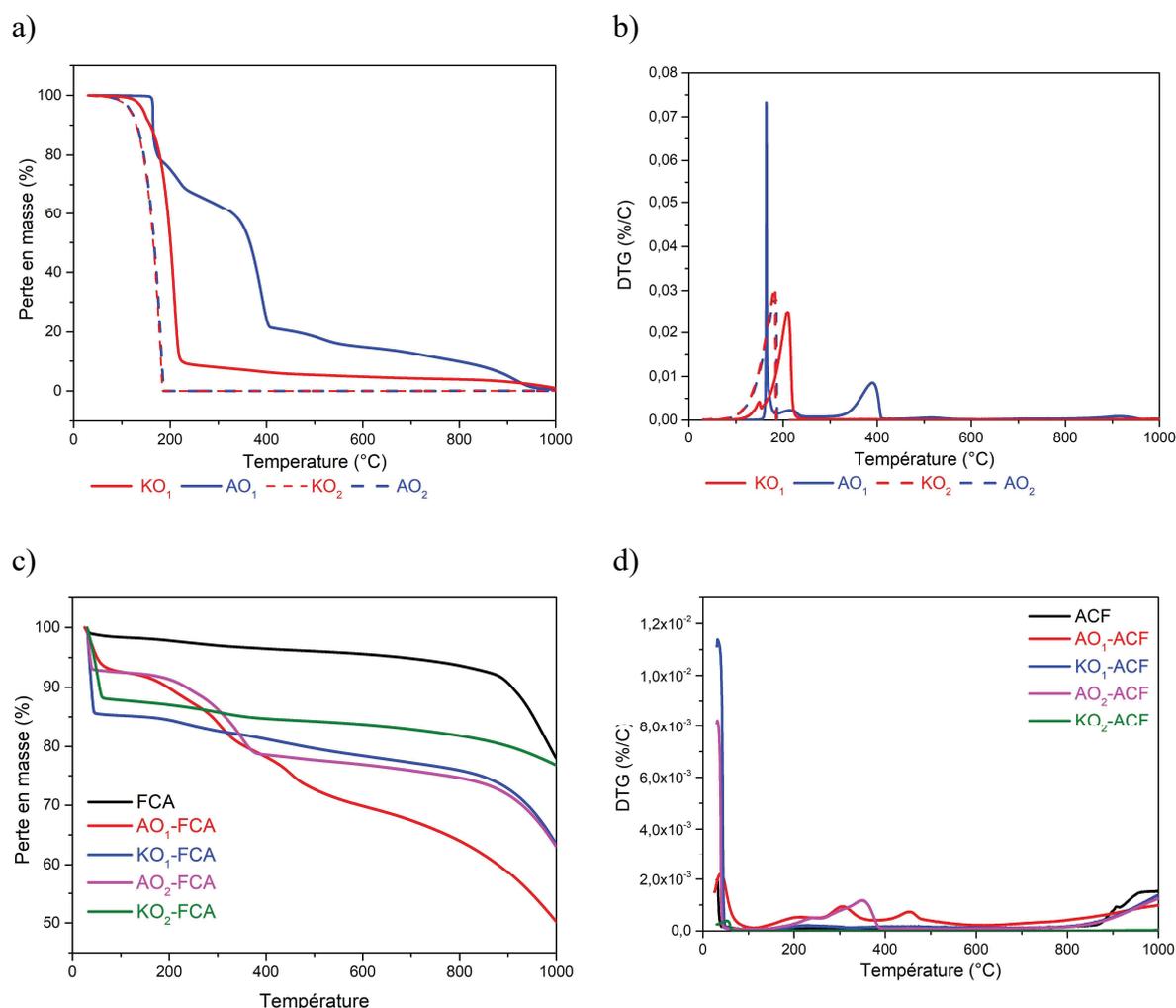


Figure 11 : a) et b) Courbes expérimentales obtenues par ATG/DTG pour les oximes KO₁, KO₂ et pour les amidoximes AO₁, AO₂ non supporté sur la fibre FCA (30 – 1000 °C, 5°C/min, N₂). c) et d) Courbes ATG/DTG après imprégnation (KO₂-FCA, AO₂-FCA) et greffage (KO₁-FCA, AO₁-FCA) sur la fibre de carbone (30 – 1000 °C, 5°C/min, N₂).

Afin de déterminer si les molécules KO₂ et AO₂ sont seulement physisorbées dans la porosité du carbone FCA ou greffées en surface *via* une réaction des groupements oxime ou

amidoxime, les carbones KO₂-FCA et AO₂-FCA ont été analysés par TPD-MS. Les variations de pressions mesurées et calculées pour ces carbones sont représentées sur les Figure 13.a,b et se révèlent être identiques. Cela démontre que nous sommes dans des conditions nous permettant d'identifier et quantifier toutes les espèces désorbées.

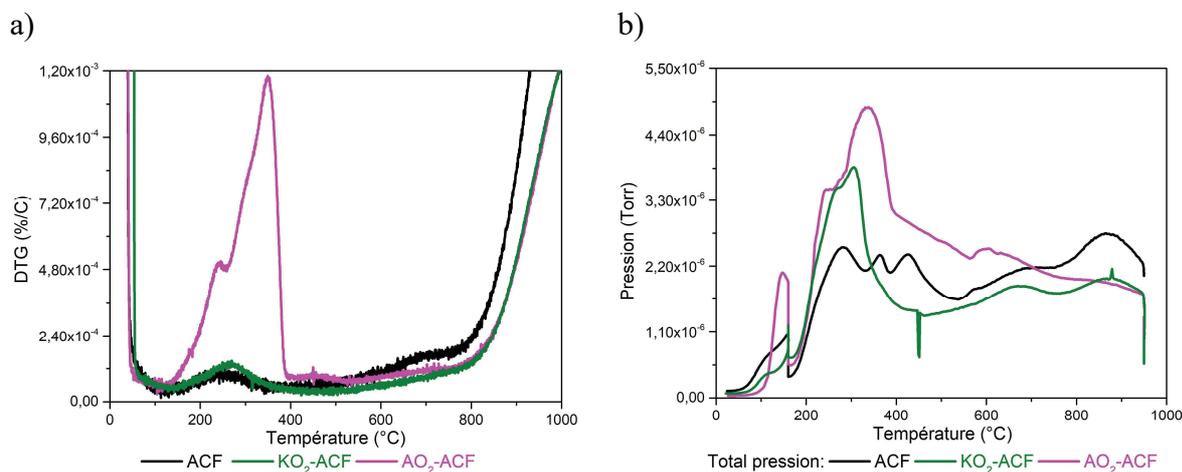


Figure 12 : a) Profils DTG (30 – 1000 °C, 5°C/min, N₂), et b) pression mesurée au cours des TPD-MS des fibres FCA, KO₂-FCA et AO₂-FCA (30°C-160°C, 30min à 160°C, 160°C-950°C 5°C/min).

Les variations de pression et de masse mesurées au cours de la TPD-MS et de l'ATG pour KO₂-FCA sont dans les mêmes gammes de température. De plus les variations sont très faibles par rapport au carbone brut FCA (Figure 12). Le décalage entre les pics DTG et TPD-MS est dû à l'utilisation de conditions légèrement différentes: la TPD-MS est réalisée sous vide avec un plateau à 160 °C puis une montée en température jusqu'à 950 °C tandis que la mesure ATG a été réalisée sous flux d'azote à pression atmosphérique jusqu'à 1000 °C. Comparée à la fibre brute FCA, une désorption de benzonitrile est observée en TPD-MS (Figure 13.c) ; elle est très probablement due à la décomposition thermique de l'acétophénone oxime KO₂ physisorbée ou chimisorbée dans la porosité du carbone⁵⁸⁻⁶⁴.

Pour l'échantillon AO₂-FCA, la courbe de variation de la pression mesurée lors de l'analyse TPD-MS est large avec plusieurs pics entre 160 °C et 950 °C (Figure 12). L'espèce principale désorbée est aussi le benzonitrile pour cette gamme de température (Figure 13.d) avec un maximum vers 350°C. Cette désorption est liée à la décomposition de AO₂ en benzonitrile physisorbée ou chimisorbée dans la porosité de FCA⁶⁵. Il convient de signaler que des condensations à basse température au niveau des lignes de sortie du four de l'installation expérimentale de la TPD-MS sont possibles et entraîne les désorptions « retardées » de benzonitrile jusqu'à 950 °C. De ce fait, la comparaison avec l'analyse thermogravimétrique

n'est pas possible. Des traces de N_2 et NH_3 sont aussi observées en TPD-MS dues à divers réarrangements et décompositions en surface lors de l'analyse thermique (Figure 13).

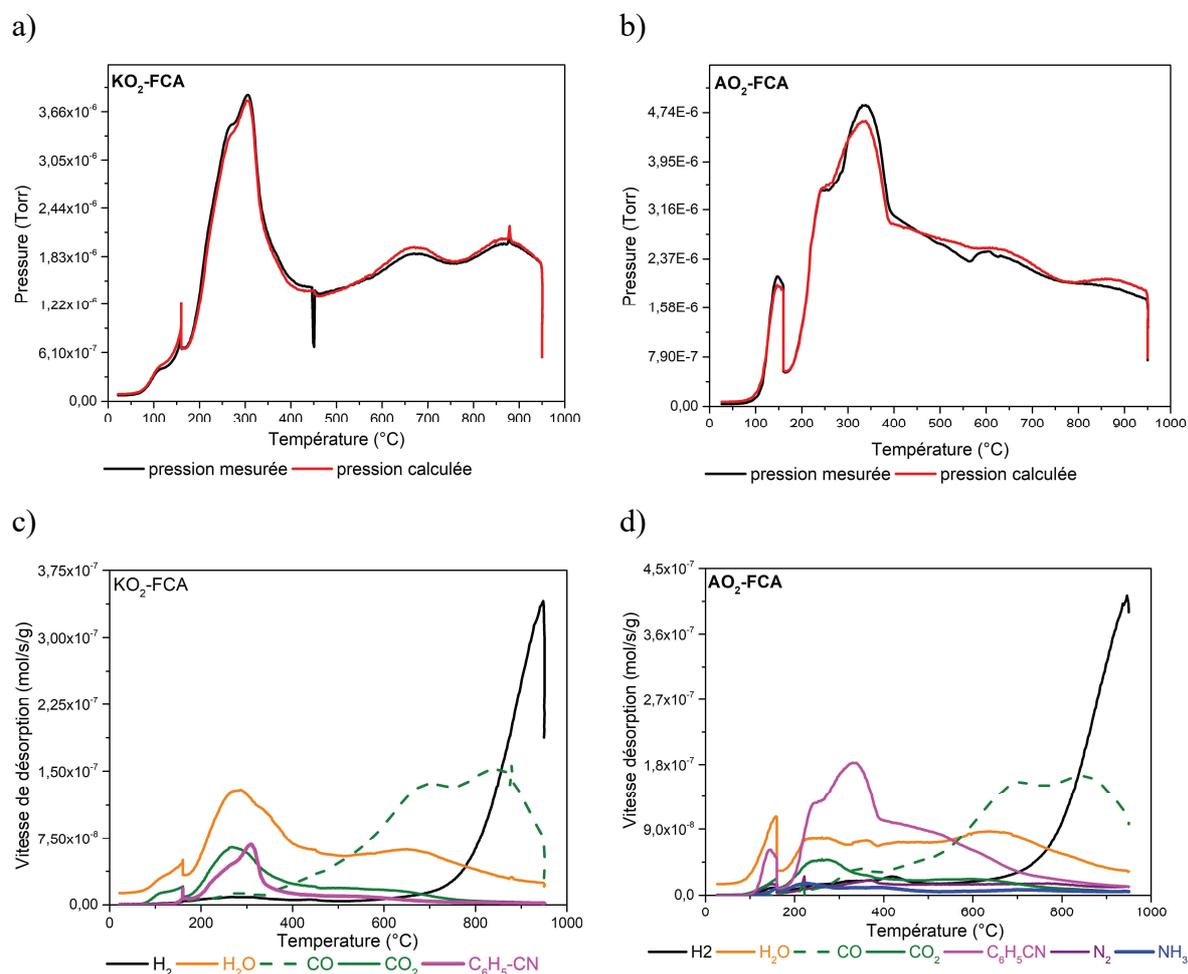


Figure 13 : a) et b) Pressions mesurées et calculées lors des TPD-MS de KO₂-FCA et AO₂-FCA. c) et d) Les types des gaz désorbés quantifiés au cours des TPD-MS des fibres FCA, KO₂-FCA et AO₂-FCA (30°C-160°C, 30min à 160°C, 160°C-950°C 5°C/min).

2.3.3 Chimie de surface du carbone activé FCA après greffage de KO₁ et AO₁

Les analyses thermogravimétriques des carbones imprégnés KO₁-FCA et AO₁-FCA sont illustrées dans les Figure 11.c,d et 14.a. Les variations de masse entre 100°C et 400°C de ces carbones par rapport à la fibre brute sont de 2 % et 12,7 % pour KO₁-FCA et AO₁-FCA. Entre 400 et 1000°C, seul le carbone AO₁-FCA présente une variation de masse significative (~ 9 % par rapport au carbone brut). La comparaison avec le profil ATG du carbone AO₁-FCA et de la molécule AO₁ non supportée (Figure 11.a,b) ne permet pas cependant de trancher entre la physisorption ou le greffage de la molécule AO₁ sur le matériau carboné.

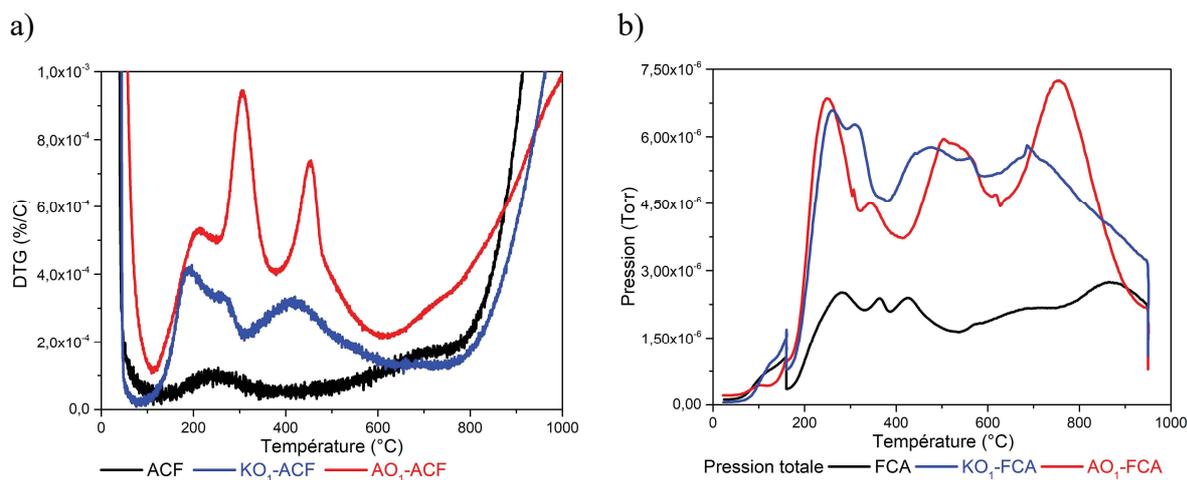


Figure 14 : a) Profils DTG (30 – 1000 °C, 5°C/min, N₂), et b) pression mesurée au cours des TPD-MS des fibres FCA, KO₁-FCA et AO₁-FCA (30°C-160°C, 30min à 160°C, 160°C-950°C, 5°C/min).

Les carbones KO₁-FCA et AO₁-FCA ont aussi été analysés par TPD-MS. La similitude des pressions mesurées et calculées (Figure 15.a,b), nous indique que l'ensemble des espèces désorbées ont été identifiées et surtout qu'elles sont quantifiables.

Les variations de pression au cours des TPD-MS sont dans la même gamme de températures que les variations de masse des ATG (Figure 14) pour les carbones KO₁-FCA et AO₁-FCA. Les espèces azotées majoritaires désorbées sont HCN pour KO₁-FCA et HCN et NH₃ pour AO₁-FCA. La désorption de HCN est faible entre 200 – 500°C puis intense jusqu'à 950°C pour les deux carbones. La désorption de NH₃ se fait en deux temps, avec un premier pic à 250°C et un deuxième à 600°C. On observe aussi, même si en quantité plus réduite, la désorption de composés aromatiques comportant de l'azote tels que le benzonitrile et l'aniline jusqu'à 600°C.

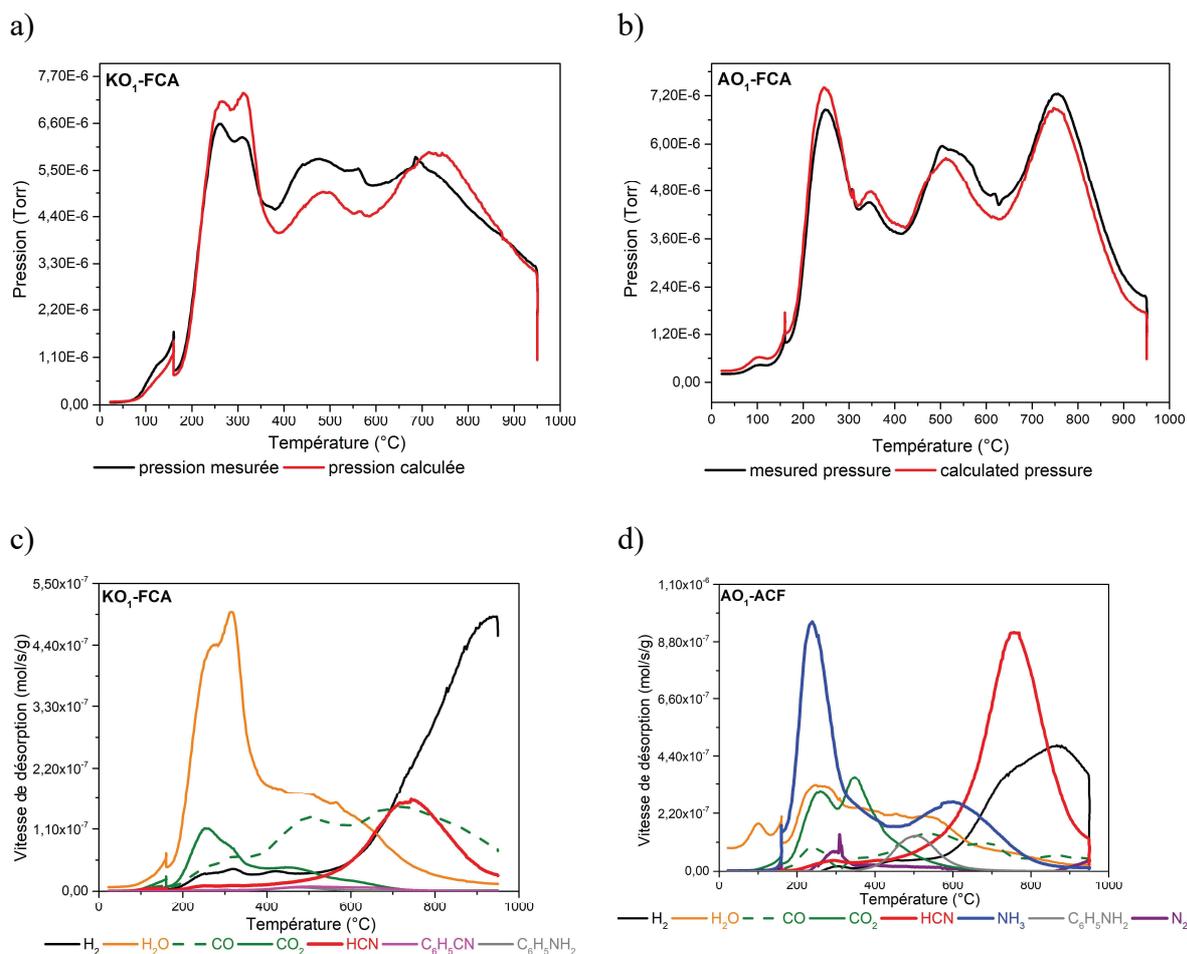


Figure 15 : a) et b) Pressions mesurées et calculées lors des TPD-MS de KO₁-FCA et AO₁-FCA. c) et d) Types des gaz désorbés et quantifiés au cours des TPD-MS des fibres FCA, KO₁-FCA et AO₁-FCA (30°C-160°C, 30min à 160°C, 160°C-950°C 5°C/min).

2.4 Discussion des résultats obtenus suite aux analyses thermiques

Sur la base des résultats obtenus principalement par TPD-MS, plusieurs éléments peuvent être extraits : i) relatifs à la réactivité des groupements oximes et amidoximes, et ii) concernant le greffage direct d'aniline para substitués avec ces mêmes fonctions sur la surface du carbone activé FCA.

Rappelons que des profils de décomposition thermique très différents ont été observés en TPD-MS en fonction de la présence ou non du groupement -NH₂ sur le cycle aromatique des molécules utilisées. Une réactivité différente entre les anilines parasubstituées KO₁ et AO₁ et les phényles KO₂ et AO₂ au contact de la surface du carbone est à l'origine de ces différences notables. En effet, une désorption importante de benzonitrile pour les carbones KO₂-FCA et AO₂-FCA est observée, et de HCN et/ou de NH₃ pour KO₁-FCA et AO₁-FCA. Ainsi lors des

analyses par TPD-MS, la désorption importante de composés aromatiques (benzonitrile, aniline) serait due à la décomposition de ces molécules physisorbées dans la porosité du carbone FCA. En revanche, la désorption élevée des gaz HCN et NH₃ fréquemment observée en TPD-MS pour des fonctions azotées greffées à la surface de carbone (comme par exemple les amines, amides, le benzonitrile...) ⁶⁶⁻⁷¹, associée à un faible taux de désorption d'aromatiques, reflèterait la décomposition de ces molécules greffées sur la surface carbonée de FCA.

Il a été observé que les molécules AO₂ et KO₂ sont physisorbées dans la porosité de FCA, par conséquent les phényles avec des groupements de types oxime et amidoxime sont peu réactifs vis-à-vis de la surface du carbone du FCA dans ces conditions de greffage direct. Lorsque ces groupements sont greffés à la surface d'un carbone (AO₁ et KO₁), leurs fonctions [C=N-OH] se décomposent sous forme de HCN entre 500 et 950°C en TPD-MS. De plus, pour le carbone AO₁-FCA, il est important de préciser que deux pics bien distincts sont observés pour l'ammoniaque (250 °C et 600°C). La fonction -NH₂ de l'amidoxime AO₁ pourrait se décomposer en espèce réactive. Dans ce cas, une partie serait directement désorbée sous forme de NH₃ à basse température. L'autre partie pourrait réagir avec la surface carbonée qui n'est pas inerte lors d'un traitement thermique pour être désorbée par la suite sous forme de NH₃ à des températures supérieures ^{55,66-71}.

Les conditions des analyses TPD-MS pour l'ensemble des échantillons sont réunies pour être en mode « quantifiable ». Les quantités de gaz désorbés ont été reportées dans la Figure 16. Ainsi, les taux de molécules physisorbées pour KO₂-FCA et AO₂-FCA, calculés sur la base des composés aromatiques désorbés, sont respectivement de 0,1 mmol/g et 0,7 mmol/g. Pour les échantillons KO₁-FCA et AO₁-FCA, la part de molécules aromatiques stabilisées sur la structure conjuguée du carbone sont respectivement de 0,05 mmol/g et 0,2 mmol/g. Concernant le greffage de KO₁ et AO₁, nous pouvons nous appuyer sur les quantités de HCN et de NH₃ désorbés et cela indépendamment du type de mécanisme mis en jeu, c'est-à-dire un greffage direct ou par des réactions secondaires comme décrit par Lipińska *et coll.* ⁴⁴. De ce fait, la quantité de fonctions oxime et amidoxime en surface pour les carbones KO₁-FCA et AO₁-FCA sont de 0,5 mmol/g et 2,3 mmol/g.

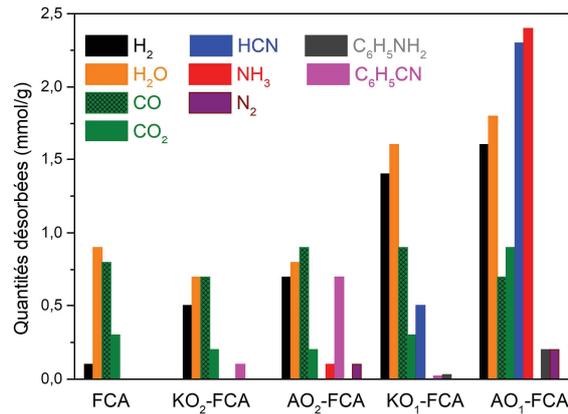


Figure 16 : Quantités de gaz désorbés pendant les TPD-MS déterminées à partir de l'étalonnage des gaz suivants : H₂, H₂O, CO, CO₂, HCN, NH₃, N₂, C₆H₅NH₂, C₆H₅CN.

2.5 Caractérisations des propriétés texturales des carbones KO₁-FCA et AO₁-FCA

Les caractéristiques texturales de KO₁-FCA et d'AO₁-FCA ont été examinées par manométrie d'azote à 77K. Les isothermes d'adsorption / désorption et la distribution de la taille des pores calculée par DFT sont représentées sur la Figure 17. La fonctionnalisation a entraîné une diminution drastique des propriétés texturales. La surface spécifique du carbone FCA diminue de 1552 m²/g à 296 m²/g pour KO₁-FCA et à 11 m²/g pour AO₁-FCA. Il en est de même pour le volume des micropores qui passe de 0,63 cm³/g à 0,15 cm³/g pour KO₁-FCA et à 0,0 cm³/g pour AO₁-FCA. La réduction de ces volumes poreux suggère probablement que les molécules greffées ont obstrué l'entrée des micropores.

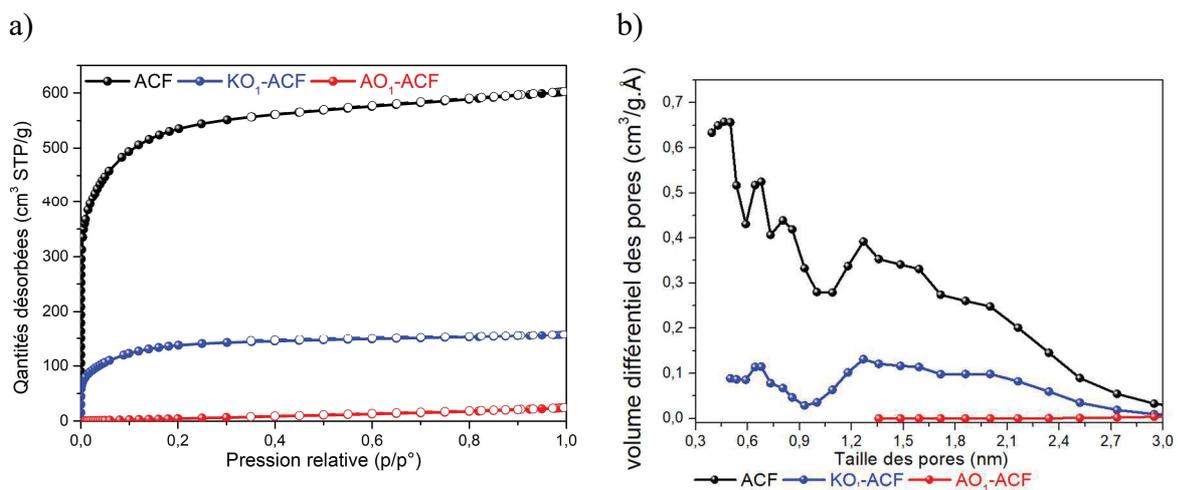


Figure 17 : a) Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K et distributions en taille des pores calculées par la méthode DFT pour les carbones FCA, KO₁-FCA et AO₁-FCA.

3. Conclusion

En conclusion de cette étude, nous avons fonctionnalisé une fibre de carbone activé commerciale par greffage direct d'aniline parasubstituée avec un groupement oxime ou amidoxime. Les fonctions de surface après modifications du carbone ont été caractérisées par des analyses thermiques telles que l'ATG et la TPD-MS. Les profils de décomposition thermique obtenus par TPD-MS pour les carbones KO₁-FCA et AO₁-FCA ont permis de déterminer le taux de fonctions oxime et amidoxime en surface soit de 0,5 mmol/g et 2,3 mmol/g. Ces taux sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour des greffages d'oximes et d'amidoximes par réduction spontanée de sel de diazonium généré *in situ* (0,8 – 2,1 mmol/g)^{10,14-22} tels qu'ils sont reportés dans le tableau 1.

À ce stade, nous ne sommes pas en mesure de déterminer quel type de mécanisme à lieu pour greffer ces fonctions. S'agit-il d'un greffage avec départ de la fonction –NH₂, et/ou par d'autres mécanismes tels que les ont décrits Lipińska *et coll.*⁴⁴ (Figure 8) ? S'agit-il d'un greffage monocouche ou multicouche et quel est de son homogénéité sur l'ensemble de la surface de la fibre FCA ? Les points ci-dessous devraient être abordés afin de répondre à ces interrogations :

- Lors des analyses thermiques par ATG et TPD-MS, les oximes et amidoximes utilisées dans cette étude conduisent à la formation d'espèces azotées réactives qui peuvent être s'incorporer dans la structure carbonée sous forme d'azote graphitique^{43,55,71,72}. Ceci tendrait à sous-estimer le taux d'azote et donc de molécules greffées en surface. Afin d'avoir plus d'information sur ce point, il faudrait réaliser des analyses élémentaires ou une caractérisation par XPS avant et après les analyses par ATG ou TPD-MS ou des TPD-MS à plus hautes températures.
- Les surfaces des carbones FCA modifiées par les différentes molécules (AO₁, AO₂, KO₁, KO₂) ont été caractérisées par XPS. Les résultats préliminaires montrent des taux d'azote important pour AO₁-FCA (19,6 % en masse) comparés à KO₁-FCA (3,8 %) et AO₂-FCA (2,5 %). L'analyse des spectres N 1s pour les différents échantillons est en cours et permettrait d'identifier les fonctions oxime et amidoxime en surface et d'éventuelles réactions secondaires lors des greffages.
- De plus, il aurait été intéressant de réaliser une étude méthodologique en faisant varier plusieurs paramètres tels que: le taux de groupements oxygénés à la surface du

carbone FCA, les conditions expérimentales (concentrations des réactifs, solvant, temps réactionnel) et la nature des oximes et amidoximes utilisées. Ceci nous aurait permis de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu et la caractérisation des groupements de surface par le couplage de l'ATG et de la TPD-MS.

- Il aurait également été judicieux de compléter ces résultats par l'étude d'un système modèle non poreux comme les nanotubes de carbone afin de s'affranchir des phénomènes de confinement des molécules dans la microporosité de carbone activé et des difficultés de caractérisation qui en découle.
- Pour finir, ces fonctionnalisations ont entraîné une réduction drastique des paramètres d'adsorption (surface et volume des micropores). Des fibres de carbones à porosité hiérarchisée (micro- et mésopores) pourraient être utilisées pour limiter l'obstruction de la microporosité et augmenter les taux de greffage en surface.

Références

1. Yu-Chu Yang, James A. Baker, J. R. W., *Chem. Rev.* **92**, 1729–1743 (1992)
2. Kaplan, D., Shmueli, L., Nir, I., Waysbort, D. & Columbus, I., *Clean - Soil, Air, Water* **35**, 172–177 (2007).
3. Osovsky, R. *et al.*, *Carbon N. Y.* **49**, 3899–3906 (2011).
4. Osovsky, R., Kaplan, D., Rotter, H., Nir, I. & Columbus, I., *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 9705–9708 (2013).
5. Osovsky, R. *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* **48**, 10912–10918 (2014).
6. Worek, F., Thiermann, H., Szinicz, L. & Eyer, P., *Biochem. Pharmacol.* **68**, 2237–2248 (2004).
7. Verma, A. K., Srivastava, A. K., Singh, B., Shah, D. & Shrivastava, S., *Carbon N. Y.* **50**, 3103–3106 (2012).
8. Chen, L. *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **19**, 2432–2438 (2009)
9. Chen, L., Bromberg, L., Hatton, T. A. & Rutledge, G. C., *Polymer (Guildf)*. **48**, 4675–4682 (2007).
10. Carboni, M., Abney, C. W., Taylor-Pashow, K. M. L., Vivero-Escoto, J. L. & Lin, W., *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 15187–15197 (2013).
11. Dassanayake, R. S., Gunathilake, C., Dassanayake, A. C., Abidi, N. & Jaroniec, M., *J. Mater. Chem. A* **5**, 7462–7473 (2017).
12. Gunathilake, C. & Dassanayake, R. S., *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.* **4**, 4808–4819 (2016).
13. Gunathilake, C. & Jaroniec, M., *Appl. Mater. Interfaces* **6**, 13069–13078 (2014).
14. Mahurin, S. M., Górka, J., Nelson, K. M., Mayes, R. T. & Dai, S., *Carbon N. Y.* **67**, 457–464 (2014).
15. Górka, J., Mayes, R. T., Baggetto, L., Veith, G. M. & Dai, S., *J. Mater. Chem. A* **1**, 3016–3026 (2013).
16. Tian, G. *et al.*, *J. Hazard. Mater.* **190**, 442–450 (2011).
17. Zheng, Z. *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **312**, 187–198 (2017).
18. Lu, X. *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 11936–11947 (2017).
19. Geng, J. *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12**, 7354–7363 (2012).
20. Zhang, Z. *et al.*, *RSC Adv.* **6**, 102462–102471 (2016).
21. Zhao, Y., Li, J., Zhang, S., Chen, H. & Shao, D., *RSC Adv.* **3**, 18952–18959 (2013).
22. Zhang, Z. *et al.*, *Chem. Eng. J.* **341**, 208–217 (2018).
23. Stein, A., Wang, Z. & Fierke, M. A., *Adv. Mater.* **21**, 265–293 (2009).
24. Salice, P. *et al.*, *Carbon N. Y.* **4**, 73–82 (2014).
25. Bahr, J. L. & Tour, J. M., *Chem. Mater.* **13**, 3823–3824 (2001).
26. Mahouche-Chergui, S., Gam-Derouich, S., Mangeney, C. & Chehimi, M. M., *Chem. Soc. Rev.* **40**, 4143–4166 (2011).
27. Butler, N., *Chem. Rev.* **75** (2), 241–257 (1975).
28. Baranton S., Bélanger D., *J. Phys. Chem. B* **109** (51), 24401–24410 (2005).
29. Baranton S., Bélanger D., *Electrochim. Acta* **53**, 6961–6967 (2008).
30. Edward S. Lewis, H. S. No Title. *J. Am. Chem. Soc.* **80** (6), 1367–1371 (1958).
31. Masheter, A. T., Wildgoose, G. G., Crossley, A., Jones, J., *J. Mater. Chem.* **17**, 3008–3014 (2007).
32. Le, F., Simonato, J. & Bidan, G., *Electrochim. Acta* **54**, 3078–3085 (2009).
33. Allongue, P. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 201–207 (1997)
34. M. Delamar, G. Désarmot, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. S., *Carbon N. Y.* **35**, 801–807 (1997).

35. Toupin, M. & Bélanger, D., *J. Phys. Chem. C* **111**, 5394–5401 (2007).
36. Christopher A. Dyke, J. M. T., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1156–1157 (2003).
37. Gallardo, I., Pinson, J. & Vila, N., *J. Phys. Chem. B* **110**, 19521–19529 (2006).
38. Belanger, D. & Toupin, M., *Langmuir* **24**, 1910–1917 (2008).
39. Deiamar, M., Hitmi, R., Pinson, J. & Savbnt, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5883–5884 (1992).
40. Bahr, J. L. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6536–6542 (2001).
41. Heinrich Zollinger, *Acc. Chem. Res.* **6**, 335–341 (1973).
42. Choi, H. C., Shim, M., Bangsaruntip, S., Dai, H., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9058–9059 (2002).
43. Grondein, A. & Bélanger, D., *Carbon N. Y.* **50**, 4335–4342 (2012).
44. Lipińska, M. E. *et al.*, *Carbon N. Y.* **50**, 3280–3294 (2012).
45. Li, X. *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 2130–2142 (2018).
46. Koley, D., Colo, O. C. & Savinov, S. N., *Org. Lett.* **2009** 8017–8020 (2009).
47. Doyle, M. P., Dellaria, J. F., Siegfried, B. & Bishop, S. W., *J. Org. Chem.* **42**, 3494–3498 (1977).
48. Bélanger, D. & Pinson, J., *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3995–4048 (2011).
49. Pinson, J., Podvorica, F. & Pinson, J., *Chem. Soc. Rev.* **34**, 429–439 (2005).
50. Barrière, F. & Downard, A. J., *J solid State Electrochem* **12**, 1231–1244 (2008).
51. Combellas, C., Pinson, J. & Podvorica, F. I., *Langmuir* **21**, 280–286 (2005).
52. Rebelo, S. L. H., Guedes, A., Szeftczyk, M. E., Pereira, M. & Freire, C., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 12784–12796 (2016).
53. Pognon, G., Brousse, T. & Bélanger, D., *Carbon N. Y.* **49**, 1340–1348 (2011).
54. Lyskawa, J., Grondien, A. & Bélanger, D., *Carbon N. Y.* **48**, 1271–1278 (2009).
55. Grondein, A. & Bélanger, D., *Fuel* **90**, 2684–2693 (2011).
56. Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A. & Órfão, J. J. M., *Carbon N. Y.* **37**, 1379–1389 (1999).
57. Silva, A. M. T., Machado, B. F., Figueiredo, J. L. & Faria, J. L., *Carbon N. Y.* **47**, 1670–1679 (2009).
58. Majer, J. R. & Azzouzt, A. S. P., *Org. Mass Spectrom.* **17**, 373–375 (1982).
59. Ma, Y. & Munsont, B., *Org. Mass Spectrom.* **26**, 821–825 (1991).
60. Thomas, B., Prathapan, S. & Sugunan, *Microporous Mesoporous Mater.* **79**, 21–27 (2005).
61. Gorgulho, H. F., Mesquita, J. P., Gonçalves, F., Pereira, M. F. R. & Figueiredo, J. L., *Carbon N. Y.* **466**, 1544–1555 (2008).
62. Camblor, M. A., Corma, A., Garc, H., Semmer-herl, V. & Valencia, S., *J. Catal.* **177**, 267–272 (1998).
63. Fernandez, A. B., Boronat, M. & Blasco, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **3**, 2370–2373 (2005).
64. Gaber, A. Synthetic Applications of the Thermolysis of Benzamidoxime Derivatives. (2014).
65. Broadbelt, L. J. *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.* **45**, 57–70 (1994).
66. Moulijn, J. A., Building, B., *Carbon N. Y.* **33**, 1641–1653 (1995).
67. Schlo, R., Arrigo, R. & Ha, M., *Chem. Commun.* 4891–4893 (2008).
68. Desorption, T. *et al.*, *Chem. Mater.* **28**, 6826–6839 (2016).
69. Division, S. P., Lane, W., Midlands, W., *Fire Mater.* **17**, 33–37 (1993).
70. Axet, M. R., Durand, J., Gouygou, M. & Serp, P., *Coord. Chem. Rev.* **308**, 236–345 (2016).
71. Pietrzak, R., *Fuel* **88**, 1871–1877 (2009).
72. Plaza, M. G., Pevida, C., Arenillas, A., Rubiera, F. & Pis, J. J., *Fuel* **86**, 2204–2212 (2007).

Chapitre 4 : fonctionnalisation d'un carbone mésoporeux avec la guanidine.

Ce chapitre est consacré à la fonctionnalisation d'un carbone mésoporeux avec des molécules de guanidine. Nous avons tenté deux approches, l'une par greffage et l'autre par imprégnation et dans les deux cas le carbone a été préalablement oxydé. La première méthode consiste à utiliser les groupements carboxyliques en surface comme points d'ancrage *via* la formation de liaisons « amide » avec les molécules de guanidine. Dans la seconde méthode, la guanidine a été immobilisée grâce à son potentiel à établir des liaisons d'hydrogène et ioniques avec les fonctions oxygénées de surface. Les différents matériaux fonctionnalisés ont été caractérisés principalement par analyse thermique. Dans le cas de l'imprégnation, nous avons réussi à quantifier la guanidine en surface par la technique TPD-MS.

1. Introduction	100
1.1 Propriétés chimiques de la guanidine	100
1.2 Applications potentielles	100
1.3 Méthodologies utilisées	103
1.3.1 Méthodes de fonctionnalisation	103
2. Synthèse et caractérisation du carbone mésoporeux	104
2.1 Synthèse par la voie « soft-template »	104
2.2 Caractérisation de la porosité et de la chimie de surface	105
2.3 Synthèses en grande quantité	107
3. Greffage de la guanidine sur un carbone mésoporeux	109
3.1 Protocole de greffage de la guanidine	109
3.2 Caractérisation par analyse thermique	110
3.2.1 Analyse thermogravimétrique	110
3.2.2 Caractérisation du carbone oxydé par TPD-MS	111
3.2.3 Caractérisation du greffage de guanidine par TPD-MS	113
3.3 Étude de la texture des structures carbonées par adsorption d'azote à 77K.....	118
4. Immobilisation de la guanidine sur un carbone mésoporeux par imprégnation	120
4.1 Protocole d'imprégnation de la guanidine	120
4.2 Caractérisation par analyse thermique	121
4.2.1 Comparaisons des traitements d'oxydation.....	121
4.2.2 Quantification de la guanidine immobilisée dans le carbone mésoporeux	123
4.2.3 Nature des fonctions oxygénées en interaction avec la guanidine	126
4.3 Etude de la texture des carbones par adsorption d'azote à 77K.....	129
5. Conclusion.....	131
Références	133

1. Introduction

1.1 Propriétés chimiques de la guanidine

La guanidine est constituée d'un carbone central hybridé sp^2 lié à une imine $-C=N$ et de deux amines $-C-NH_2$ (Figure 1.a). C'est une molécule planaire de 4,0 Å et une base forte avec un pK_a de 13,6 comparable à celui de l'hydroxyde de sodium ($pK_a = 14,8$)¹⁻³. L'acide conjugué, le cation guanidinium est stabilisé par résonance (délocalisation des six électrons π le long de l'unité symétrique CN_3) (Figure 1.b)⁴.

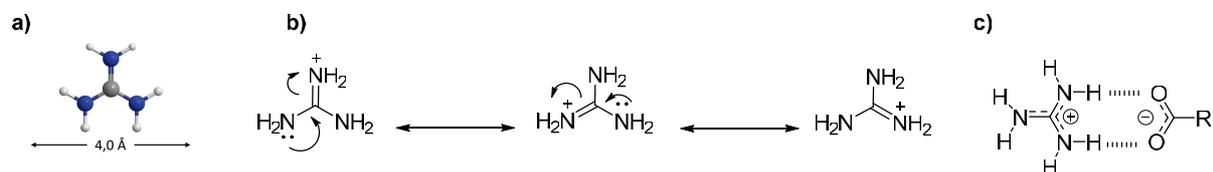


Figure 1 : a) Structure b) et formes mésomères du cation guanidinium, c) liaisons hydrogènes et ionique entre l'ion guanidinium et un groupement carboxylate^{5,6}.

La guanidine et le cation guanidinium sont considérés comme des « donneurs de liaisons H et/ou de liaisons ioniques » avec une forte tendance à interagir avec des groupements carboxylates^{5,6} (Figure 1.c), mais aussi avec des groupements sulfonates, phosphates et nitrates^{7,8}. De plus, les groupements guanidine sont de très bons nucléophiles bien plus que de nombreux composés azotés comme les amines, pyridines, etc.⁹

1.2 Applications potentielles

De par ses propriétés de base forte et de bon nucléophile, la guanidine est utilisée dans de nombreux matériaux pour des applications telles que la capture du CO_2 dans l'air¹⁰, la dépollution de l'eau^{11,12}, aux activités antibactériennes. Elle est aussi employée dans des réactions organocatalytiques et pour la synthèse de matériaux hybrides.

L'équipe de R. Custelcean¹³ a développé des liquides ioniques à base de guanidine pour l'adsorption sélective du dioxyde de carbone dans l'air (Figure 2.a). La guanidine PyBIG (2,6-Pyridine-bis (iminoguanidine)) en solution va réagir avec le CO_2 pour former un sel de carbonate qui cristallise du fait de sa faible solubilité en milieu aqueux. Après filtration la

guanidine est régénérée entre 80°C - 120°C. De plus, de nombreux travaux portent sur l'utilisation de la guanidine comme organocatalyseur pour la capture et l'activation du CO₂ dans diverses réactions comme ¹⁴: i) les conversions directes en carbonates, carbamates, ii) les réductions en formaldéhyde, acide formique et méthanol, iii) les fonctionnalisations réductrices formants des dérivés de formamides, de N-méthylamines.

Les propriétés de donneurs d'électrons et la capacité de la guanidine à établir de bonnes interactions de coordination¹⁵ avec des métaux de transition ont été utilisées pour stabiliser des nanoparticules métalliques sur des oxydes de graphène greffés avec la guanidine ou l'arginine (acide aminé avec une guanidine à l'extrémité de sa chaîne latérale). Ghadari *et coll.* ¹⁶ ont greffé l'arginine sur un oxyde de graphène pour l'adsorption de précurseurs métalliques de cuivre, cobalt et fer afin de synthétiser des ferrites Cu_{0,5}Co_{0,5}Fe₂O₄ par réduction chimique. Ils ont montré une bonne interaction des précurseurs avec les groupements « guanidine ». Ils ont ensuite testé ce catalyseur pour la réaction « one-pot » de dérivé de 2-phénylbenzimidazole où l'arginine joue un rôle de co-catalyseur basique. Shaabani *et coll.*¹⁷ ont par le même procédé greffé la guanidine sur un oxyde de graphène réduit (G-rGO) pour la réduction chimique de précurseurs métalliques en AuCu et AgCu (Figure 2.b). Ces catalyseurs ont ensuite été utilisés pour des réactions tandems : réduction de nitroarène et synthèse de dérivé de diazepine.

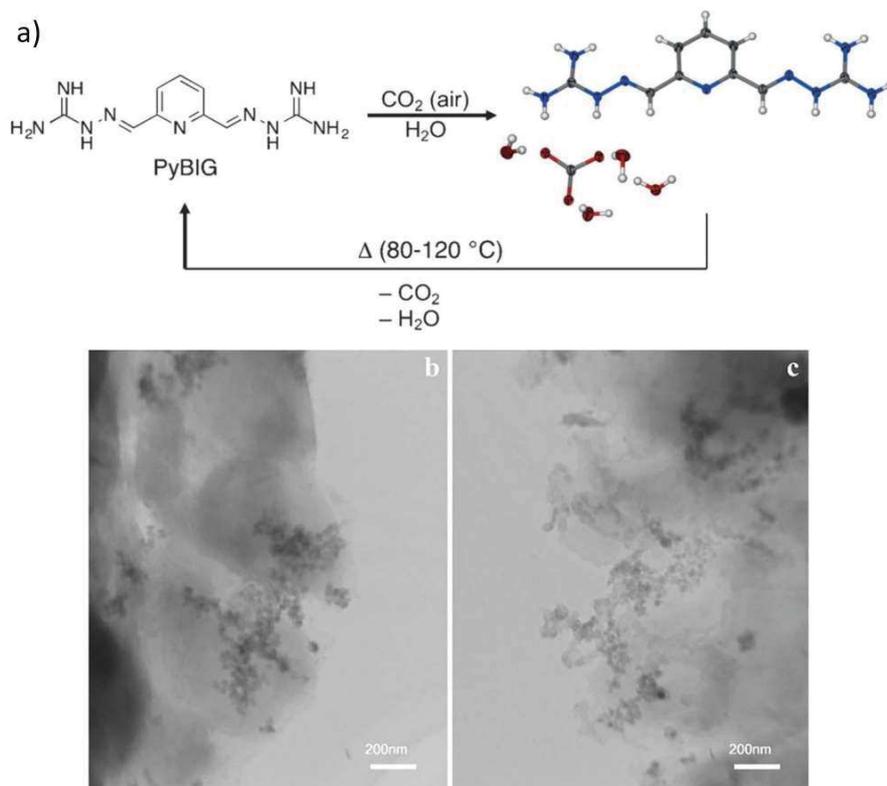


Figure 2 : a) Capture de CO₂ dans l'air sous forme de carbonate par la guanidine PyBIG et régénération du matériau 13, b) et c) Nanoparticules d' AuCu et AgCu supportées sur un oxyde de graphène greffé avec la guanidine (G-rGO) ¹⁷.

La guanidine a aussi été déposée sur différents matériaux comme des silices ou des polymères pour l'adsorption de métaux lourds comme le Cu(II) ^{4,12}, l'Ag (I) ¹⁸ et bien d'autres (Cd(II), Zn(II), Cr(VI), Pb(II), Hg (II),...) ¹⁹⁻²², ou pour concevoir des résines échangeuses d'ions ^{23,24}. Jermakowicz-Bartkowiak *et coll.* ²⁵ ont greffé des guanidines en position « terminale » sur différentes résines pour l'adsorption de divers métaux lourds avec de bons résultats pour l'Au(III) et le Pt(IV). De plus, la guanidine et ses dérivés immobilisés sur des matériaux présentent une bonne activité antibactérienne ^{19, 20, 26-28, 30, 31}.

Nous avons décidé de fonctionnaliser des structures de carbone poreux avec la guanidine pour concevoir des matériaux carbonés poreux pour l'adsorption du CO₂ dans l'air et pour la réduction de nanoparticules d'argent. Ces applications seront développées dans les chapitres suivants. Quant à ce chapitre, il est consacré à la fonctionnalisation d'un carbone mésoporeux avec une guanidine. À cet effet, nous avons mis en œuvre deux types de fonctionnalisations : par greffage et par immobilisation. Nous avons ensuite caractérisé ces fonctionnalisations par analyse thermique et leurs effets sur la porosité de nos matériaux ont été étudiés par adsorption d'azote.

1.3 Méthodologies utilisées

1.3.1 Méthodes de fonctionnalisation

Nous avons choisi de tester à la fois le greffage et l'immobilisation de la guanidine au sein d'une matrice carbonée poreuse.

La méthode de greffage sélectionnée a été décrite dans la littérature pour fonctionnaliser des structures à base de graphène¹⁷. Après l'oxydation des feuilles de graphène, une liaison amide est formée entre la guanidine et les groupements carboxyliques de surface activés par le chlorure de thionyle SOCl_2 . Nous avons opté pour une oxydation au persulfate d'ammonium dans de l'acide sulfurique car il s'agit d'une méthode douce qui permet d'introduire préférentiellement des groupements carboxyliques^{34.a}.

Alesi et al.³² ont fonctionnalisé des carbones activés par immobilisation d'amidines pour l'adsorption de CO_2 . Ils ont utilisé des molécules avec un poids moléculaire élevé afin de limiter leur désorption au cours de différents cycles d'adsorption/désorption. Nous avons décidé d'utiliser la guanidine non fonctionnalisée sur ses groupements $-\text{NH}_2$ donc de ne pas augmenter son poids moléculaire. En prévision pour limiter sa désorption, le carbone mésoporeux a été préalablement oxydé afin de mettre aussi à profit le potentiel de cette molécule à établir de multiples liaisons hydrogènes et ioniques avec les groupements oxygénés en surface. Dans le cas de l'imprégnation, deux méthodes d'oxydation ont été testées, au persulfate d'ammonium dans de l'acide sulfurique et sous air. Ceci afin de comparer l'immobilisation de la guanidine en fonction de la nature des groupements oxygénés de surface. Il est à noter que ces deux types d'oxydation peuvent présenter des effets différents sur la porosité des structures carbonées comme nous avons pu le décrire dans le chapitre bibliographique. À notre connaissance, il n'existe pas de carbones poreux fonctionnalisés par de la guanidine obtenus par greffage à l'aide de chlorure d'acyle ou par immobilisation de la guanidine *via* des liaisons faibles.

1.3.2 Méthodes de caractérisation

La chimie de surface des carbones bruts et après les différentes modifications de surface ont été caractérisées par analyses thermiques. Les ATG ont été réalisées sur environ 20 mg d'échantillon entre 30 et 1000 °C avec une vitesse de chauffe de 2°C/min sous un flux d'azote

gazeux. La TPD-MS a été utilisée pour étudier l'évolution qualitative et quantitative des gaz désorbés lors de la décomposition thermique de ces carbones. Dans une procédure typique, environ 10 mg de carbone ont été placés dans un tube en quartz puis dans un système sous vide. L'échantillon a été chauffé entre 30 et 950°C avec une vitesse de 5°C.min⁻¹. Les gaz désorbés ont été analysés par spectromètre de masse (TPD-MS). À cette fin, l'acquisition des masses a été enregistrée avec des rapports masse / charge de 1 à 50. Chaque gaz désorbé a été étalonné pour être quantifié lors des analyses par TPD-MS. Les espèces calibrées sont les suivantes; H₂ (m/z = 2), NH₃ (m/z = 17), N₂ (m/z = 14), H₂O (m/z = 18), HCN (m/z = 27), CO (m/z = 28), CO₂ (m/z = 44). Pour chaque échantillon, la pression totale des gaz issus de l'expérience TPD-MS a été comparée à celle calculée à partir de la somme des pressions partielles des gaz étalonnés afin de valider la quantification des espèces désorbées.

Les propriétés texturales de l'ensemble des carbones étudiés dans ce chapitre ont été déterminées par manométrie d'azote à 77K. Avant analyse, tous les échantillons ont été dégazés pendant une nuit sous vide à 80 °C sur le port de dégazage puis 4h à 80°C sur le port d'analyse. La théorie BET a été utilisée pour déterminer la surface spécifique (S_{BET}) entre 0,03 – 0,3 en pression relative. Le volume poreux total a été estimé à la pression relative p/p₀ = 0,99 et le volume microporeux a été déterminé à partir de la distribution de taille de pores obtenue par la méthode DFT (en considérant des pores en fentes). Ainsi, le volume mésoporeux a été obtenu par soustraction du volume total moins le volume microporeux. Pour finir, le diamètre des mésopores a été déterminé par la méthode BJH à partir de l'isotherme d'adsorption.

2. Synthèse et caractérisation du carbone mésoporeux

2.1 Synthèse par la voie « soft-template »

Nous avons décidé d'utiliser la synthèse développée par le groupe de Dai³³ basée sur la voie « soft-template ». Les différentes étapes de cette synthèse sont reportées sur la Figure 3. Ce carbone mésoporeux ordonné est synthétisé par autoassemblage en utilisant 1,1 g de copolymère Pluronic F127 (agent porogène) et un prépolymère de type résine phénolique (précurseur de carbone). Ce prépolymère est obtenu par polymérisation de 1,1 g de résorcinol par 1,3 g de formaldéhyde ajouté goutte à goutte dans un mélange de 4,5 mL de HCl à 3M et

4,5 mL d'éthanol. Une séparation de phases est observée en moins de 5 minutes après centrifugation à 9500 rpm. La phase supérieure est constituée d'un mélange eau/éthanol/HCl/F127 et probablement d'oligomères solubles dans cette solution tandis que la phase inférieure, plus dense, est principalement constituée du polymère, copolymère, éthanol et HCl. Après élimination de la phase supérieure, la phase riche en polymère est déposée sur des boîtes de Pétri permettant l'évaporation de l'éthanol. Un film est obtenu après séchage à température ambiante durant 12 heures puis il est séché à 120°C pendant 12 heures afin de rigidifier sa structure par thermopolymérisation. Il s'en suit une étape de pyrolyse à 400°C pendant 2h avec une montée en température de 1°C/min pour libérer la porosité et une étape de carbonisation à 850°C pendant 3h avec une montée en température de 5°C/min. Les carbones poreux synthétisés selon cette méthode ont été notés OMC.

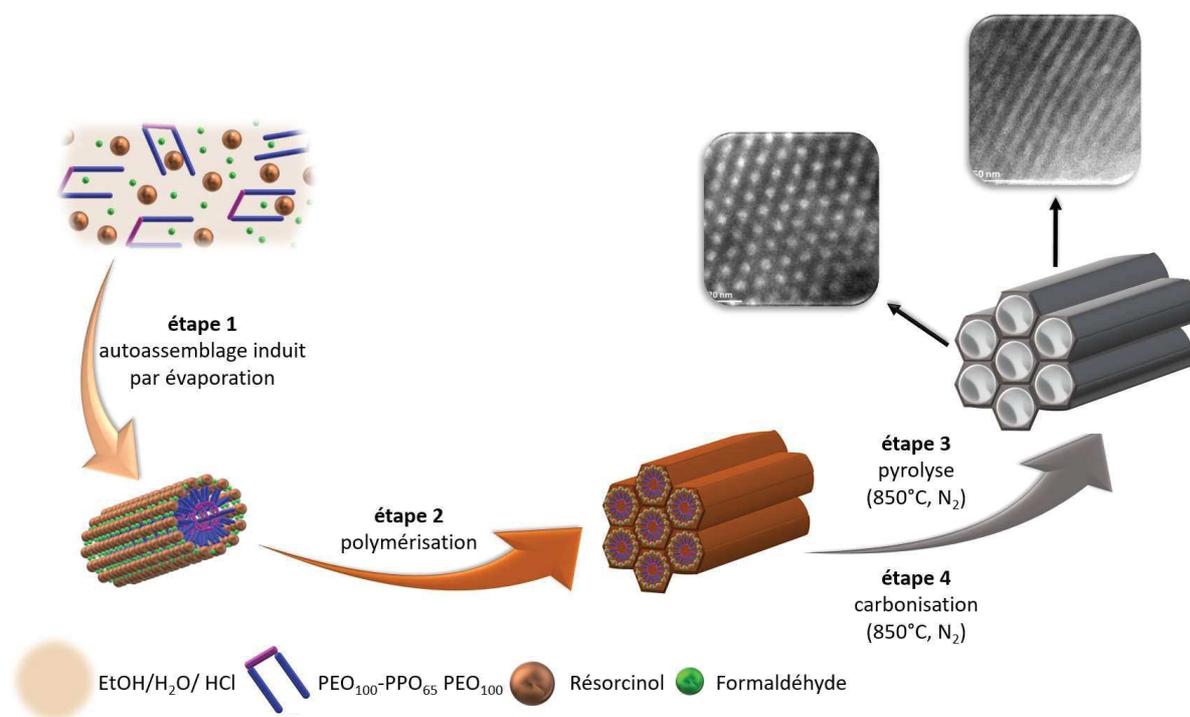


Figure 3 : Représentation schématique de la synthèse du carbone mésoporeux organisé par l'approche développée par le groupe de Dai ³³.

2.2 Caractérisation de la porosité et de la chimie de surface

Les profils de décomposition (ATG et TPD-MS) du carbone brut OMC sous N₂ et sous vide sont représentés sur la Figure 4.a. Les pertes en masses mesurées au cours des analyses thermiques sont de 8 % et 3 % respectivement par ATG et TPD-MS. Le profil TPD-MS

(Figure 4.b et 4.c) du carbone brut OMC montre une désorption des fonctions de surface en H_2 , H_2O , CO et CO_2 . Les quantités de CO et CO_2 sont faibles avec un total de $0,6 \text{ mmol/g}$. Entre $100 - 400^\circ\text{C}$, la désorption de CO_2 correspond à la décomposition des acides carboxyliques en surface. En revanche, entre $450 - 600^\circ\text{C}$ la présence de CO_2 couplée à celle de CO montre la décomposition des anhydrides en surface. Les faibles quantités de CO entre $500 - 750^\circ\text{C}$ et $700 - 950^\circ\text{C}$ sont dues respectivement à la présence de phénols et de carbonyles/ quinones.

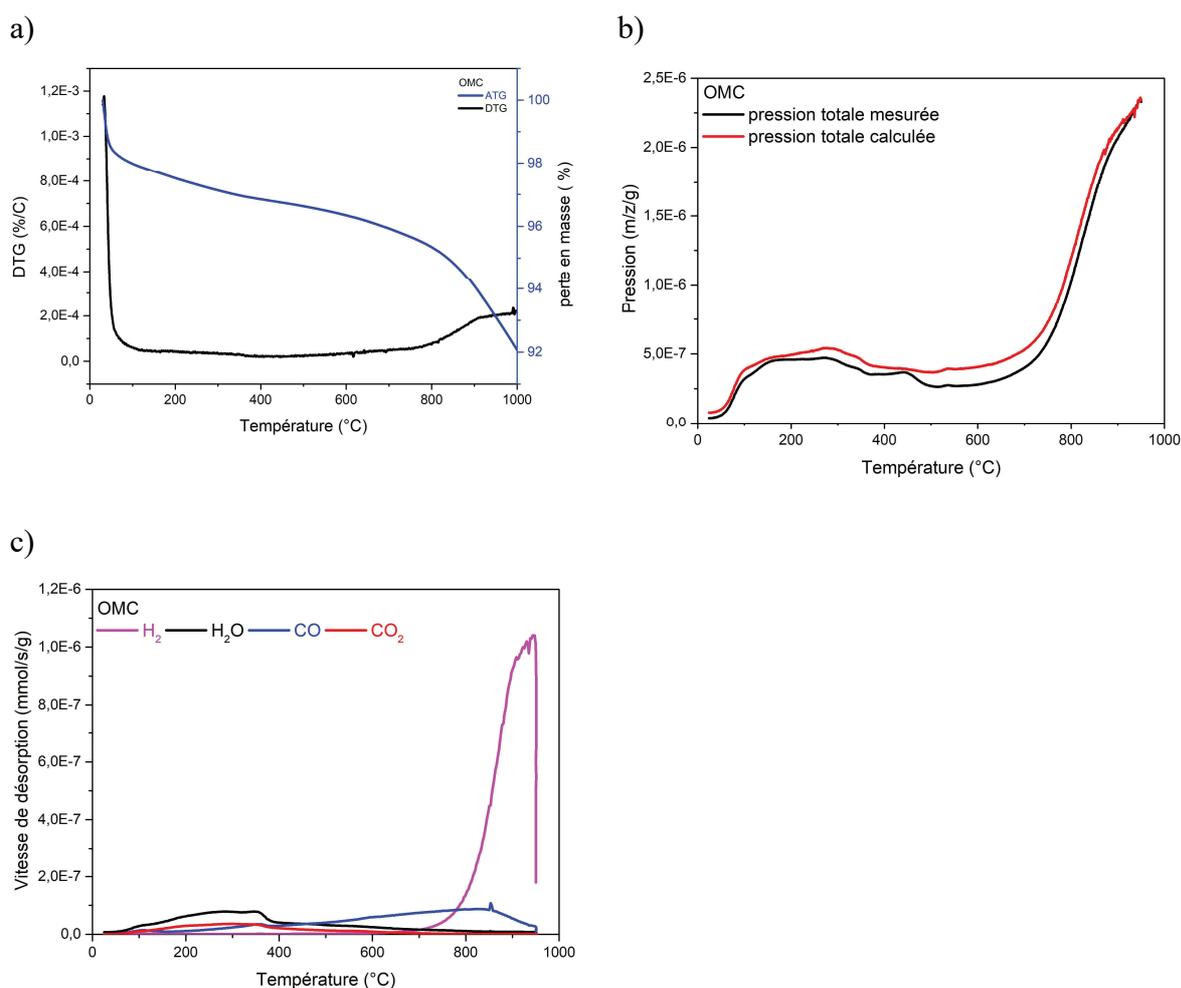


Figure 4 : a) Courbes ATG/DTG du carbone brut OMC ($30 - 1000^\circ\text{C}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2) b) Evolutions des pressions mesurées et calculées au cours de la TPD-MS de OMC ($30 - 950^\circ\text{C}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$, sous vide) et c) les gaz désorbés durant l'analyse TPD-MS

La structure poreuse a été caractérisée par adsorption d'azote à 77 K et les résultats obtenus sont résumés dans la Figure 5.a. Le carbone OMC présente une isotherme avec des composantes de type IV (mésopores) et de type I (micropores). La distribution des mésopores est étroite et centrée autour de 7 nm (modèle BJH). La surface spécifique est de $643 \text{ m}^2/\text{g}$ et le

volume poreux total de $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$. (calcul à $P/P^\circ = 0.95$). L'organisation de la mésostructure a aussi été caractérisée par microscopie électronique à transmission (Figure 5.b). Le carbone présente une structure hexagonale 2D avec un diamètre moyen des pores de 6 nm ce qui est en accord avec les résultats obtenus par manométrie d'adsorption d'azote à 77 K.

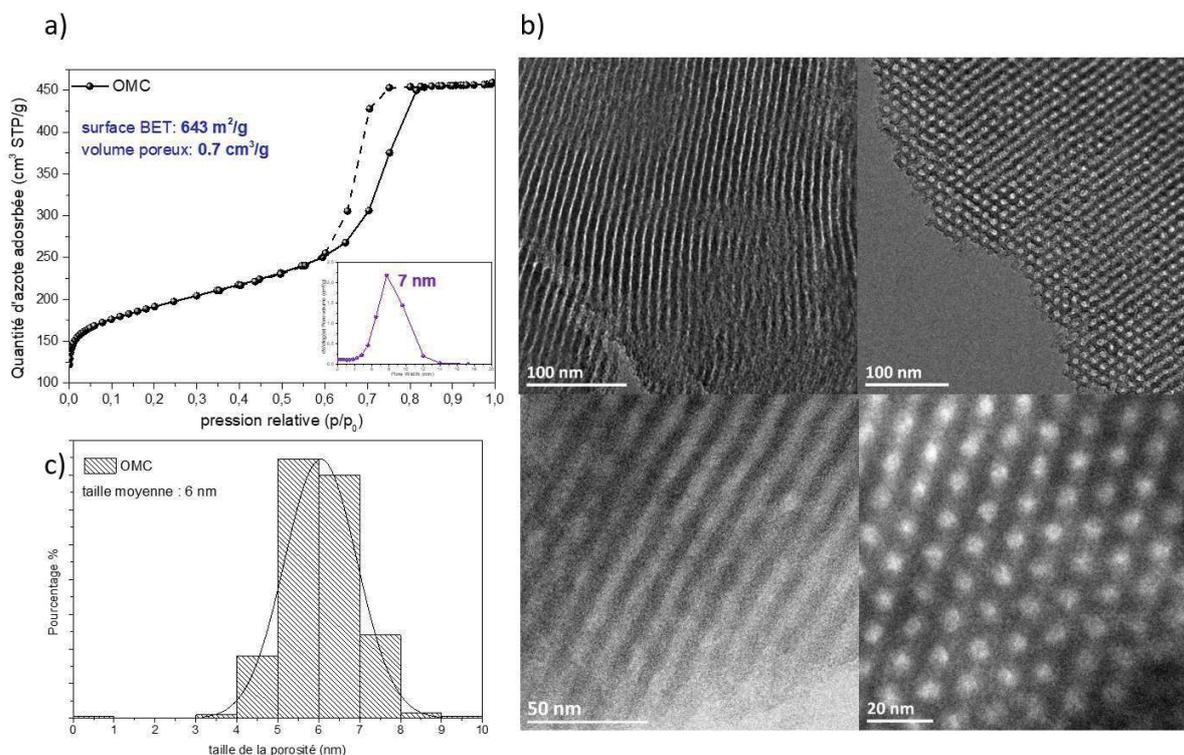


Figure 5 : a) Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K et distribution en taille des pores (calculée par la méthode BJH, courbe de désorption) pour le carbone OMC. b) Image de microscopie électronique à transmission. c) Distribution moyenne en taille de pores pour OMC obtenue par traitement d'image à partir de la vue en coupe transverse de la structure hexagonale.

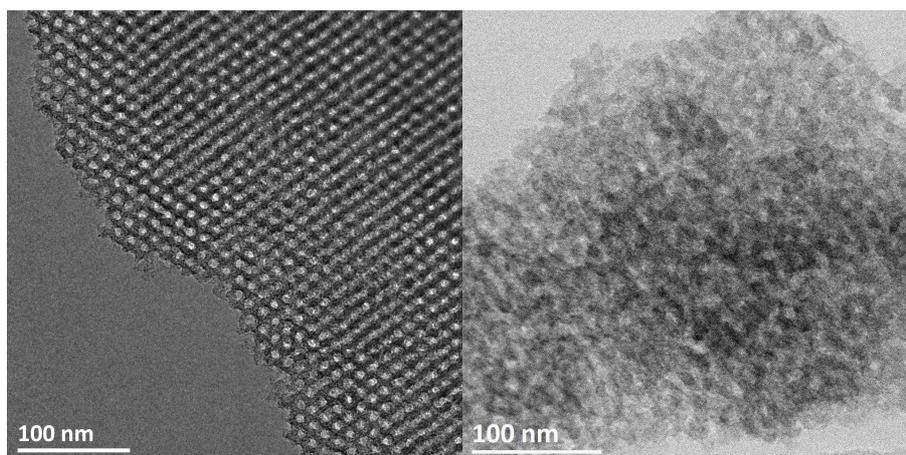
2.3 Synthèses en grande quantité

Afin de mettre au point le protocole de greffage de la guanidine, nous avons cherché à préparer des quantités plus importantes de carbones mésoporeux. Pour cela, nous avons augmenté les quantités de précurseurs et de solvants jusqu'à 5 fois celles mentionnées ci-dessus. Cependant, nous avons rencontré des problèmes de reproductibilité pour obtenir une structure organisée, bien qu'il soit mentionné dans l'article de Dai³³ qu'une telle structure organisée peut être obtenue en augmentant jusqu'à 20 fois les quantités initiales. Une des raisons qui explique l'obtention d'une structure poreuse vermiculaire est que ce type de synthèse est très sensible aux conditions expérimentales (température, vitesse d'agitation, ...)

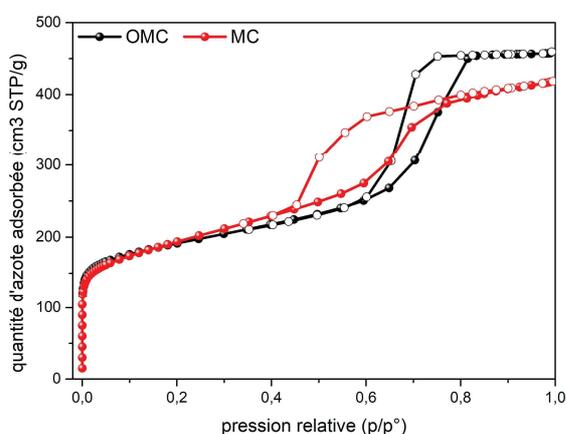
au cours de l'organisation des micelles composites F127/resol. Lors des observations en MET, la structure est majoritairement vermiculaire et quelques rares zones sont organisées. Les lots présentant une structure vermiculaire obtenue par cette synthèse ont été nombreux et ont été rassemblés en un seul lot noté MC. La Figure 6.a regroupe des clichés MET de ce carbone.

Les isothermes d'adsorption en azote à 77 K des carbones bruts OMC et MC ont été rassemblées dans la Figure 6.b. Les deux carbones bruts ont une isotherme de type IV (composante mésoporeuse) avec pour MC une surface spécifique et un volume total comparable, soit de 620 m²/g et de 0,6 cm³/g respectivement. Mais les cycles d'hystérésis montrent clairement des différences structurales. En effet, d'après la classification proposée par l'IUPAC ³⁴, l'isotherme du carbone OMC présente un cycle d'hystérésis de type H₁ caractéristiques des matériaux poreux dont les mésopores sont de forme cylindrique (Figure 6.b). En revanche, le cycle d'hystérésis du carbone MC est plutôt de type H₂ associé aux matériaux avec une distribution hétérogène des mésopores en taille et/ou en forme (Figure 6.b). Une variation de la distribution des mésopores calculés par la méthode BJH existe entre ces deux carbones (Figure 6.c) avec un diamètre moyen de 7 nm pour OMC et de 5 nm pour MC.

a)



b)



c)

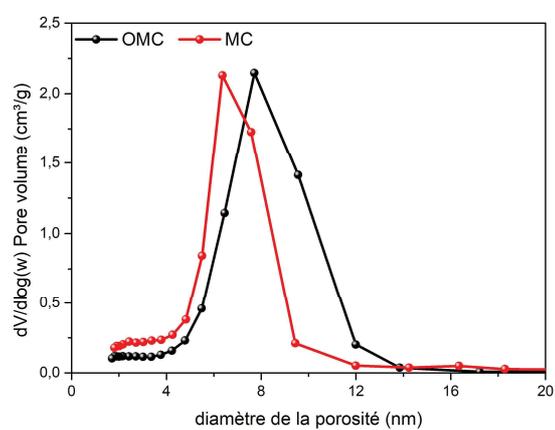


Figure 6 : a) Image MET représentatives du carbone OMC (à droite) et MC (à gauche), b) et c) Isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K et distribution en taille des pores (calculé par la méthode BJH, courbe de désorption) pour les échantillons OMC et MC.

3. Greffage de la guanidine sur un carbone mésoporeux

3.1 Protocole de greffage de la guanidine

Le greffage de la guanidine sur le carbone OMC a été réalisé selon la méthode décrite ci-dessous et schématisée sur la figure 7.

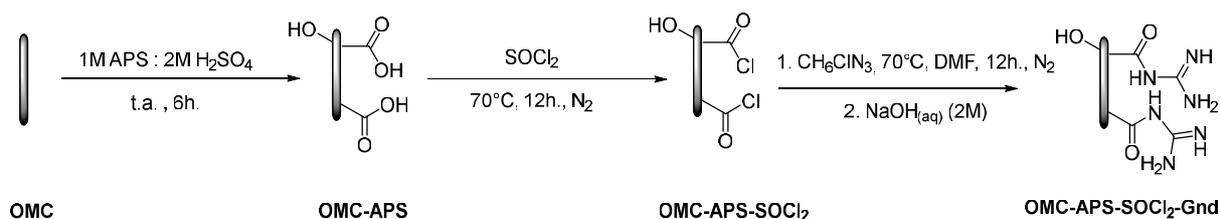


Figure 7 : Schéma réactionnel du greffage de la guanidine sur le carbone OMC.

Le carbone OMC (1g) a été oxydé pendant 6h à température ambiante dans une solution de 50 mL de persulfate d'ammonium (APS) (1M) dans de l'acide sulfurique (2M) ^{34.a}. Après réaction, les traces d'APS et de H₂SO₄ ont été éliminées par de nombreux lavages dans de l'eau. Le carbone en solution est récupéré entre chaque lavage par centrifugation à 10000 rpm puis séché sous vide à 60°C pendant 8h et noté OMC-APS. Le greffage a été ensuite réalisé selon un protocole proposé par Shaabani *et coll.* ¹⁷. 0,5g du carbone OMC-APS préalablement séché sous vide à 60°C pendant 24h a été mis en contact d'une solution de 30 mL de chlorure de thionyle (à la fois réactif et solvant de la réaction) et chauffé à 70°C pendant 12h toujours sous atmosphère inerte. Le chlorure de thionyle s'est ainsi évaporé à 100°C et le carbone a été lavé intensivement dans du THF anhydre. Celui-ci a été ensuite mis en suspension sous N₂ dans une solution de chlorhydrate de guanidine (4,5 mmol dans 30 mL de DMF anhydre) et chauffé pendant 12h à 70°C. Après traitement, le carbone a été lavé à l'eau pour éliminer les traces de réactifs et hydrolyser les fonctions chlorure d'acyle n'ayant pas réagi. Le carbone a été ensuite séché sous vide 12h. à 60°C. Pour finir, le carbone a été imprégné dans une solution basique d'hydroxyde de sodium à 2M pour déprotoner la guanidine. Après une série de lavage à l'eau, le carbone a été finalement séché sous vide à 60°C pendant 12h et noté OMC-APS-SOCl₂-Gnd.

3.2 Caractérisation par analyse thermique

3.2.1 Analyse thermogravimétrique

La Figure 8 montre les profils de décomposition (ATG et DTG) sous atmosphère inerte des carbones OMC, OMC-APS et OMC-APS-SOCl₂-Gnd. Les pertes en masses mesurées au cours des analyses thermiques ont été rassemblées dans le Tableau 1. La première perte en masse avant 100°C correspond pour les trois échantillons à la désorption d'eau physisorbée dans la porosité de ces carbones. Le carbone OMC-APS présente des pertes en masse

successives entre 150 – 300°C et 500 – 900°C dues à la décomposition des fonctions oxygénées créées par le traitement oxydant à l'APS dans de l'acide sulfurique. Après traitement au chlorure de thionyle suivi du greffage de la guanidine, différentes pertes en masses (de l'ordre de 30%) sont observées entre 180 et - 1000°C, ce qui suggère des changements considérables de la chimie de surface du carbone.

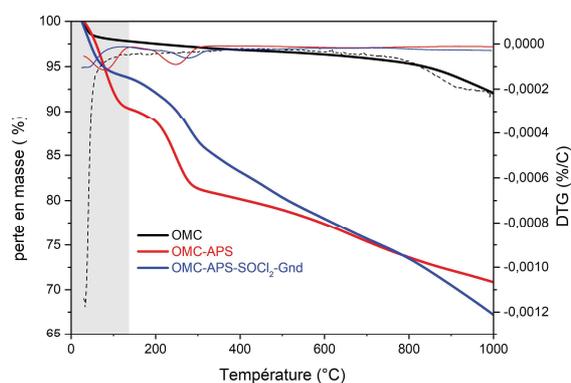


Figure 8 : Courbes ATG (traits continus) /DTG (pointillés) des carbones OMC, OMC-APS, OMC-APS-SOCl₂-Gnd (30 – 1000 °C, 5°C/min, N₂).

3.2.2 Caractérisation du carbone oxydé par TPD-MS

Les pressions mesurées et calculées lors de la TPD-MS du carbone MC-APS sont reportées sur la Figure 9.a. Leurs allures identiques nous permettent d'affirmer que l'ensemble des gaz désorbés au cours de la TPD-MS ont été identifiés et sont quantifiables à partir des différents gaz étalonnés. Les quantités des gaz désorbés en fonction de la température sont reportées sur la Figure 9.b et les données correspondantes sont regroupées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Pertes en masse lors des analyses thermiques (ATG et TPD).

Échantillons	Analyse thermique					
	Perte en masse ^a (%)		Gaz désorbés (mmol/g)			
	ATG	TPD	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂
OMC	8	3	0,1	0,4	0,5	0,1
OMC-APS	28	22	0,7	3	2,5	0,8
OMC-APS-SOCl ₂ -Gnd	32	29	nd	nd	nd	nd

a : entre 30°C et 1000°C pour les ATG (sous N₂) et entre 30°C et 950°C pour les TPD-MS (sous vide), nd : non déterminé (cf. la Figure 12 qui montre une courbe de la pression mesurée différente de celle calculée, ce qui ne permet pas de quantifier les gaz désorbés).

Pour l'échantillon OMC-APS, les taux de groupements oxygénés qui désorbent en CO₂ et CO

lors de l'analyse par TPD-MS augmentent considérablement en comparaison au carbone brut OMC (Figure 9). La quantité totale de CO et CO₂ est de 3,3 mmol/g (Tableau 1) par rapport à 0,6 mmol/g pour l'échantillon OMC. Les désorptions de CO₂, entre 150 et 450°C, et celles supérieures à 600°C, reflètent respectivement la décomposition des acides carboxyliques et des lactones en surface. Les désorptions concomitantes de CO et CO₂ dans la gamme de température 400 – 600°C sont dues à la présence de groupement anhydride. À haute température (> 600°C), les groupements stables tels que les phénols, carbonyles et quinones se décomposent sous forme de CO.

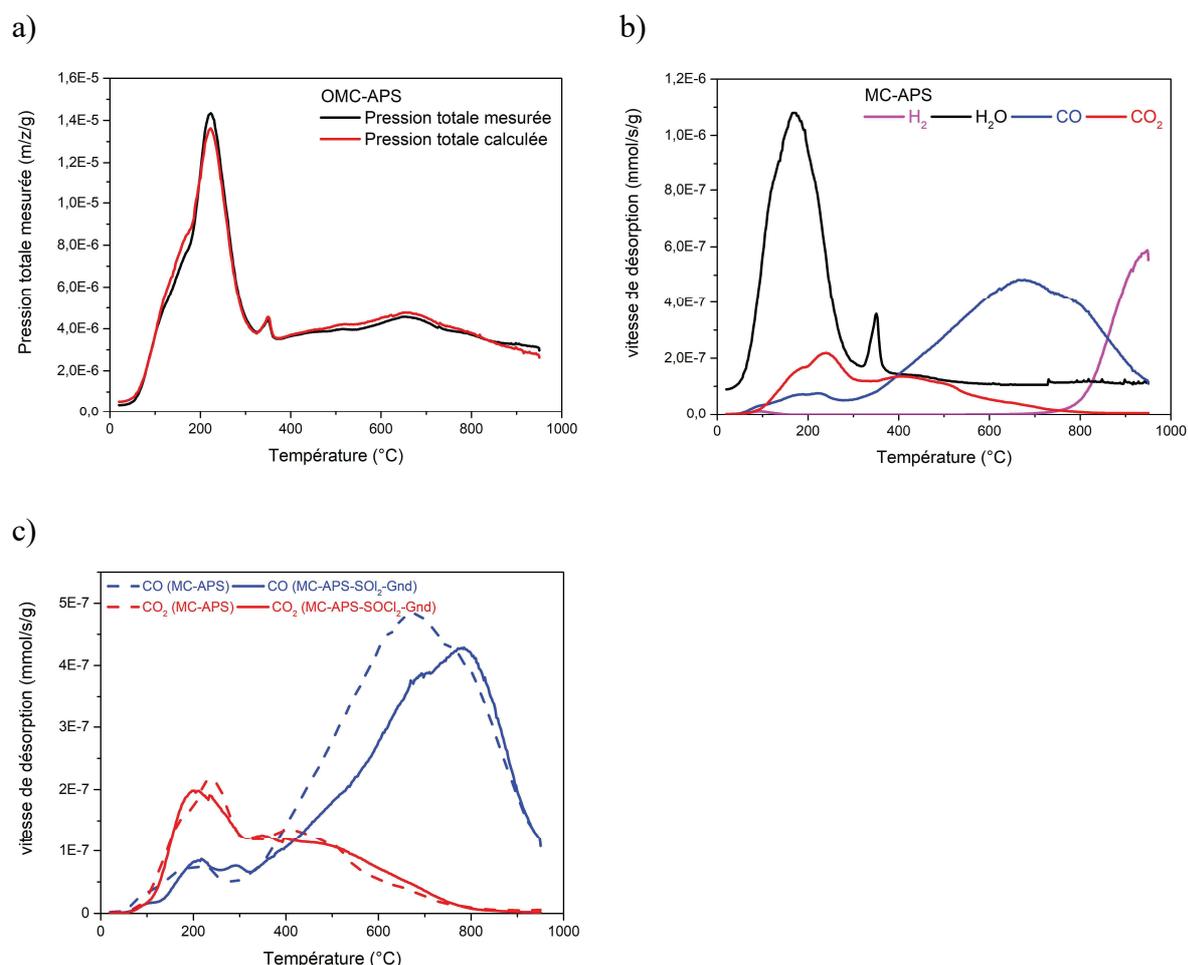


Figure 9 : a) Evolutions des pressions mesurées et calculées. b) les gaz désorbés au cours de la TPD-MS de MC-APS (30 – 950°C, 5°C/min, sous vide). c) Comparaison des profils CO et CO₂ des carbones MC et MC-APS.

Dans la littérature, les traitements à l'APS dans l'acide sulfurique sont utilisés pour introduire une large gamme de groupements oxygénés et préférentiellement des acides carboxyliques sur la surface des carbones³⁵. Or le carbone OMC-APS, d'après son profil en TPD-MS, contient

0,8 mmol/g de fonctions carboxyliques, anhydrides et lactones contre 2,5 mmol/g de fonctions phénols, quinones et carbonyles. L'utilisation seule de la TPD-MS conduit très souvent à surestimer les quantités des groupements qui désorbent en CO et à sous-estimer ceux qui désorbent en CO₂ ^{35,36}. En effet, à basse température (< 400°C), la décomposition des groupements carboxyliques, censée libérer du CO₂, peut aussi conduire à : i) des réarrangements en anhydrides ou lactones entre groupements adjacents (Figure 10), ii) la formation du CO et d'un radical HO· qui va réagir avec les liaisons C-H en surface du carbone pour former des molécules d'eau. Pour ces raisons, lorsque nous comparerons différents traitements oxydants, nous regardons de manière globale les profils TPD-MS et les quantités de CO et CO₂ désorbées.

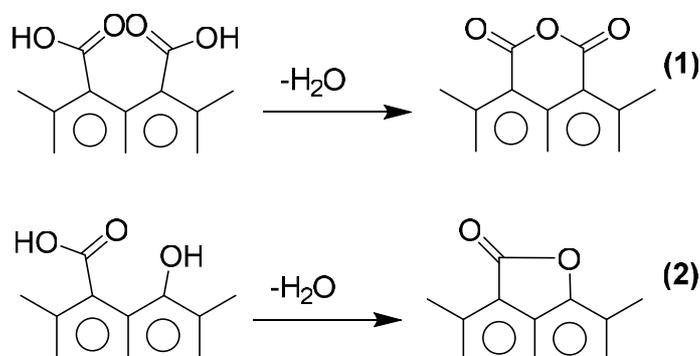


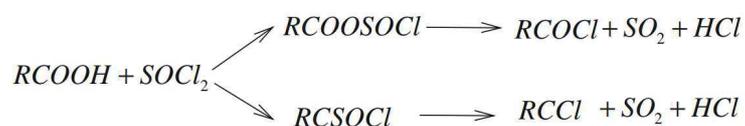
Figure 10 : Déshydroxylation de deux groupements carboxyliques adjacents (1) et condensation d'un groupement carboxylique et phénol adjacent lors des TPD-MS (2) (reproduction à partir de la référence 35).

3.2.3 Caractérisation du greffage de guanidine par TPD-MS

Après oxydation, la guanidine a été greffée selon le protocole décrit précédemment : i) activation avec du chlorure de thionyle SOCl₂ (carbone OMC-APS-SOCl₂), ii) greffage de GndHCl, iii) déprotonation en milieu basique (carbone OMC-APS-SOCl₂-Gnd). Les quantités de carbone engagées dans ces réactions ne nous ont pas permis de conserver un échantillon de OMC-APS-SOCl₂ afin d'effectuer la caractérisation de sa chimie de surface. Toutefois, ce type de traitement est déjà bien décrit dans la littérature.

En effet, si l'activation des groupes carboxylique en chlorure d'acyle est la réaction attendue, de nombreuses réactions secondaires peuvent avoir lieu. L'équipe de Figueiredo ³⁷, mais aussi Zhu *et coll.* ³⁸, ont converti des fonctions -COOH de ACs oxydés à l'aide de chlorure de thionyle (SOCl₂) dans le but de greffer respectivement des bases de Schiff et des amines. Ils

ont mis en évidence les effets du SOCl_2 sur la chimie de surface de ces carbones poreux. Figueiredo *et coll.* ³⁷ ont montré par XPS et TPD-MS, une conversion des fonctions carboxyliques à la surface de leurs carbones oxydés en chlorure d'acyles après traitement au SOCl_2 puis un greffage de la base de Schiff via la formation de liaison amide. En TPD-MS, ils ont observé après utilisation de SOCl_2 des variations importantes au niveau des profils de désorption en CO et CO_2 . De ce fait, l'ensemble des espèces oxygénées à la surface de leurs carbones a été impacté par ce traitement. En ce qui concerne le profil du CO_2 , une diminution d'intensité est constatée dans la zone de décomposition des groupements carboxyliques mais aussi dans celle des anhydrides et des lactones en raison de leurs conversions en chlorure d'acyle. Quant au profil CO, un déplacement à plus basse température est observé dans la région des phénols ce qui suggère aussi leurs conversions en $-\text{COCl}$. Ils ont par la suite proposé que ces fonctions de chlorure d'acyle se décomposaient en CO aux alentours de 950 K pendant la TPD-MS. Zhu *et coll.* ³⁸ ont constaté par analyse élémentaire et EDS en MET la présence de chlore et de soufre en plus d'azote lors du greffage d'amines après activation de leurs carbones oxydés au chlorure d'acyles. Ils ont supposé en se basant sur des analyses FTIR que le chlore était présent sous forme de liaisons $-\text{C}-\text{Cl}$ et $-\text{O}-\text{Cl}$ en surface selon les réactions ci-dessous :



La liaison $-\text{O}-\text{Cl}$ se forme lors de la réaction entre une fonction carboxylique et le thionyle de chlorure pour donner un chlorure d'acyle en surface. Tandis que la liaison $-\text{C}-\text{Cl}$ est le résultat d'une réaction secondaire entre les $-\text{COOH}$ en surface et le thionyle de chlorure. En ce qui concerne la présence de soufre, ils ont observé par FTIR des groupements $-\text{SH}$ et $-\text{SO}_3\text{H}$ sûrement du fait de réactions secondaires entre le SOCl_2 et les groupements oxydés à la surface du carbone

Ainsi, l'utilisation de thionyle de chlorure a pour effet de convertir les groupements oxydés à la surface d'un carbone en chlorure d'acyle qui serviront de point d'ancrage pour la molécule à greffer. Toutefois dans une stratégie de quantifier la molécule greffé à la surface d'un carbone, il est important de tenir compte que : i) les groupements carboxyliques ne sont pas les seuls à être convertis comme il l'est usuellement mentionné et ii) le taux de chlore et de soufre augmente après utilisation de SOCl_2 en raison de réactions secondaires tels que nous venons de le décrire.

Sur la base de ces études, nous avons comparé les profils de désorption des gaz CO et CO₂ pour MC-APS et MC-APS-SOCl₂-Gnd. Une diminution de la désorption de CO est observée entre 400 – 800°C (Figure 11). Ceci résulte de la décomposition des fonctions anhydrides et phénols en surface. De plus, lors des lavages successifs à l'eau après greffage, les groupements chlorures d'acyles n'ayant pas réagi ont été hydrolysés pour reformer des acides carboxyliques, car ils sont très réactifs en présence d'eau et sont instables sous air. A ce stade, aucune information ne peut être fournie sur la présence d'hétéroatomes de type chlore et soufre sur l'échantillon MC-APS-SOCl₂-Gnd. Des analyses complémentaires devraient être réalisées à cet effet.

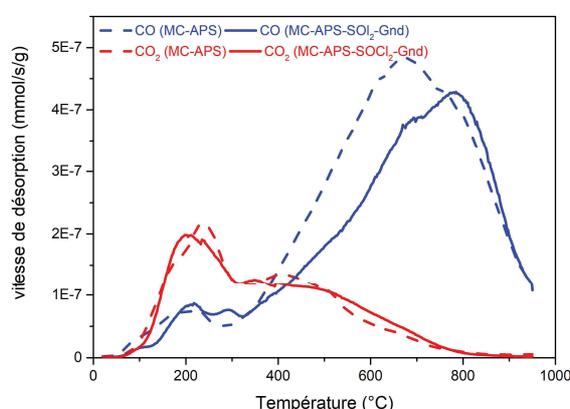


Figure 11 : Comparaison des profils CO et CO₂ des carbones MC-APS et MC-APS-SOCl₂-Gnd (30 – 950°C, 5°C/min, sous vide).

Les variations des pressions mesurées et calculées lors de la TPD-MS du carbone MC-APS-SOCl₂-Gnd sont représentées sur la Figure 12.a et ne s'avèrent pas identiques. Il y a donc d'autres espèces désorbées au cours du traitement thermique, en plus de celles étalonnées : CO, CO₂, H₂, H₂O, NH₃, HCN (Figure 12.b). En plus du greffage potentiel de la guanidine et de sa physisorption en surface, il faut tenir compte au cours de la TPD-MS de la désorption de trace des réactifs et des solvants utilisés (SOCl₂, THF,...). De plus, l'ensemble de ces molécules peuvent former des espèces réactives qui vont réagir avec la surface du carbone pour donner d'autres désorptions à des températures plus élevées. Dans ces conditions la quantification des gaz désorbés est donc incomplète.

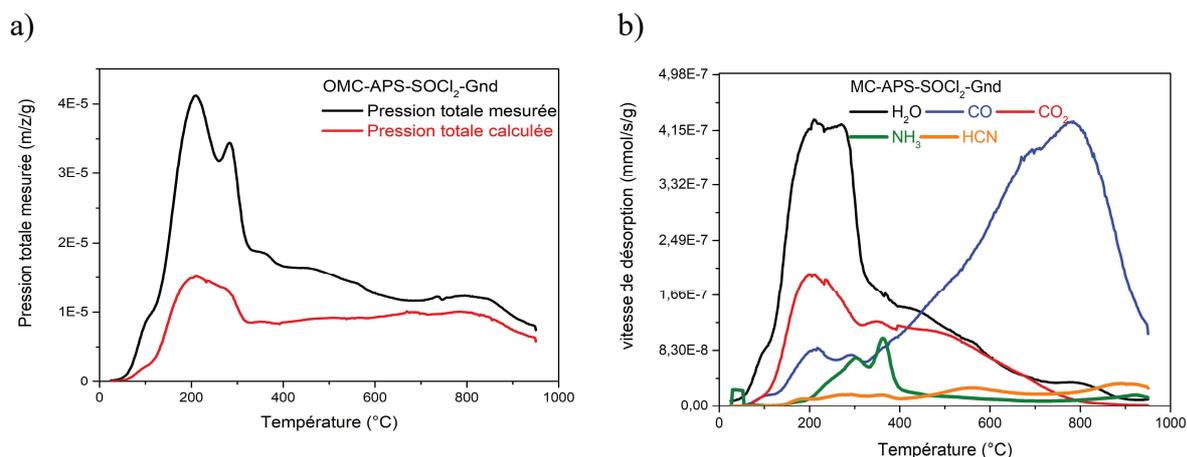


Figure 12 : a) Évolutions des pressions mesurées et calculées pour l'échantillon MC-APS-SOCl₂-Gnd. b) Types de gaz désorbés au cours de la TPD-MS (30 – 950°C, 5°C/min, sous vide).

Toutefois, nous avons essayé de déterminer le profil de désorption de la guanidine pour le carbone MC-APS-SOCl₂-Gnd. A cet effet, nous nous sommes appuyés sur l'analyse thermogravimétrique du chlorhydrate de guanidine. Le profil ATG et DTG de Gnd.HCl est représenté sur la Figure 13. Il s'agit d'une molécule stable jusqu'à 250°C puis qui se recombine en différentes molécules azotées jusqu'à 650°C³⁹. Sandoval Rangel *et coll.*⁴⁰ ont analysé la décomposition thermique de la Gnd.HCl sous azote jusqu'à 500°C par ATG-MS, et les produits formés par XRD et FTIR. Ils ont observé que la décomposition de la guanidine s'accompagne dès 250°C de la formation successive de molécules cycliques azotées qui se condensent en g-C₃N₄ à température élevée⁴¹. Ces décompositions conduisent à une désorption d'ammoniac (NH₃) et d'acide cyanhydrique (HCN)³⁹⁻⁴¹.

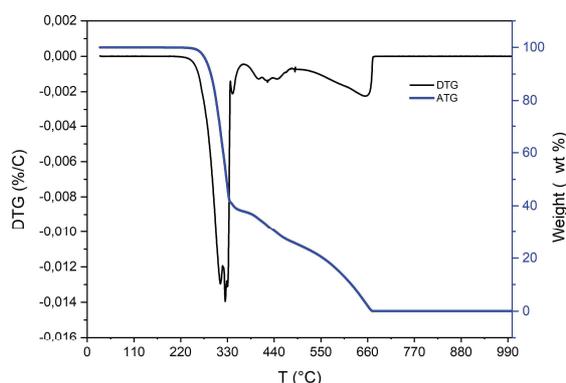


Figure 13 : Analyse thermogravimétrique de la guanidine chlorhydrate (30 – 1000 °C, 5°C/min, N₂).

Nous constatons pour l'échantillon MC-APS-SOCl₂-Gnd un pic de NH₃ entre 200 – 400°C et un autre de HCN entre 500 – 900°C (Figure 12.b). On peut émettre les hypothèses qu'il s'agit

de la décomposition des liaisons amides formées entre les acides carboxyliques et la guanidine ou bien d'une décomposition des produits de réarrangements de la guanidine physisorbée à la surface du carbone. Les gaz NH_3 et HCN , tout comme le gaz CO , CO_2 , H_2 et H_2O , étant étalonnés dans notre système, il y a donc d'autres molécules non identifiées qui désorbent lors du traitement thermique comme nous l'avons mentionné précédemment.

Il nous est difficile à ce stade de donner une information qualitative et quantitative uniquement à l'aide des analyses thermiques effectuées (ATG et TPD-MS) concernant le greffage de guanidine à la surface du carbone OMC. Mais sur la base de nos recherches bibliographiques et sur les informations dont nous disposons nous pouvons émettre certaines hypothèses résumées ci-dessous et schématisées dans la Figure 14 :

- Après oxydation au persulfate d'ammonium, le taux de groupement oxygéné atteint un total de 3,3 mmol/g à la surface de MC-APS.
- Puis la guanidine est greffée à la surface du carbone MC-APS- SOCl_2 -Gnd en formant des liaisons amides avec les acides carboxyliques activés par les chlorures d'acyles.
- La guanidine peut également être physisorbée à la surface du carbone par un ensemble d'interactions faibles avec les groupements oxygénés de surface.
- Des traces de chlore et de soufre dans la matrice carbonée ne sont pas à exclure dues à l'utilisation de SOCl_2 .

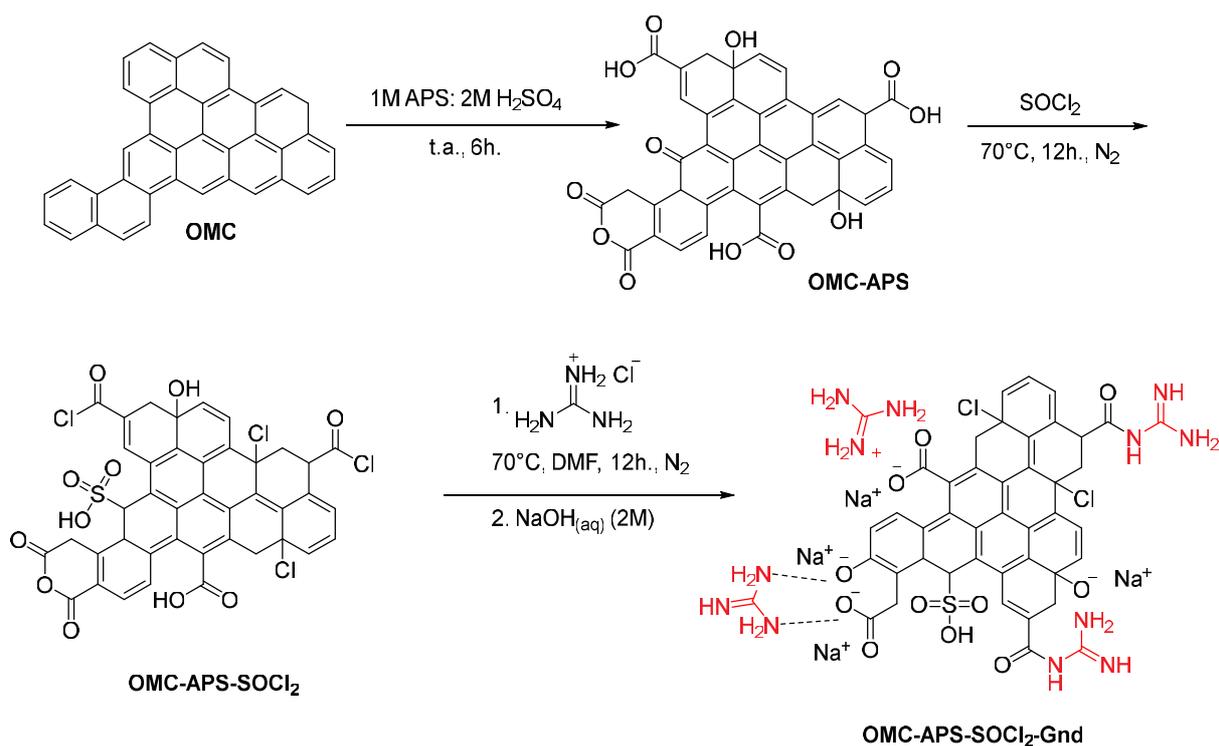


Figure 14 : Représentation schématique de la préparation de la structure OMC-APS-SOCl₂-Gnd.

3.3 Étude de la texture des structures carbonées par adsorption d'azote à 77K.

La structure poreuse a été caractérisée par adsorption d'azote à 77K au fur et à mesure des modifications successives réalisées. Les résultats sont reportés sur la Figure 11 et dans le Tableau 2. Après oxydation, on constate pour les composantes de type I et IV de l'isotherme une diminution du volume d'azote adsorbé aux faibles pressions relatives et dans le domaine de l'hystérèse (P/P° proche de 0,7). Ces diminutions correspondent respectivement à une réduction du volume microporeux et du volume mésoporeux avec un abaissement du volume poreux total de 28 % (soit de 0,5 cm³/g). La surface spécifique diminue également drastiquement (- 40 %) et passe de 643 à 381 m²/g. La distribution des mésopores, calculée avec le modèle BJH (adsorption), est toujours étroite et centrée autour de 7 nm, ce qui reflète la stabilité du carbone lors du traitement oxydant. La diminution du volume poreux associée à une taille quasi constante des mésopores est en accord avec les effets connus des oxydations en milieu liquide, à savoir une insertion des groupements oxygènes à l'entrée de la porosité (cf. chapitre bibliographique).

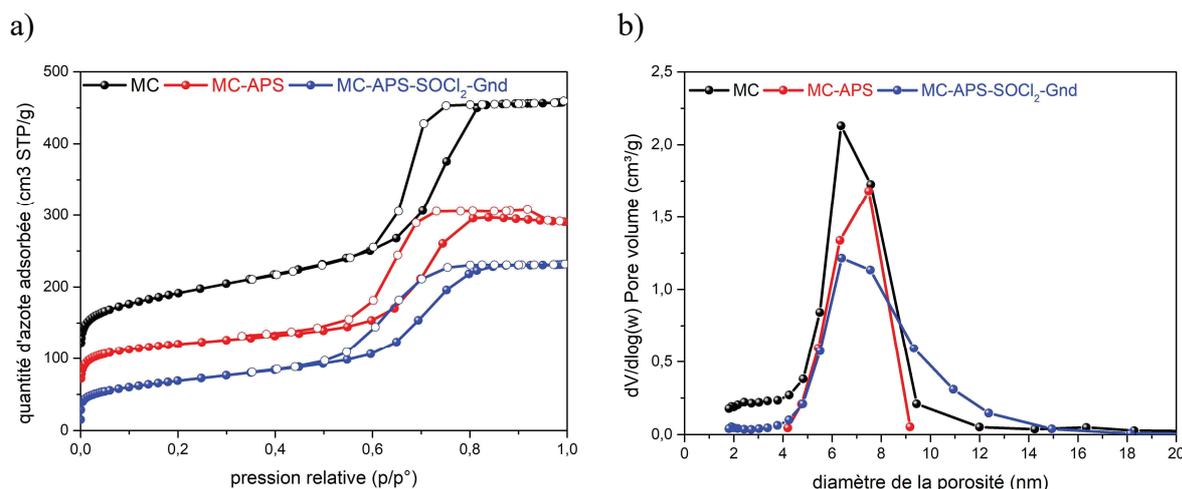


Figure 15: a) Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K et b) distribution en taille des pores (calculée par la méthode BJH, courbe de désorption) pour les carbones MC, MC-APS, MC-APS-SOCl₂-Gnd.

Cette perte de porosité s'accroît après greffage de guanidine et pré-traitement au chlorure de thionyle. La surface spécifique est alors de 238 m²/g (- 63 %) et le volume total de 0,3 cm³/g (- 57 %). Le maximum de la distribution poreuse ne semble pas être modifié de manière notable (pores autour de 7 nm de diamètre). On constate cependant un élargissement inexplicable de la distribution en taille avec la création d'une porosité entre 10 – 14 nm.

Tableau 2 : Propriétés texturales calculées à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K.

	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _T ^b (cm ³ /g)	V _u ^c (cm ³ /g)	V _M ^d (cm ³ /g)	D ^e (nm)
OMC	643	0,7	0,2	0,5	7
OMC-APS	381	0,5	0,1	0,4	7
OMC-APS-SOCl ₂ -Gnd	238	0,3	0	0,3	6,6

a : surface spécifique déterminée à partir de l'équation BET entre 0,03 – 0,3 en pression relative

b : volume poreux total estimé à la pression relative p/p₀ = 0,99

c : volume microporeux mesuré par DFT (pores en fentes)

d : volume mésoporeux obtenu par soustraction du volume total moins le volume microporeux

e : diamètre des mésopores déterminée par la méthode BJH à partir de l'isotherme d'adsorption

La caractérisation difficile de la chimie de surface du carbone greffé OMC-APS-SOCl₂-Gnd (incluant la mise en évidence de la liaison chimique responsable du greffage, la contribution des réactions secondaire suite à l'activation par le chlorure de thionyle etc.), nous ont motivé à explorer une autre approche de la fonctionnalisation du carbone mésoporeux avec des molécules de guanidine : l'imprégnation.

4. Immobilisation de la guanidine sur un carbone mésoporeux par imprégnation

Notre deuxième approche de fonctionnalisation a consisté à imprégner la guanidine sur un carbone oxydé et de jouer sur le fort potentiel de la molécule à établir des liaisons hydrogènes et ioniques avec les groupements oxygénés en surface. Lors des caractérisations par analyse thermique, la quantification de la guanidine en surface devrait être facilitée par l'absence de réactifs supplémentaires (chlorure de thionyle...). Deux méthodes d'oxydation ont été testées, au persulfate d'ammonium dans de l'acide sulfurique et sous air. Nous avons vu dans le chapitre bibliographique que ces oxydations présentaient certains avantages et inconvénients qui sont résumés dans le Tableau 3 ci-dessous. Le but d'utiliser deux types d'oxydations différentes est de comparer si la nature des groupements oxygénés en surface va influencer ou non le rendement de l'immobilisation de la guanidine.

Tableau 3 : Comparaison des effets des traitements oxydant au persulfate d'ammonium dans de l'acide sulfurique et sous air sur un carbone poreux.

	Avantages	Inconvénients	Ref.
APS : H ₂ SO ₄	Insertions de groupements fonctionnels (carboxylique, anhydrides et lactones)	Insertion des fonctions oxygénées à l'entrée de la porosité : perte importante des propriétés texturales	34
	Faible perte en masse lors du traitement		
Air	Taux important des groupements oxygénés insérés en surface	Augmentation de la microporosité	
	Groupements fonctionnels thermiquement stables tels que les phénols, carbonyles et quinones	Forte perte en masse lors du traitement oxydant.	34

4.1 Protocole d'imprégnation de la guanidine

La figure 16 schématise les conditions expérimentales de l'oxydation et de l'imprégnation avec la guanidine réalisée sur le carbone mésoporeux MC.

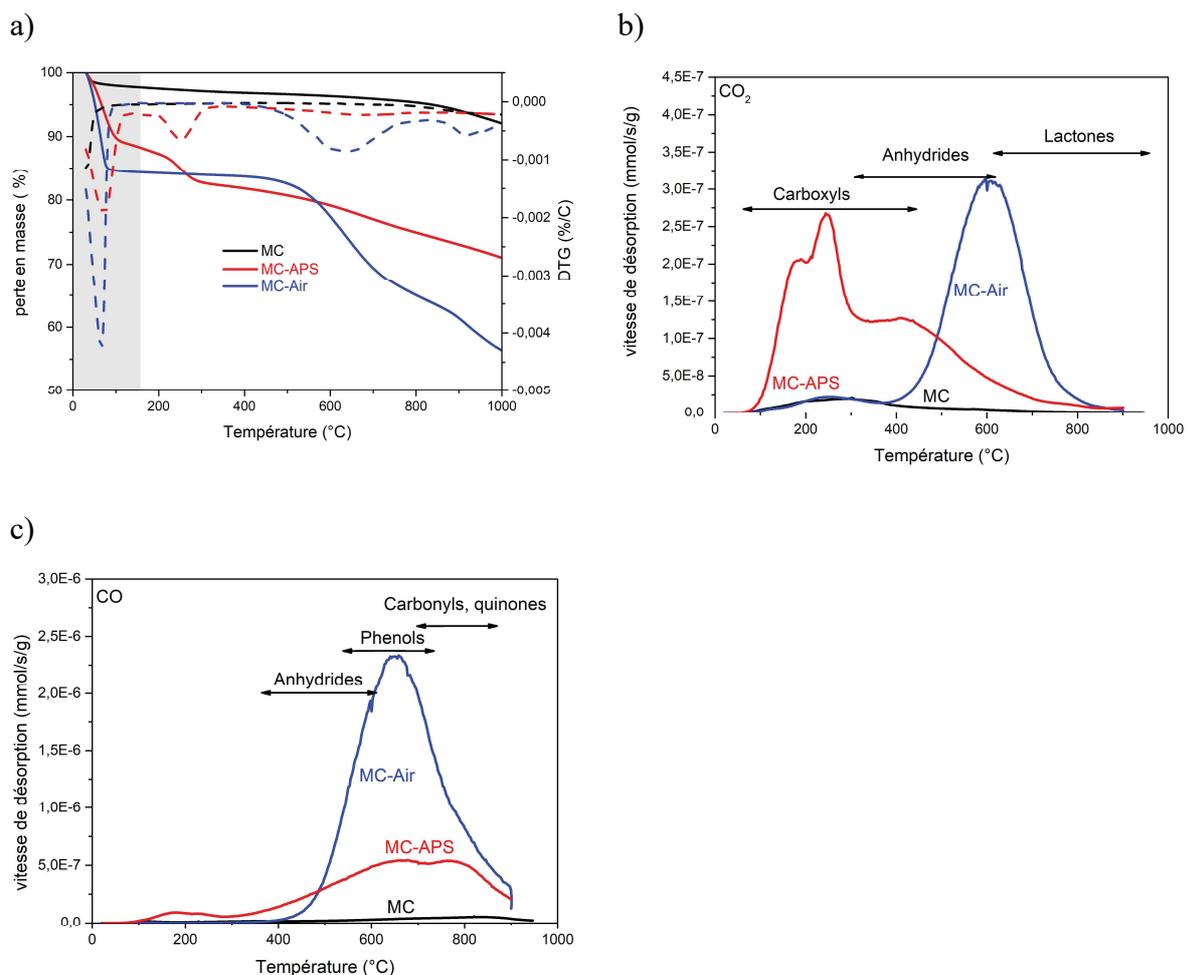


Figure 17: a) Analyses thermogravimétriques des carbones MC et MC-ox (30 – 1000 °C, 5°C/min, N₂). b) et c) Comparaison des profils CO₂ et CO obtenus par TPD-MS des carbones MC et MC-ox (30 – 950°C, 5°C/min, sous vide).

Les quantités des différents gaz désorbés au cours des TPD-MS sont reportées dans le Tableau 4. Les quantités de fonctions oxygénées insérées en surface qui désorbent sous forme de CO et de CO₂ sont respectivement de 6,4 et 0,8 mmol/g pour MC-Air et de 2,8 et 0,9 mmol/g pour MC-APS. Ces différences notables soulignent un taux beaucoup plus important de fonctions oxygénées en surface pour MC-Air. Les profils de désorption en CO et CO₂ pour MC-Air et MC-APS sont représentés dans la Figure 17. On observe que la surface de MC-Air est constituée majoritairement de fonctions de type anhydrides, phénols, carbonyles, quinones contrairement à MC-APS qui présente majoritairement des fonctions carboxyliques et anhydrides. Ces résultats sont bien en adéquation avec ce qui existe dans la littérature pour les traitements sous air et en présence d'APS dans de l'acide sulfurique.

Tableau 4 : Perte en masse lors des analyses thermiques (ATG et TPD) et quantités des gaz désorbés au cours de la TPD-MS.

Échantillons	Perte en masse (%) ^a		Gaz désorbé (mmol/g)					
	ATG	TPD	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	NH ₃	HCN
MC	8	3	0,1	0,4	0,5	0,1	0	0
MC-APS	19	22	0,7	2	2,8	0,9	0	0
MC-APS-NaOH	22	24	0,7	1,6	2,3	1,3	0	0
MC-APS-Gnd	22	26	0,6	3,3	2	1,1	0,8	0,7
MC-Air	22	22	0,4	0,9	6,4	0,8	0	0
MC-Air-NaOH	53	33	0,6	1,5	5	2,2	0	0
MC-Air-Gnd	51	34	0,7	2,3	3,8	1,4	0,7	0,5

a : entre 30°C et 1000°C pour les ATG (sous N₂) et entre 30°C et 950°C pour les TPD-MS (sous vide).

4.2.2 Quantification de la guanidine immobilisée dans le carbone mésoporeux

Afin de quantifier la fonctionnalisation par l'immobilisation de guanidine de ces carbones oxydés, nous avons caractérisé les échantillons MC-ox-Gnd par ATG et TPD-MS.

La Figure 18 représente les profils ATG/DTG des carbones MC-ox-Gnd. Les valeurs des variations en masse mesurées au cours de l'analyse thermique sont reportées dans le Tableau 4. Leurs profils ATG/DTG sont complexes avec des pertes en masses à différents intervalles de températures entre 200°C et 1000°C. La perte en masse pour MC-APS-Gnd mesurée en ATG est de 22 % ; elle varie peu comparé au carbone MC-APS. Concernant MC-Air-Gnd, sa variation de masse jusqu'à 1000°C est plus importante (-51%) que celles de l'échantillon « hôte » MC-Air (-22%) et par rapport à MC-APS-Gnd (-22%).

Afin de quantifier la fonctionnalisation par l'immobilisation de guanidine de ces carbones oxydés, nous avons caractérisé les échantillons MC-ox-Gnd par ATG et TPD-MS.

La Figure 18 représente les profils ATG/DTG des carbones MC-ox-Gnd. Les valeurs des variations en masse mesurées au cours de l'analyse thermique sont reportées dans le Tableau 4. Leurs profils ATG/DTG sont complexes avec des pertes en masses à différents intervalles de températures entre 200°C et 1000°C. La perte en masse pour MC-APS-Gnd mesurée en ATG est de 22 % ; elle varie peu comparé au carbone MC-APS. Concernant MC-Air-Gnd, sa variation de masse jusqu'à 1000°C est plus importante (-51%) que celles de l'échantillon

« hôte » MC-Air (-22%) et par rapport à MC-APS-Gnd (-22%).

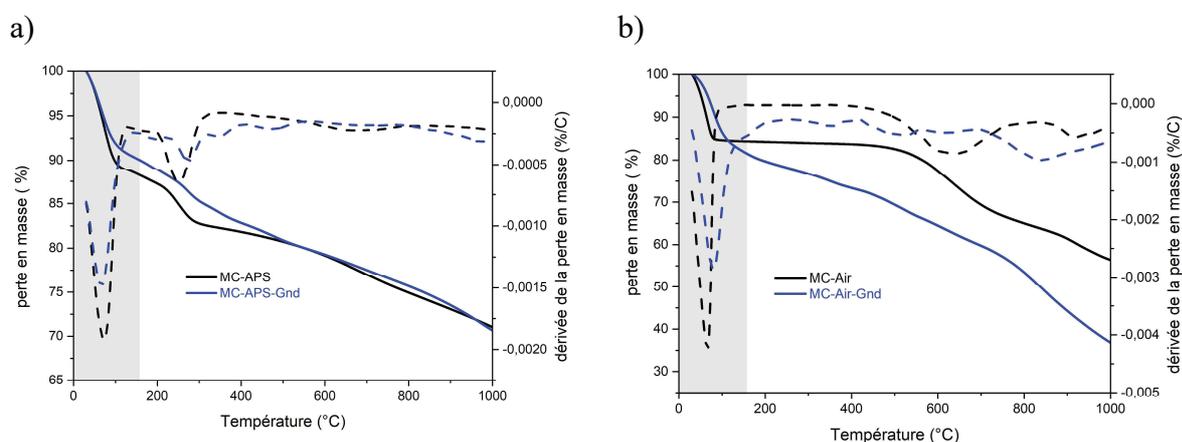


Figure 18 : Analyses thermogravimétriques des carbones a) MC-APS et MC-APS-Gnd et b) MC-Air et MC-Air-Gnd (30 – 1000 °C, 5°C/min, N₂).

Les évolutions des pressions mesurées et calculées pour les deux carbones MC-ox-Gnd en TPD-MS sont identiques (Figure 19.a). Ceci nous permet d'affirmer que l'ensemble des gaz désorbés a été identifié et que ces gaz sont quantifiables grâce à l'étalonnage. Les quantités des gaz désorbés en fonction de la température ont été reportées sur la Figure 19 et les quantités totales correspondantes ont été regroupées dans le Tableau 4. En plus des gaz classiquement désorbés pour les carbones oxydés MC-ox (H₂, H₂O, CO et CO₂), on observe la présence de NH₃ et HCN pour les échantillons imprégnés avec la guanidine. La désorption de NH₃ débute aux alentours de 200°C et atteint un maximum à 290°C. Le pic de HCN est très large et est observé principalement entre 400°C et 950°C. La désorption de NH₃ et HCN, comme nous l'avons vu précédemment, est due à la décomposition de la guanidine qui est une molécule stable jusqu'à 250°C et qui se décompose ensuite en formant diverses molécules azotées. La désorption de NH₃ (vers 280°C) se fait à plus haute température pour MC-APS-Gnd par rapport à MC-Air-Gnd. Ce décalage en température indique une meilleure stabilité thermique des entités à base de guanidine pour l'échantillon MC-APS-Gnd.

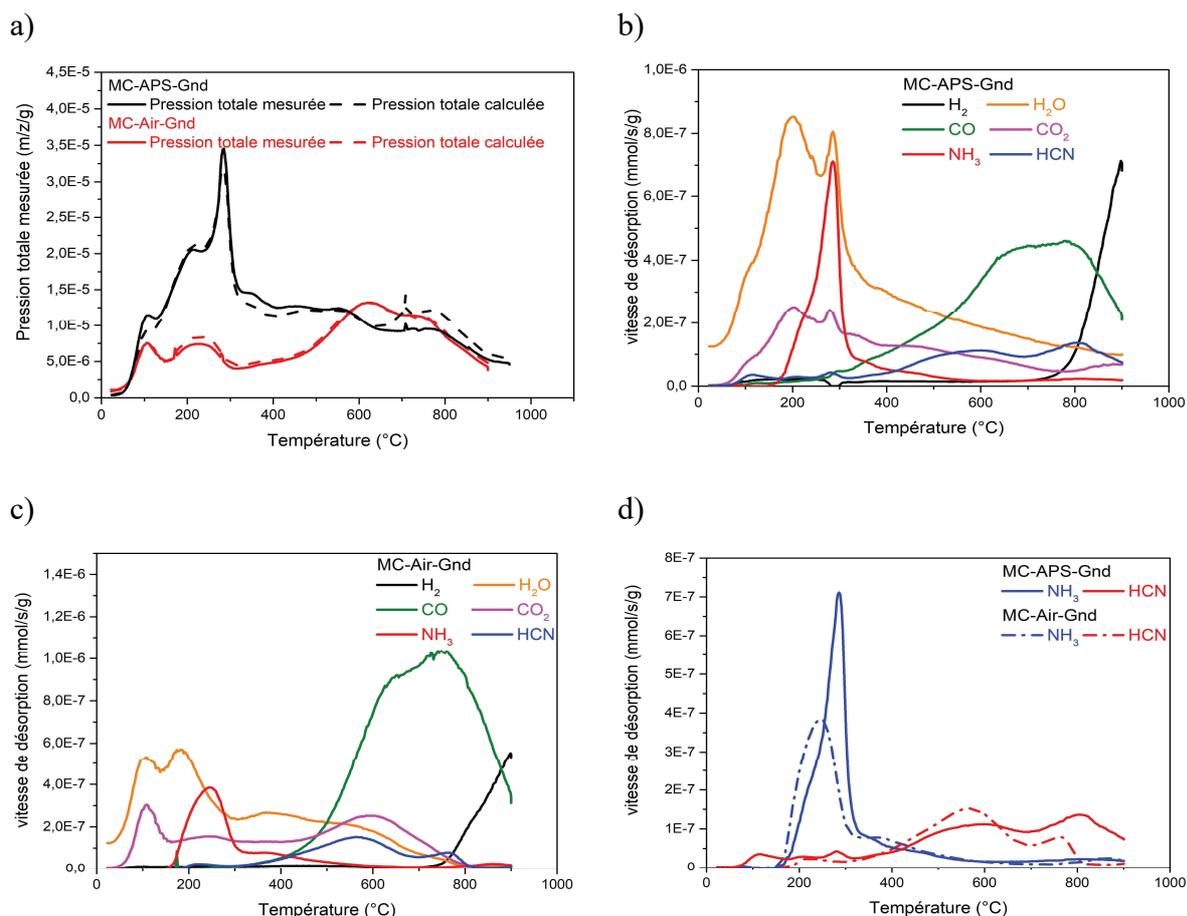


Figure 19: a) Évolutions des pressions mesurée et calculée pour les carbones MC-ox et MC-ox-Gnd. b) et c) Ensemble des gaz désorbés au cours de la TPD-MS de MC-APS-Gnd et pour MC-Air-Gnd (30 – 950°C, 5°C/min, sous vide). d) Comparaison des profils NH₃ et HCN des structures carbonées MC-ox-Gnd.

À partir des analyses en TPD-MS réalisées, si on émet l'hypothèse que l'ensemble de la guanidine fonctionnalisée à la surface des carbones oxydés se décompose et est désorbé sous forme de NH₃ et HCN au cours de l'analyse par TPD-MS, les quantités de guanidine à la surface de MC-APS-Gnd et MC-Air-Gnd sont respectivement de 0,5 et 0,4 mmol/g. Il convient de signaler que malgré la quantité plus importante de guanidine présente dans l'échantillon MC-APS-Gnd, ce dernier présente la plus faible perte en masse des deux échantillons (Figure 18). On peut penser que la décomposition des entités à base de guanidine est différente pour les deux échantillons et que des espèces plus stables thermiquement sont formées avec l'échantillon MC-APS-Gnd comme le suggère la formation d'HCN observée uniquement au-delà de 800°C pour cet échantillon (Figure 19 d).

4.2.3 Nature des fonctions oxygénées en interaction avec la guanidine

Dans la suite de l'étude, les questions qui nécessitent des éléments de réponse sont les suivantes : pouvons-nous déterminer quels sont les groupements oxygénés à la surface de ces carbones qui interagissent préférentiellement avec la guanidine à partir des profils de désorption en CO et CO₂ obtenue par TPD-MS ?

L'immobilisation de la guanidine se fait en milieu basique (2M NaOH (aq)). De ce fait, nous avons comparé les profils CO₂/CO des carbones MC-ox et MC-ox-Gnd avec ceux des carbones oxydés et traités uniquement avec de l'hydroxyde de sodium dans les mêmes conditions de l'imprégnation (échantillons noté MC-ox-NaOH). L'ensemble des profils TPD-MS sont reportés sur la Figure 20 et les quantités de gaz désorbés dans le Tableau 4.

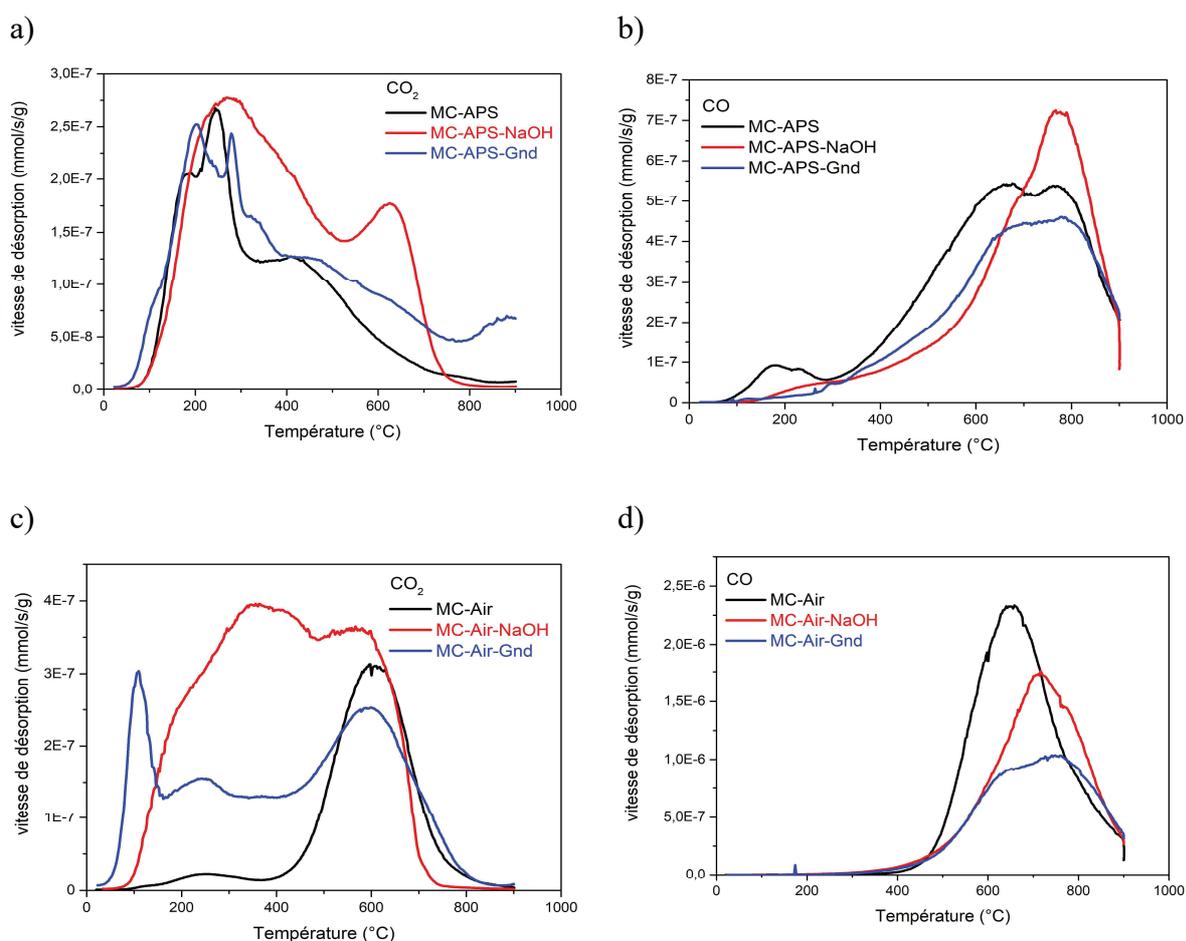


Figure 20 : a) et b) Comparaison des profils CO₂ et CO pour les carbones MC-APS, MC-APS-NaOH et MC-APS-Gnd. c) et d) Comparaison des profils CO₂ et CO pour les carbones MC-Air, MC-Air-NaOH et MC-Air-Gnd (30 – 950°C, 5°C/min, sous vide).

Dans ces conditions lors d'un traitement à l'hydroxyde de sodium, il y a déprotonation des groupements phénols et carboxyliques et hydrolyse des anhydrides et des lactones ^{36.a} (Figure 21).

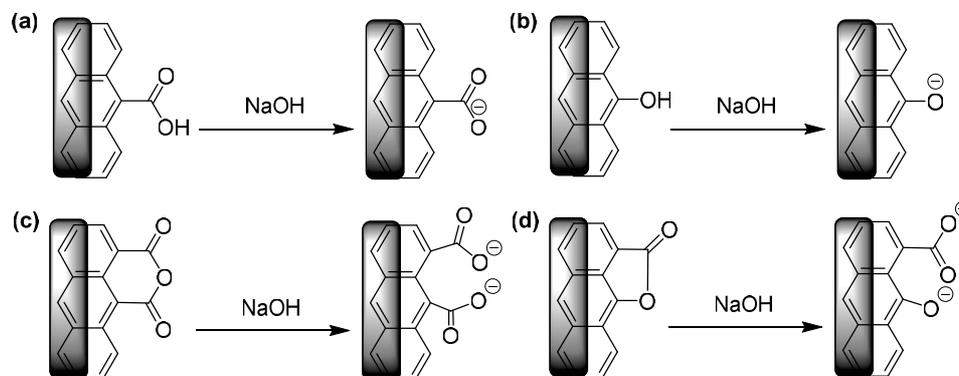


Figure 21 : Réactions de neutralisation des groupements carboxyliques (a), phénoliques (b), anhydrides (c), et lactones (d) à la surface d'un carbone lors d'un traitement à l'hydroxyde de sodium.

Par voie de conséquence, on observe des variations importantes des profils CO_2/CO pour les carbones MC-ox-NaOH comparés aux carbones MC-ox. Concernant MC-APS-NaOH, on observe une diminution du pic de CO désorbé dans l'intervalle de température 400 - 700°C et l'augmentation de celui entre 700 – 850°C. Ceci associé à une augmentation globale de la désorption de CO_2 entre 100 et 750°C avec deux pics l'un à 280°C et l'autre à 600°C (Figure 20). On observe les mêmes phénomènes pour le carbone oxydé sous air (MC-Air-NaOH). Ce type de décomposition en TPD-MS est très bien décrit lors de titration de Boehm de carbone poreux oxydés avec de l'hydroxyde de sodium ^{36.a}. Par analogie, on a donc décomposition des fonctions carboxyliques en phénolates (augmentation du pic de CO à plus de 700°C) et hydrolyse des anhydrides en carboxylates (augmentation entre 100 -750°C du CO_2 désorbés) et phénolates (Figure 21).

Au regard des variations de concentrations de CO et CO_2 entre les carbones MC-ox et MC-ox-NaOH, on observe une diminution du CO désorbé proportionnelle à l'augmentation du CO_2 désorbé; soit de 0,4 mmol/g pour les carbones MC-APS et MC-APS-NaOH et de 1,4 mmol/g pour les carbones MC-Air et MC-Air-NaOH. Il est fort possible que d'autres réactions aient également entraîné une libération de CO_2 et de CO lors des TPD-MS des carbones MC-Ox-NaOH, comme par exemple des réactions de décomposition et conversion avec des traces de NaOH piégé dans la porosité ^{36.b}.

Lors de l'imprégnation de guanidine, les profils de désorption de CO et CO_2 en TPD-MS sont complexes avec plusieurs phénomènes qui doivent être considérés : i) les effets de

l'hydroxyde de sodium sur les groupements oxygénés de surface, ii) les interactions entre ces groupements et la guanidine, iii) des réactions de greffage en surface qui peuvent avoir lieu tels que la formation de liaison amide avec les groupes carboxyliques en surface. On observe une diminution globale des désorptions de CO et CO₂ pour les carbones MC-ox-Gnd comparés aux carbones MC-ox-NaOH (Figure 9). Toutefois, malgré ces résultats, aucune tendance ne peut être extraite pour déterminer par TPD-MS à partir des profils de désorption des gaz analysés si certains groupements oxygénés à la surface des carbones MC-ox-Gnd interagissent préférentiellement avec la guanidine. Des analyses XPS sont en cours pour essayer d'apporter une information complémentaire à ce sujet.

Dans la littérature, il existe peu d'étude portant sur les interactions des guanidines avec des systèmes carbonés. Toutefois, Guo *et coll.*⁴² ont reporté les interactions d'un tripeptides comportant une arginine (acide aminé avec une guanidine dans sa chaîne latérale) avec différents types de graphène. Ils ont mis en évidence que les interactions entre la guanidine et le graphène étaient très faibles *via* le système π mais qu'elles devenaient relativement fortes si la structure graphitique possède des défauts. Les interactions simulées avec un oxyde de graphène (présence de fonction époxy, phénol et carbonyle) ont montré des interactions préférentiellement avec les groupements -OH. Mais aucune simulation n'a été réalisée avec des groupements carboxyliques en surface. Ils ont mis aussi en évidence une compétition entre le tripeptide et les molécules d'eau pour interagir avec la surface de l'oxyde de graphène. Il serait intéressant de réaliser l'imprégnation que nous avons essayée dans un milieu anhydre afin, si effet il y a, de limiter la compétition entre les molécules d'eau et la guanidine, pour que la guanidine interagisse préférentiellement avec les sites actifs à la surface des carbones oxydés MC-ox. Pour notre système, en TPD-MS, la désorption de guanidine (pics NH₃ et HCN) s'accompagne d'une désorption importante d'eau (Figure 13). Il n'est donc pas exclu que des molécules d'eau soient en compétition avec la guanidine pour s'adsorber avec les fonctions oxygénées à la surface des carbones oxydés MC-ox ou participent à l'interaction de la guanidine avec ces groupements.

A partir de l'ensemble des informations obtenues par analyses thermiques, la chimie de surface du carbone fonctionnalisé avec la guanidine est représentée sur la Figure 22.

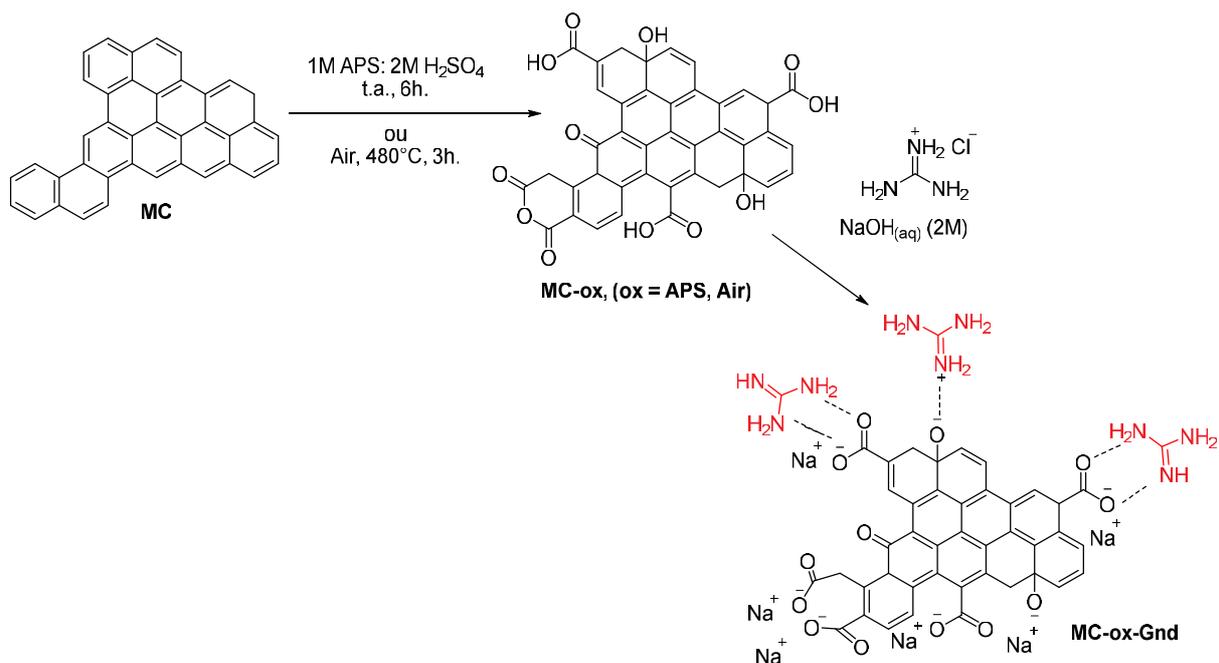


Figure 22 : Représentation schématique de la structure des carbones MC-ox-Gnd.

Pour information, le tableau 5 regroupe l'analyse élémentaire par XPS des carbones MC-Air et MC-Air-Gnd. On observe des traces de chlore provenant du sel de guanidine et de sodium probablement lié aux carboxylates et phénolates dus à l'utilisation de NaOH. En outre, comme l'analyse XPS est une caractérisation de surface, les taux obtenus peuvent ne pas correspondre aux valeurs en volume des échantillons. Par ailleurs, ces analyses XPS devrait être compléter afin de tenter de déterminer la nature des interactions entre ces groupements oxygénés et la guanidine.

Tableau 5 : Analyse par XPS (% massique).

	C 1s	O 1s	Na 1s	Cl 2p	N 1s
MC-Air	75,08	17,81	6,51	0,6	0
MC-Air-Gnd	74,15	14,38	2,83	1,45	7,19

4.3 Etude de la texture des carbones par adsorption d'azote à 77K

Les propriétés texturales des carbones MC-ox et MC-ox-Gnd sont résumées dans le Tableau 6 et les isothermes ainsi que la distribution de la porosité (modèles BJH et DFT) dans la Figure 23. Comme nous l'avons vu précédemment, l'oxydation en milieu liquide avec de l'APS dans de l'acide sulfurique (MC-APS) conduit à une diminution importante de la surface spécifique du carbone (-40%) et de son volume poreux total (-28 %) en raison de la perte de

microporosité. L'oxydation sous air réalisée à 480°C pendant 3h a permis de créer de la microporosité au niveau des murs des canaux des mésopores. Ainsi le volume microporeux a augmenté de 0,2 à 0,4 cm³/g. Il en résulte aussi une augmentation de la surface spécifique qui passe de 620 à 1022 cm²/g.

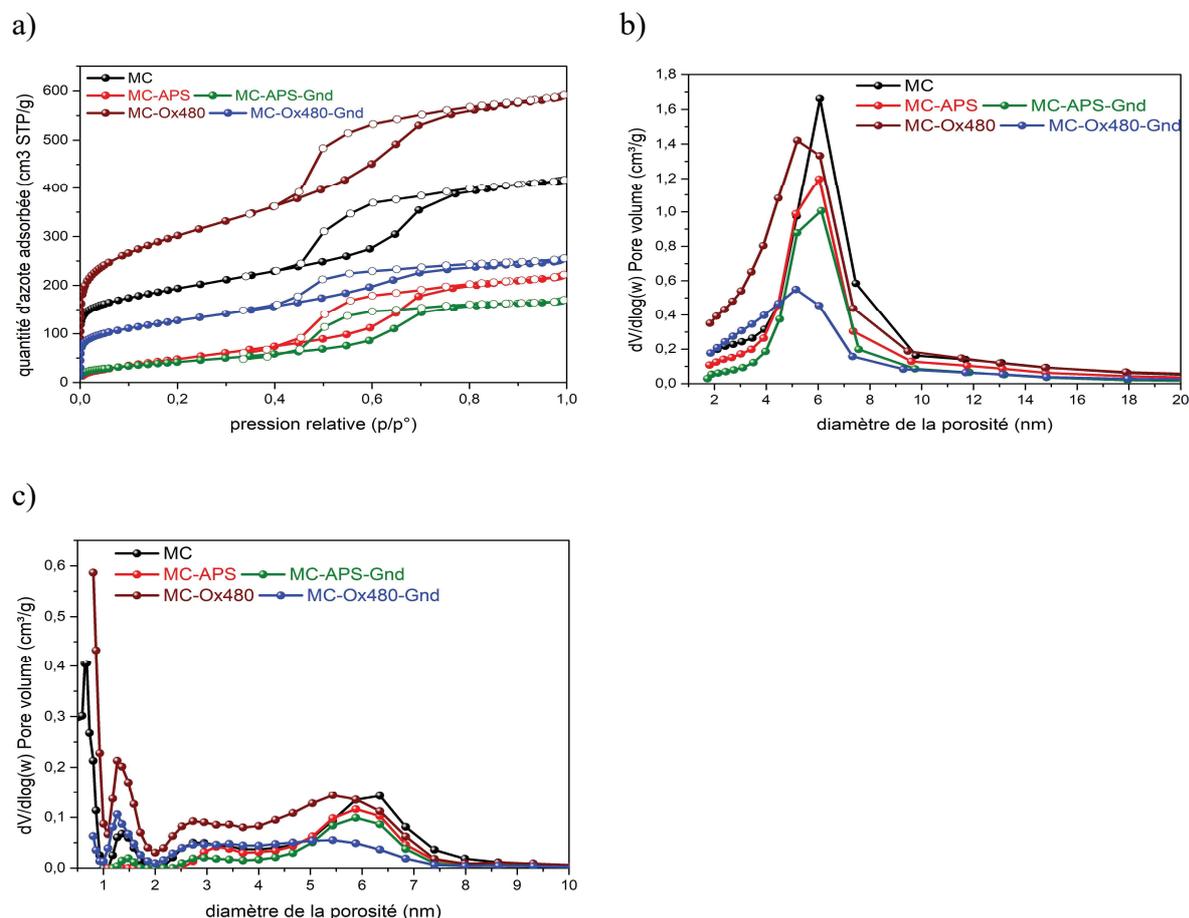


Figure 23 : a) Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K, b) distribution en taille des pores calculées par la méthode BJH (courbe de désorption) et c) distribution en taille des pores calculées par la méthode DFT pour les carbones MC, MC-ox, MC-ox-Gnd.

Après immobilisation de la guanidine dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, les propriétés texturales du carbone oxydé sous air MC-Air-Gnd sont fortement impactées avec principalement une diminution du volume microporeux qui passe à 0,1 cm³/g et une surface spécifique de 436 m²/g. Le carbone oxydé sous APS est moins impacté, car il ne contient déjà plus de composante microporeuse.

Tableau 6 : Propriétés texturales calculées à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K.

Échantillons	S_{BET}^a (m^2/g)	V_T^b (cm^3/g)	V_U^c (cm^3/g)	V_M^d (cm^3/g)	D^e (nm)
MC	620	0,6	0,2	0,4	5
MC-APS	220	0,3	0	0,3	5
MC-APS-Gnd	160	0,2	0	0,2	5
MC-Air	1022	0,9	0,4	0,5	4,4
MC-Air-Gnd	436	0,3	0,1	0,2	4,4

a : surface spécifique déterminée à partir de l'équation BET entre 0,03 – 0,3 en pression relative

b : volume poreux total estimé à la pression relative $p/p_0 = 0,99$

c : volume microporeux mesuré par DFT (en considérant des pores en fentes)

d : volume mésoporeux obtenu par soustraction du volume total moins le volume microporeux

e : diamètre des mésopores déterminé par la méthode BJH à partir de l'isotherme d'adsorption

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé deux méthodes de fonctionnalisation de la guanidine à la surface d'un carbone mésoporeux, à savoir par greffage ou par immobilisation. À notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature d'autres exemples de carbones poreux fonctionnalisés avec la guanidine selon les méthodes que nous avons utilisées. La chimie de surface des carbones bruts et après les différentes modifications de surface ont été caractérisées par le couplage de deux analyses thermiques : l'ATG et la TPD-MS. De plus, l'influence des fonctionnalisations sur les propriétés texturales a été étudiée par adsorption d'azote à 77K.

La méthode de greffage choisie est une réaction multi-étapes basées sur : i) l'oxydation du carbone, ii) une réaction nucléophile sur les groupements carboxyliques pour former une liaison amide avec la guanidine. Le chlorure de thionyle $SOCl_2$ a été utilisé pour activer les groupements carboxyliques de surface. A ce stade, il nous est difficile de donner des informations qualitatives et quantitatives concernant le greffage de guanidine à la surface du carbone OMC uniquement à l'aide d'analyses thermiques. Nous avons également imprégné la guanidine sur les deux types de carbones oxydés (prétraitement en milieu liquide (APS : H_2SO_4) ou sous air). Ces échantillons ont été analysés par ATG et TPD-MS. Sur la base de la quantification par TPD-MS, la quantité de guanidine présente dans les échantillons a pu être déterminée et est de 0,5 mmol/g pour le carbone oxydé par l'APS et de 0,4 mmol/g après oxydation sous air. Par ailleurs, après greffage, le carbone a fortement perdu ses propriétés

texturales en termes de porosité. Cependant, il a été constaté que la fonctionnalisation par immobilisation est une méthode plus douce qui limite cette diminution de texture poreuse. Des analyses XPS sont en cours pour essayer de déterminer quelle est la nature des groupements oxygénés à la surface du carbone mésoporeux qui interagissent le plus avec la guanidine. Ceci dans le but de pouvoir augmenter les quantités de guanidine immobilisées en surface. Une analyse élémentaire des carbones MC-ox-Gnd après TPD-MS serait bien utile et pourrait confirmer que toute la guanidine est désorbée sous forme de NH_3 et HCN et que le taux de fonctionnalisation déterminé par TPD-MS n'est pas sous-estimé ⁴³. L'homogénéité du greffage et la nature des liaisons avec la surface pourraient être étudiées par « Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry technique » ⁴⁴.

Références

1. Schneider, S. E.; Bishop, P. A.; Salazar, M. A.; Bishop, O. A.; Anslyn, E. V., *Tetrahedron* **1998**, *54* (50), 15063–15086.
2. City, I.; Shin, K.; Yu, B.; Goff, H. M. *Inorg. Chem.* **1990**, No. 8, 889–890.
3. Zan, H.; Hou, Z.; Shi, R.; Wang, C., *Aust. J. Chem.* **2013**, *66* (8), 913.
4. Ishikawa, T.; Kumamoto, T. *Guanidines in Organic Synthesis*; 2006.
5. Yokomori, Y.; Hodgson, D. J. Guanidinium–Carboxylate Interactions 11. **1988**, No. 6, 289–298.
6. Yadav V. N., Görbitz C. H., *CrystEngComm* **2013**, *15*, 439–442
7. Coles, M. P. *et al.*, *Chem. Commun.* **2009**, No. 25, 3659–3676.
8. Khalaf, M. S.; Oakley, S. H.; Coles, M. P.; Hitchcock, *CrystEngComm* **2008**, *10* (11), 1653–1661.
9. Hole, W. The Remarkable Demonstration. *Public Health* **1887**, No. Iv, 452–460.
10. Alkhabbaz, M. A.; Khunsupat, R.; Jones, C. W., *Fuel* **2014**, *121*, 79–85.
11. Gorbunova, M. N.; Batueva, T. D., *Polym. Adv. Technol.* **2017**, *28* (2), 152–158.
12. Owsik, I. A.; Kolarz, B. N.; Jermakowicz-Bartkowiak, D.; Jezierska, J., *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44* (19), 5547–5558.
13. Seipp, C. A.; Williams, N. J.; Kidder, M. K.; Custelcean, R., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (4), 1042–1045.
14. Nicholls, R. L.; McManus, J. A.; Rayner, C. M.; Morales-Serna, J. A.; White, A. J. P.; Nguyen, B. N., *ACS Catal.* **2018**, *8* (4), 3678–3687.
15. Bailey, P. J.; Pace, S., *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214* (1), 91–141.
16. Ghadari, R.; Namazi, H.; Aghazadeh, M., *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, *32* (1), 1–10.
17. Shaabani, A.; Hezarkhani, Z.; Nejad, M. K., *RSC Adv.* **2016**, *6* (36), 30247–33025.
18. Wang, Y.; Ma, X.; Li, Y.; Li, X.; Yang, L.; Ji, L.; He, Y., *Chem. Eng. J.* **2012**, *209*, 394–400.
19. Ran, J.; Wang, N.; You, X.; Wu, C.; Li, Q.; Gong, M.; Xu, T., *J. Hazard. Mater.* **2012**, *241–242*, 63–72.
20. Jermakowicz-Bartkowiak, D.; Kolarz, B. N., *Eur. Polym. J.* **2002**, *38* (11), 2239–2246.
21. Liu, H.; Gao, Q.; Dai, P.; Zhang, J.; Zhang, C.; Bao, N., *Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *102*, 7–15.
22. Guo, S.; Jiao, P.; Dan, Z.; Duan, N.; Chen, G.; Zhang, J., *Chem. Eng. J.* **2017**, *317*, 999–1011.
23. Sherazi, T. A.; Zahoor, S.; Raza, R.; Shaikh, A. J.; Naqvi, S. A. R.; Abbas, G.; Khan, Y.; Li, S., *Hydrogen Energy* **2015**, *40* (1), 786–796.
24. Kim, D. S.; Labouriau, A.; Guiver, M. D.; Kim, Y. S., *Chem. Mater.* **2011**, *23* (17), 3795–3797.
25. Jermakowicz-Bartkowiak, D.; Kolarz, B. N.; Serwin, A., *React. Funct. Polym.* **2005**, *65* (1–2), 135–142.
26. Mitra, S.; Kandambeth, S.; Biswal, B. P.; Abdul Khayum, M.; Choudhury, C. K.; Mehta, M.; Kaur, G.; Banerjee, S.; Prabhune, A.; Verma, S.; et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (8), 2823–2828.
27. Sun, X.; Ji, J.; Zhang, W.; Wang, G.; Zhen, Z.; Wang, P., *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134* (28), 1–9.
28. Li, P.; Gao, Y.; Sun, Z.; Chang, D.; Gao, G.; Dong, A., *Molecules* **2017**, *22* (1).

29. Wei, D.; Li, Z.; Wang, H.; Liu, J.; Xiao, H.; Zheng, A.; Guan, Y., *Cellulose* **2017**, *24* (9), 3901–3910.
30. Villanueva, M. E.; González, J. A.; Rodríguez-Castellón, E.; Teves, S.; Copello, G. J., *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, *67*, 214–220.
31. Li, P.; Sun, S.; Dong, A.; Hao, Y.; Shi, S.; Sun, Z.; Gao, G.; Chen, Y., *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *355*, 446–452.
32. Alesi, W. R.; Gray, M.; Kitchin, J. R., *ChemSusChem* **2010**, *3* (8), 948–956.
33. Wang, X.; Liang, C.; Dai, S., *Langmuir* **2008**, *24* (14), 7500–7505.
34. a: Wu, Z.; Webley, P. A.; Zhao, D., *Langmuir* **2010**, *26* (12), 10277–10286.
b: Moreno-Castilla, C. *et al.* *Langmuir* **11**, 4386–4392 (1995).
c: C. Moreno-Castilla, *Carbon* **38** (2000) 1995–2001.pdf. **38**, 1995–2001 (2001).
d: Wu, Z., Webley, *et al.* *Langmuir* **26**, 10277–10286 (2010).
e : Tsunoda, R. & Ando, *et al.* *J. Colloid Interface Sci.* **146**, 291–293 (1991).
f : Mangun, C. L., *et al.* *Chem. Mater.* **11**, 3476–3483 (1999).
35. Li, N.; Ma, X.; Zha, Q.; Kim, K.; Chen, Y.; Song, C., *Carbon N. Y.* **2011**, *49* (15), 5002–5013.
36. a : Boehm, H. P., *Carbon N. Y.* **1994**, *32* (5), 759–769.
b : M.A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon N. Y.* **2003**, *41* (2), 267–275.
37. Silva, A. R.; Martins, M.; Freitas, M. M. A.; Valente, A.; Freire, C.; De Castro, B.; Figueiredo, J. L., *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55* (3), 275–284.
38. Zhu, J.; Deng, B.; Yang, J.; Gang, D., *Carbon N. Y.* **2009**, *47* (8), 2014–2025.
39. Shi, L.; Liang, L.; Wang, F.; Ma, J.; Sun, J., *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (9), 3235–3243.
40. Sandoval Rangel, L.; Rivera De La Rosa, J.; Lucio Ortiz, C. J.; Castaldi, M. J., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2015**, *113*, 564–574.
41. Yan, S. C.; Li, Z. S.; Zou, Z. G., *Langmuir* **2009**, *25* (17), 10397–10401.
42. Guo, Y. N.; Lu, X.; Weng, J.; Leng, Y., *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (11), 5708–5717.
43. Grondein, A.; Bélanger, D., *Carbon N. Y.* **2012**, *50* (12), 4335–4342.
44. Gineys, M.; Benoit, R.; Cohaut, N.; Béguin, F.; Delpeux-Ouldriane, S., *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *370*, 522–527.

Chapitre 5 : carbones mésoporeux fonctionnalisés par la guanidine comme adsorbant potentiel du dioxyde de carbone

Le développement des technologies capables de capturer le dioxyde de carbone à la source (cimenteries, gaz de combustion...) et dans l'air est à l'heure actuelle un des enjeux scientifiques majeurs de nos dernières décennies. À travers ce chapitre, nous avons donc essayé de déterminer si la présence de guanidine à la surface d'un carbone mésoporeux permettait d'améliorer sa capacité d'adsorption vis-à-vis du dioxyde de carbone. Ainsi, des essais d'adsorption de CO₂ à 0°C et 20°C à 1 bar ont été réalisés sur un carbone mésoporeux oxydé sous air en présence ou non de guanidine.

1. Introduction	137
1.1 Généralités.....	137
1.2 Les carbones poreux fonctionnalisés pour l'adsorption de CO ₂	138
2. Partie expérimentale	142
2.1 Activation	142
2.2 Fonctionnalisations et caractérisations.....	142
2.3 Essais d'adsorption de dioxyde de carbone.....	143
3. Résultats et discussion.....	144
3.1 Préparation des carbones fonctionnalisés.....	144
3.1.1 Activation sous vapeur d'eau du carbone brut	144
3.1.2 Caractérisation du carbone mésoporeux après oxydation et fonctionnalisation avec la guanidine	147
3.2 Essais d'adsorption de CO ₂ à 0°C et 20°C, à une pression de 1 bar	149
3.2.1 Capacités d'adsorption de CO ₂ des carbones étudiés.....	149
3.2.2 Chaleur isostérique d'adsorption.....	151
3.2.3 Mécanisme de chimisorption du CO ₂ en présence de guanidine	153
3.2.4 Stabilité au cours de différents cycles d'adsorption / désorption.....	153
3.2.5 Comparaison des résultats obtenus avec les études de la littérature	154
4. Conclusion.....	156
Références	157

1. Introduction

1.1 Généralités

La cause majeure du changement climatique est l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O ,...) depuis la période préindustrielle. Même si le CO_2 possède un potentiel de réchauffement global beaucoup moins important que le méthane, sa concentration est telle qu'il est le principal responsable de l'augmentation de la température de l'atmosphère. Les prédictions du réchauffement climatique prévoient une hausse entre 2 et 3,2 °C d'ici 2100, avec de nombreuses incidences, en particulier des impacts environnementaux et sur les populations humaines de tous les continents ^{1,2}. Les émissions de CO_2 sont dues à l'utilisation massive d'énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel) dont la consommation devrait continuer d'augmenter au cours des prochaines décennies ¹.

Afin de limiter ce réchauffement climatique, il convient d'utiliser et de développer des technologies capables de capturer le CO_2 à la source (cimenteries, gaz de combustion...) et dans l'air. À l'heure actuelle, des procédés d'adsorption à partir de sorbants liquides à base d'amines sont utilisés dans l'industrie pour la capture du CO_2 ^{3,4}. Il s'agit d'un procédé viable uniquement sur le court terme du fait d'inconvénients majeurs tels que la corrosion importante des équipements, l'énergie de régénération élevée des sorbants, du large volume d'adsorbant nécessaire, et d'une faible aire de contact entre le gaz et la solution ⁵. Une des alternatives serait d'utiliser des adsorbants solides et poreux : zéolites, polymères, matériaux carbonés et silice... Ils présenteraient l'avantage d'être plus faciles à manipuler et de limiter les problèmes de corrosion des équipements comparés aux sorbants liquides. Dans le but de développer des matériaux potentiellement utilisables pour l'adsorption du CO_2 , il est important de prendre en considération certains critères de sélection concernant leurs viabilités.

Les paramètres usuellement évalués lors d'essais préliminaires sont :

- la porosité : elle doit être adaptée pour une bonne diffusion des gaz et pour favoriser la physisorption du CO_2 (présence de micropores) ;
- la chimie de surface : ceci afin de favoriser les interactions moléculaires entre le CO_2 et les groupements fonctionnels de surface et donc d'augmenter son adsorption ⁹ ;

- la capacité d'adsorption de CO₂ du matériau : elle doit être entre 3 et 4 mmol/g (à environ 30- 40°C et pression atmosphérique) pour être dans des conditions compétitives par rapport aux sorbants liquides à base d'amines⁶ ;
- les stabilités thermique et chimique du matériau dans les conditions d'adsorption traditionnellement utilisées³.

Dans la première partie de ce chapitre, nous proposons de faire un résumé de la littérature sur l'utilisation des carbones poreux fonctionnalisés pour l'adsorption du CO₂, dans le but d'introduire nos travaux, à savoir l'utilisation d'un carbone mésoporeux à porosité fonctionnalisée avec la guanidine comme adsorbant potentiel du CO₂.

1.2 Les carbones poreux fonctionnalisés pour l'adsorption de CO₂

Les carbones poreux fonctionnalisés ou non sont une bonne alternative aux solutions aqueuses à base d'amines⁷. Les carbones activés et les tamis moléculaires de carbone sont largement utilisés comme solides adsorbants pour la purification des gaz et le traitement des eaux usées. Ceci grâce à leurs nombreuses propriétés que nous avons préalablement abordées : faible coût, surface spécifique élevée et facile à moduler, une grande disponibilité et une variété de formes macroscopiques. De plus, ils sont faciles à régénérer et stables dans des conditions thermiques, chimiques et à pression élevée⁸.

Lorsqu'une stratégie de fonctionnalisation est utilisée pour l'adsorption de CO₂, il est préférable d'utiliser un carbone mésoporeux afin de limiter la perte des propriétés texturales et favoriser la diffusion des gaz, jusqu'aux fonctions ou molécules CO₂-philes. Avant fonctionnalisation de la surface, le carbone mésoporeux peut être préalablement activé afin d'introduire des micropores^{9,10}. Ceci permet d'avoir une combinaison de la physisorption et de la chimisorption du CO₂. Nous avons vu dans le chapitre bibliographique qu'il existe de nombreux procédés pour activer les carbones poreux. Un choix judicieux du procédé d'activation permet d'adapter la taille des pores pour la capture de CO₂ et d'augmenter la surface d'adsorption. Nous avons aussi abordé dans ce chapitre un ensemble de techniques de modifications de surface des carbones usuellement utilisés. En raison de l'acidité du dioxyde de carbone, les stratégies de modification de surface impliquent bien souvent des groupements basiques¹¹. À cet effet, des carbones poreux ont été imprégnés avec des amines¹²⁻²², dopés à l'azote (traitement par NH₃, NaNH₂)^{32,33} ou greffés²³⁻³¹ avec des groupements fonctionnels

(amines, amidines,...). L'influence des traitements de surface lors de l'adsorption de CO₂ a été intensivement étudiée ces dernières années et a été résumée dans le Tableau 1. L'intérêt de fonctionnaliser des carbones poreux avec des molécules CO₂-philes est double, à savoir: augmenter la capacité d'adsorption et la sélectivité pour le CO₂ vis-à-vis d'autre gaz surtout à des températures supérieures à 40°C. Ceci grâce à des mécanismes de chimisorption du CO₂ à la surface du matériau. En effet, des fonctions ou des molécules azotées en surface vont réagir avec le CO₂ pour former des carbonates ou des carbamates alors qu'en présence uniquement de fonctions oxygénées en surface des interactions faibles (de type liaison H et/ou interaction électrostatique) se forment ³. Au cours des dernières décennies, une attention toute particulière est portée aux matériaux imprégnés ou greffés avec des amines pour l'adsorption de CO₂ dans les gaz de combustion ou dans les gaz très dilués comme l'air ³⁸. Parallèlement, d'autres sources d'azote ont été testées avec des résultats prometteurs comme les amidines et les guanidines ^{22,39,40}.

Tableau 1 : Effets des modifications de surface des carbones poreux lors de l'adsorption de CO₂.

Modification de surface	Réactifs utilisés	Effets sur l'adsorption du CO ₂	Ref
Dopage	Carbonisation de biomasse	<p>Introduction de groupements basiques dans la structure carbonée ; en fonction des conditions expérimentales, possibilité de développer les propriétés texturales du carbone.</p> <p>La capacité d'adsorption du CO₂ dépend du type de fonction en surface et non du taux d'azote.</p> <p>Insertion principalement de groupements faiblement basiques (pyridinique et pyrrolique) : affinité et sélectivité pour le CO₂ limitée.</p>	32,33
Imprégnation de molécules avec des fonctions azotées (amines, guanidines, amidines,...)	PEI ¹⁴⁻²⁰ TETA ^{12, 16} TEPA ^{12, 13} DEA, MDEA ¹³ DETA ^{14, 16} MEA, AMP ²¹ DBN, DBU ²²	<p>Contrôle du type et du taux de molécules imprégnées en surface</p> <p>Taux élevé de molécules à base d'azote insérées en surface et capacité d'adsorption élevée</p> <p>Formation de liaisons carbamate ou carbonate avec le CO₂ en fonction du type de molécule et de la présence d'eau</p> <p>Capacité d'adsorption très faible, si l'entrée de la porosité est bloquée par la molécule imprégnée</p> <p>Sélectivité élevée pour le CO₂</p> <p>Diminution de l'adsorption de CO₂ en raison de la désorption de la molécule imprégnée en surface après plusieurs cycles d'adsorption/désorption du CO₂ (régénération du matériau)</p>	12 - 22
Greffage de fonctions azotées (amines, guanidines, amidines,...)	Amidoxime ²³ PEI ²⁴ Diamine ²⁵ Chlorohydrate de 2-chloroéthylamine ²⁶ EDA, DETA ^{27,30} Aniline, 4-aminobenzylamine, 4-aminoethylaniline ²⁹	<p>Plus grande stabilité que les imprégnations, mais des capacités d'adsorption plus faibles (impact important sur la porosité)</p> <p>Formation de liaisons carbamate ou carbonate avec le CO₂ en fonction du type de molécule et de la présence d'eau</p> <p>Difficulté de préserver la microporosité lors des greffages</p> <p>Sélectivité élevée pour le CO₂</p> <p>Matériau stable après plusieurs cycles d'adsorption/désorption</p>	23 - 31
Oxydation, pouvant être suivie d'un traitement basique (NaOH)	HNO ₃ ^{36,37}	<p>Interaction de type liaison hydrogène avec les fonctions carboxylique et hydroxyle en surface</p> <p>et/ou interaction de type ionique si ces mêmes fonctions sont déprotonnées par un traitement basique (carboxylate et hydroxylate).</p>	33 - 37

PEI : Polyéthylèneimine, TETA : triéthylène-tétramine, TEPA : tétraéthylène-pentamine, MEA : monoéthanolamine, DEA : éthanolamine, MDEA : N-Méthyl-diéthanolamine, DETA : diéthylène-triamine, AMP : aminométhyl propanol, DBN : 1,5-diazo-bicyclo[4.3.0]non-5-ène, DBU : 1,8-diazobicyclo[5.4.0]-undéc-7-ène.

La guanidine est une molécule avec un fort potentiel pour la capture et la conversion du CO₂. Grâce à sa forte basicité, cette molécule peut fixer le CO₂ de manière réversible avec des cinétiques rapides et une grande sélectivité vis-à-vis d'autres gaz^{15,41,42}. Il existe des études portant en milieu liquide (liquide ionique), mais très peu de matériaux poreux fonctionnalisés par cette molécule ont été étudiés comme adsorbant potentiel du CO₂^{39,40}.

Custódio dos Santos *et coll.*³⁹ ont greffé à la surface d'un carbone mésoporeux formé à partir d'une silice MCM-41 différents types d'amines et une guanidine. Ce greffage en plusieurs étapes se fait à l'aide d'un (3-chloropropyl)triéthoxysilane, puis la guanidine est introduite par substitution nucléophile bimoléculaire (SN₂) du chlore en position terminale. Une diminution de la mésoporosité du carbone est observée après greffage, rendant les tests d'adsorption de CO₂ peu concluants par rapport aux autres fonctions introduites en surface. M.A. Alkhabbaz *et coll.*⁴⁰ ont imprégné une silice mésoporeuse avec un polymère riche en groupements amines, le poly(allylamine) (PAA). Ce polymère est connu pour posséder une forte capacité d'adsorption de CO₂ dans l'air grâce à une densité d'amine primaire élevée. Ils ont par la suite imprégné leur matériau avec le polymère contenant 10 % de guanidine (échantillon noté GPAA) afin de fournir des sites de liaison plus forte pour le CO₂. Ils ont comparé leurs composites en présence de guanidine ou non pour l'adsorption de CO₂ dans des conditions de postcombustion (10% de CO₂ dans He) et à différentes températures (25 - 140 °C) par analyse thermogravimétrique. Pour les deux matériaux, la capacité d'adsorption diminue avec la température avec des valeurs les plus élevées pour PAA jusqu'à 75°C. À cette température, les deux composites ont la même capacité d'adsorption (1,2 mmol/g). On remarque aussi que le matériau GPAA présente une capacité d'adsorption 70 % plus importante que le matériau PAA à 140°C. L'hypothèse émise par cette équipe est que la guanidine augmente la basicité du polymère imprégné dans la silice mésoporeuse et favorise alors les interactions avec le CO₂ à température élevée. Ils ont par la suite testé la stabilité de leurs matériaux au cours de plusieurs cycles d'adsorption/désorption toujours par analyse thermogravimétrique (adsorption : 10% de CO₂ dans He, désorption : 100 % He, à 120°C). Après 5 cycles, ils ont constaté que le matériau contenant la guanidine GPAA possède une capacité de régénération et une stabilité plus importante que PAA à une température élevée.

Nous avons donc décidé de tester comme adsorbant potentiel du CO₂ un carbone mésoporeux fonctionnalisé avec la guanidine présentée dans le chapitre précédent. Notre choix s'est porté sur l'immobilisation de la guanidine après oxydation du carbone sous air, car il s'agit d'une

méthode facile à mettre en œuvre. De plus, c'est une méthode qui préserve relativement bien les propriétés texturales du matériau. Préalablement, le carbone brut a été activé afin d'augmenter la surface spécifique et les volumes poreux (micro- et mésoporeux)¹⁰. Les essais d'adsorption du CO₂ ont été réalisés par manométrie d'adsorption du CO₂ à 0°C et 20°C jusqu'à 1 bar. Par la suite, les chaleurs isostériques d'adsorption (Q_{st}) ont été déterminées afin d'apporter des informations complémentaires sur le type d'interaction entre le CO₂ et la surface de ces carbones. Par ailleurs, nous avons tenté de déterminer la sélectivité du CO₂ par rapport à l'azote et la stabilité de nos matériaux pendant plusieurs cycles d'adsorption/désorption.

2. Partie expérimentale

Nous avons utilisé un carbone mésoporeux synthétisé par une voie « soft-template » telle qu'elle a été décrite dans le chapitre précédent. Après une tentative d'activation sous vapeur d'eau, nous avons décidé d'appliquer la même stratégie de modification chimique présentée dans le chapitre précédent à savoir l'oxydation sous air suivie de l'immobilisation de la guanidine.

2.1 Activation

L'activation a été réalisée à une température de 700°C⁴³ en présence de vapeurs d'eau obtenues en faisant buller du N₂ dans de l'eau au travers d'un verre fritté. Pour cela, une quantité de 2 g de carbone brut est placée dans un four tubulaire et chauffé sous N₂ à une vitesse de 5°C/min. Une fois que le four a atteint 700°C, la vapeur d'eau est introduite via le bulleur pour une durée allant de 0 à 10h. Le dispositif utilisé ne permet pas de déterminer la pression de vapeur d'eau présente dans le four tubulaire. Après activation sous vapeur d'eau, l'échantillon est noté H₂O-xh avec x le nombre d'heures d'activation.

2.2 Fonctionnalisations et caractérisations

MC₀ a été oxydé sous air à 280°C pendant 3 heures et noté MC₀-H₂O-Air. Par la suite, MC₀-Air a été traité en milieu basique (NaOH) en présence ou non de guanidine. Les échantillons

obtenus sont notés respectivement MC₀-Air-Gnd et MC₀-Air. L'ensemble des protocoles expérimentaux ont été détaillés dans le chapitre précédent. Les échantillons ont été caractérisés avec les mêmes techniques que dans le chapitre précédent (ATG et TPD-MS).

2.3 Essais d'adsorption de dioxyde de carbone

La capacité d'adsorption en CO₂ de ces échantillons a été mesurée à 0°C et 20°C par manométrie d'adsorption de CO₂ (Micromeritics ASAP 2420). Avant analyse, l'échantillon (environ 0,5 g) est dégazé minimum 12h à 80°C sur le port de dégazage puis 4h à 80°C sur le port d'analyse. De la même manière, la capacité d'adsorption en N₂ de ces échantillons a été déterminée à 20°C.

La chaleur isostérique d'adsorption Q_{st} a été calculée pour l'ensemble de ces échantillons. C'est une quantité différentielle qui varie avec le taux de recouvrement de la surface et apporte des renseignements sur l'énergie des interactions mises en jeu durant le processus d'adsorption. Cette chaleur calculée pour un taux de recouvrement de la surface donné, est obtenue à partir d'une série d'isothermes à différentes températures⁴⁵. Dans cette étude, la chaleur isostérique d'adsorption Q_{st} a été calculée à partir de l'équation de Clausius – Clapeyron décrite ci-dessous et à l'aide des isothermes d'adsorption – désorption obtenus à 0°C et 20°C⁴⁵ :

$$Q_{st} = -\Delta H_{ads} = R \left(\frac{T_1 * T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

Avec :

ΔH_{ads} l'enthalpie isotérique d'adsorption (J.mol⁻¹)

Q_{st} la chaleur isostérique d'adsorption (J.mol⁻¹)

R la constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹)

T1 et T2 les températures d'adsorption (K)

P1 et P2 les pressions partielles (Pa) en CO₂ à l'équilibre aux températures T1 et T2.

3. Résultats et discussion

3.1 Préparation des carbones fonctionnalisés

3.1.1 Activation sous vapeur d'eau du carbone brut

Nous avons vu dans le chapitre bibliographique que les activations physiques sont de bonnes alternatives à celles nécessitant un agent chimique (impact environnemental plus faible, pas de contamination des matériaux activés...). Notre choix s'est porté sur une activation sous vapeur d'eau plus réactive que celles sous CO_2 ⁴⁴. La vapeur d'eau développe une porosité avec une distribution plus large dans le domaine des micropores et petits mésopores contrairement aux activations sous CO_2 . Cette dernière favorise plutôt une microporosité étroite. Il a été montré qu'une activation sous vapeur d'eau était compatible avec le développement de la porosité pour l'adsorption du CO_2 de manière sélective vis-à-vis d'autres gaz (ex. N_2) ⁴³.

Une brève étude fut réalisée afin de trouver les conditions optimales d'activation. Pour une température d'activation sous vapeur d'eau de 700°C , différents temps furent testés à savoir 5, 10 et 15h sur un carbone mésoporeux noté $\text{H}_2\text{O}-0\text{h}$. Les propriétés texturales de ces différents carbones ont été caractérisées par adsorption d'azote à 77K. L'ensemble des résultats ont été reportés sur la Figure 1 et dans le Tableau 2 pour l'ensemble des échantillons.

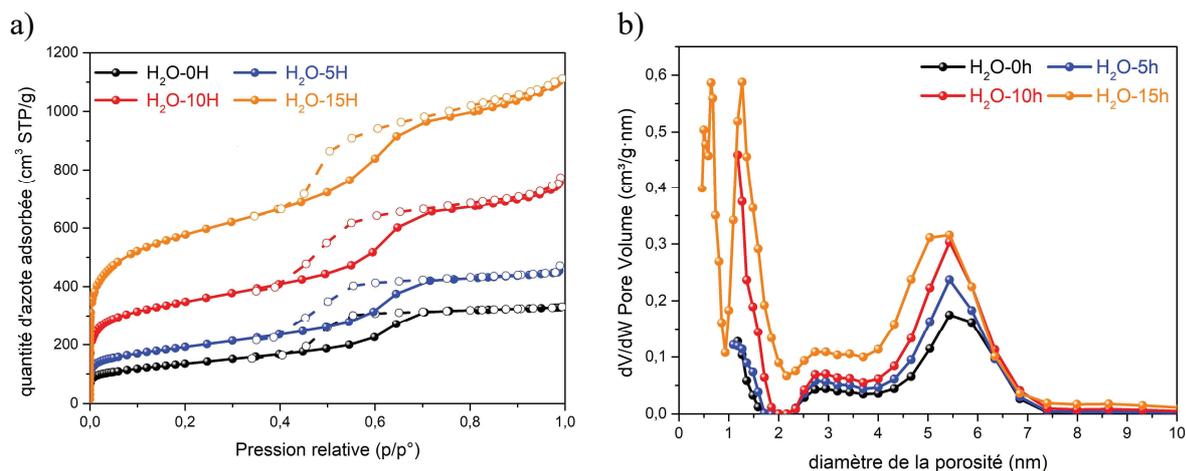


Figure 1 : (a) Isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K et (b) et distribution en taille des pores (calculée par la méthode DFT) pour les carbones activés à la vapeur d'eau avec des durées entre 0 et 15 heures.

Tableau 2 : Propriétés texturales des carbones avant et après activation sous vapeur d'eau pendant 5 à 15h.

Échantillons	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m^2/g)	V_{T}^{b} (cm^3/g)	V_{U}^{c} (cm^3/g)	V_{M}^{d} (cm^3/g)	D^{e} (nm)	Perte en masse ^f (%)
H ₂ O-0h	466	0,5	0,2	0,3	5,0	0
H ₂ O-5h	650	0,7	0,3	0,4	5,1	15
H ₂ O-10h	1152	1,2	0,5	0,7	5,0	45
H ₂ O-15h	1895	1,7	0,6	1,1	4,8	70

a : surface spécifique déterminée à partir de l'équation BET entre 0,03 – 0,3 en pression relative

b : volume poreux total estimé à la pression relative $p/p_0 = 0,99$

c : volume microporeux mesuré par DFT (pore en fente)

d : volume mésoporeux obtenu par soustraction du volume total moins le volume microporeux DFT

e : diamètre des mésopores déterminé par la méthode BJH (isotherme d'adsorption).

f : lors de l'activation sous vapeur d'eau

On observe sur les isothermes d'adsorption d'azote à 77K (Figure 1.a), une forte adsorption à basse pression ($p/p_0 < 0,1$) liée à l'existence de micropores (isotherme de type I). Le volume associé à ces micropores augmente avec la durée d'activation pour atteindre $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ après 15 heures d'activation à 700°C . Une composante de type IV est également observée sur les isothermes et le volume mésoporeux associé augmente également avec la durée de l'activation en passant de $0,3$ à $1,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ entre 0 et 15 h d'activation. La Figure 1.b représente la distribution en taille de pore calculée par DFT. On constate avec la durée d'activation le développement concomitant d'une plus large microporosité ainsi que celui d'une petite mésoporosité entre 2 et 5 nm. Pour la suite, nous avons retenu le traitement réalisé sous

vapeur d'eau à 700°C pendant 10 heures, car il présente un bon compromis entre porosité élevée et perte en masse acceptable.

Ainsi, plusieurs lots d'un carbone brut MC ont été activés sous vapeur d'eau à 700°C pendant 10 h ; ils ont été regroupés et noter MC₀. La comparaison des isothermes d'adsorption d'azote à 77K et de la distribution en taille des pores sont représentée la Figure 2 et le Tableau 3 regroupe leurs propriétés texturales.

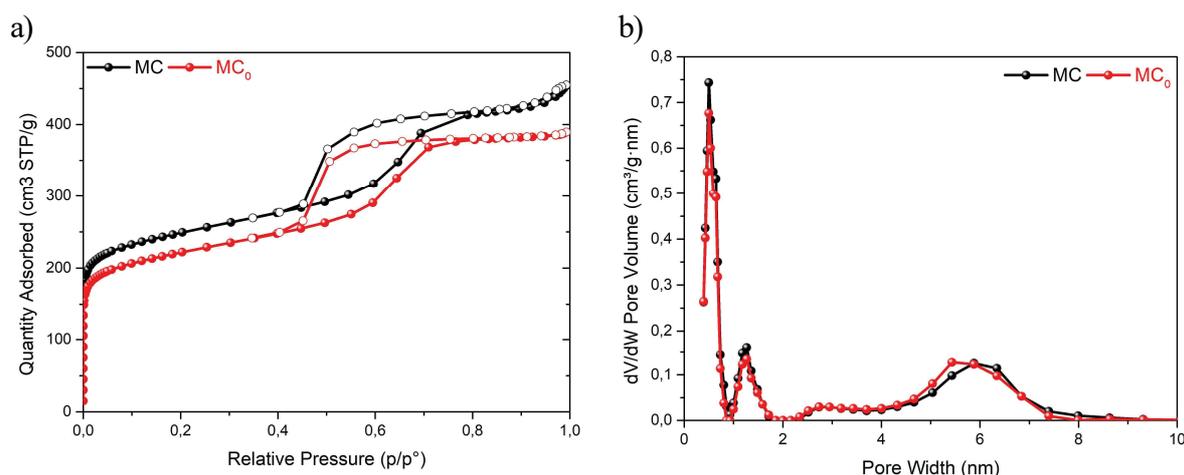


Figure 2 : (a) Isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K et (b) distribution en taille des pores (calculée par la méthode DFT) pour le carbone brut MC et la tentative d'activation sous vapeur d'eau (pour le carbone MC₀).

Tableau 3 Propriétés texturales des carbones MC et MC₀.

Échantillons	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _T ^b (cm ³ /g)	V _U ^c (cm ³ /g)	V _M ^d (cm ³ /g)	D ^e (nm)	Perte en masse ^f (%)
MC	780	0,6	0,2	0,4	5,5	0
MC ₀	708	0,6	0,2	0,4	5,5	10

a : surface spécifique déterminée à partir de l'équation BET entre 0,03 – 0,3 en pression relative

b : volume poreux total estimé à la pression relative $p/p_0 = 0,99$

c : volume microporeux mesuré par DFT (pore en fente)

d : volume mésoporeux obtenu par soustraction du volume total moins le volume microporeux DFT

e : diamètre des mésopores déterminé par la méthode BJH (isotherme d'adsorption)

f : lors de l'activation sous vapeur d'eau

On constate une diminution de la surface spécifique de 780 à 708 m²/g et l'absence de variation au niveau des volumes poreux. De plus, les variations de masse pour chaque lot sont inférieures à 10 % ce qui est loin de la valeur de 45 % constaté pour le carbone H₂O-10h. On peut en conclure que le carbone MC₀ n'a pas été activé. Cela peut s'expliquer par la difficulté de reproduire les conditions expérimentales d'activation sous vapeur d'eau. Le dispositif

utilisé se trouve en extérieur et est donc sujet aux variations météorologiques. En effet, les lignes dans lesquels la vapeur d'eau est acheminée ne sont pas thermostatées. Si la température extérieure est basse, il y a condensation de la vapeur d'eau avant d'arriver jusqu'à l'échantillon dans le four tubulaire. C'est ce qui a dû se produire lors de notre tentative d'activation de l'échantillon MC. L'activation dans de meilleures conditions n'a pu être réitérée et la suite de l'étude a été réalisée sur l'échantillon MC₀. Ce dernier présente 33 % de volume microporeux par rapport à son volume poreux total.

3.1.2 Caractérisation du carbone mésoporeux après oxydation et fonctionnalisation avec la guanidine

Le carbone mésoporeux MC₀ a été oxydé sous air (échantillon noté MC₀-Air), puis traité en milieu basique avec de l'hydroxyde de sodium en présence ou non de guanidine (échantillons nommés MC₀-Air-Gnd et MC₀-Air-NaOH respectivement). L'ensemble de ces fonctionnalisations ont été décrites dans le chapitre précédent. La Figure 3 regroupe l'ensemble des isothermes d'azote à 77K de ces échantillons et le Tableau 4 leurs propriétés texturales. Brièvement, après oxydation sous air la surface spécifique et le volume microporeux augmentent jusqu'à 1060 m²/g et 0,4 cm³/g. Le traitement oxydant a permis d'accroître la proportion des micropores de taille comprise entre 1 et 2 nm ainsi que celle des petits mésopores (Figure 3 b). La surface spécifique ainsi que le volume poreux diminuent pour les carbones MC₀-Air-Gnd et MC₀-Air-NaOH. Ce phénomène est observé pour les micropores et les mésopores avec un effet plus marqué pour l'échantillon MC₀-Air-NaOH. De plus comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les ions Na⁺ sont détectés par XPS lors de ce type de traitement avec un pourcentage atomique plus important en l'absence de guanidine (ceci malgré les lavages successifs après le traitement basique). De ce fait, la perte des propriétés texturales du carbone MC₀-Air-NaOH est plus prononcée en raison de la présence de sodium soit sous forme d'ion qui joue le rôle de contre ion pour les espèces déprotonnées (phénolates, carboxylates)³³⁻³⁷, soit sous forme d'hydroxyde de sodium piégé dans la porosité.

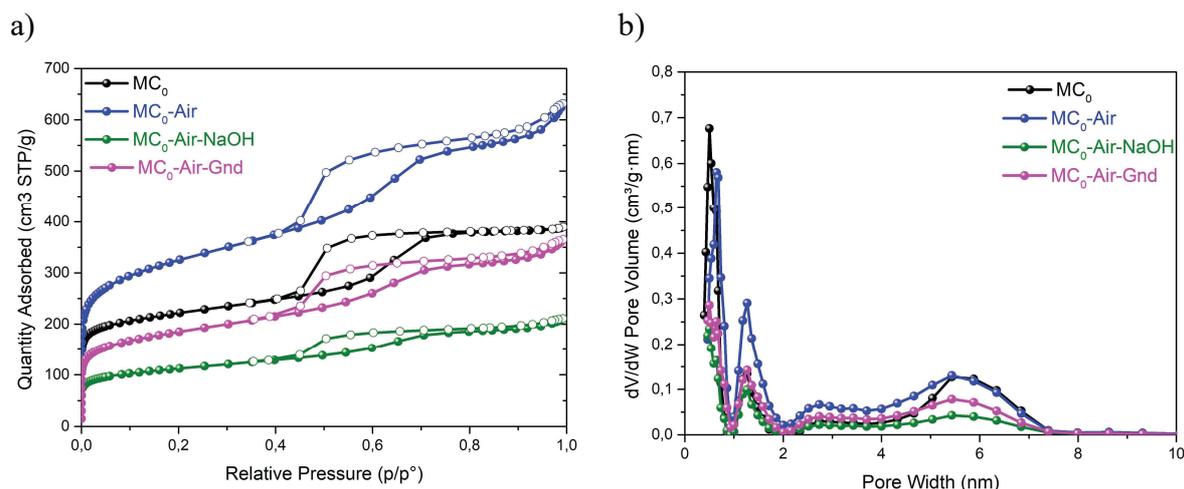


Figure 3 : (a) Isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K et (b) distribution en taille des pores (calculée par la méthode DFT) pour le carbone brut MC0 et après fonctionnalisations.

Tableau 4 : Propriétés texturales du carbone brut MC0 et après fonctionnalisations.

Échantillons	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _T ^b (cm ³ /g)	V _U ^c (cm ³ /g)	V _M ^d (cm ³ /g)	D ^e (nm)	Perte en masse ^f (%)
MC ₀	708	0,6	0,2	0,4	5,5	20
MC ₀ -Air	1060	0,8	0,4	0,4	5	55
MC ₀ -Air-NaOH	366	0,3	0,1	0,2	5	-
MC ₀ -Air-Gnd	600	0,4	0,2	0,2	5	-

a : surface spécifique déterminée à partir de l'équation BET entre 0,03 – 0,3 en pression relative

b : volume poreux total estimé à la pression relative $p/p_0 = 0,99$

c : volume microporeux mesuré par DFT (pore en fente)

d : volume mésoporeux obtenu par soustraction du volume total moins le volume microporeux DFT

e : diamètre des mésopores déterminé par la méthode BJH (isotherme d'adsorption).

f : lors de l'activation sous vapeur d'eau pour MC₀ et lors de l'oxydation sous air pour MC₀-Air

La chimie de surface de ces carbones a été caractérisée par TPD-MS. Pour résumer les résultats obtenus, le Tableau 5 regroupe la quantification de l'ensemble des gaz désorbés lors de la TPD-MS des carbones MC₀-Air-NaOH et MC₀-Air-Gnd. La quantité de guanidine à la surface du carbone MC₀-H₂O-Air-Gnd est de 0,4 mmol/g en faisant l'hypothèse que l'azote apporté par la guanidine est entièrement désorbé dans la gamme de température étudiée (cf. à la conclusion du chapitre précédent). La Figure 4 représente la comparaison des évolutions des gaz NH₃ et HCN désorbés pour les carbones fonctionnalisés MC-Air-Gnd (décrit dans le chapitre précédent) et MC₀-Air-Gnd. Les profils sont similaires et montrent que les conditions de fonctionnalisation sont reproductibles d'un carbone à l'autre.

Tableau 5 : Quantités des gaz désorbés au cours de la TPD-MS des carbones MC₀-Air-NaOH (30 – 780°C, 5°C/min, sous vide) et MC₀-Air-Gnd (30 – 950°C, 5°C/min, sous vide).

Gaz désorbé (mmol/g)	MC ₀ -Air- NaOH	MC ₀ -Air- Gnd
H ₂	0,6	0,7
H ₂ O	1,6	2,3
CO	5	3,8
CO ₂	2,2	1,4
NH ₃	0	0,7
HCN	0	0,5

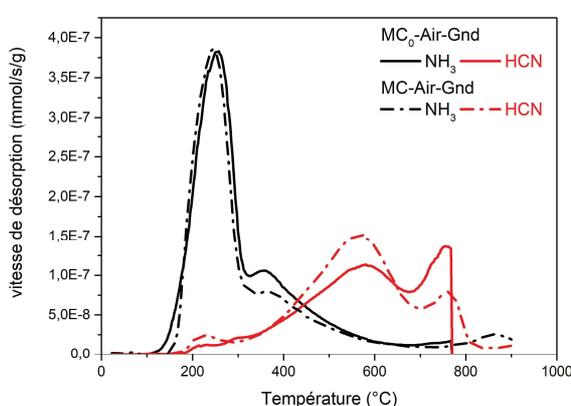


Figure 4 : Comparaison des évolutions des gaz désorbés NH₃ et HCN au cours de la TPD-MS de MC-Air-Gnd (30 – 950°C, 5°C/min, sous vide) et MC₀-H₂O-Air-Gnd (30 – 780°C ou 950°C, 5°C/min, sous vide).

3.2 Essais d'adsorption de CO₂ à 0°C et 20°C, à une pression de 1 bar

3.2.1 Capacités d'adsorption de CO₂ des carbones étudiés

Les essais d'adsorption de CO₂ ont été réalisés à une pression maximale de 1 bar et à deux températures (0°C et 20°C). Les isothermes d'adsorption ont été rassemblées dans la Figure 5 et les capacités d'adsorption correspondantes sont regroupées dans le Tableau 6 pour les différents échantillons de carbone considérés pour cette étude.

Concernant le carbone brut MC₀, la capacité d'adsorption de CO₂ à 1 bar est de 3,7 mmol/g à 0°C et de 2,7 mmol/g à 20°C. Après oxydation sous air (MC₀- Air), il n'y a pas de variation de la capacité d'adsorption de CO₂ significative malgré l'augmentation de la surface

spécifique et du volume poreux. Le traitement oxydant sous air a conduit certes à augmenter la microporosité du carbone mésoporeux, mais essentiellement entre 1 et 2 nm. Or, c'est principalement la microporosité inférieure à 1 nm (ultramicroporosité) qui favorise l'adsorption de CO₂ dans ce domaine de pression ⁹.

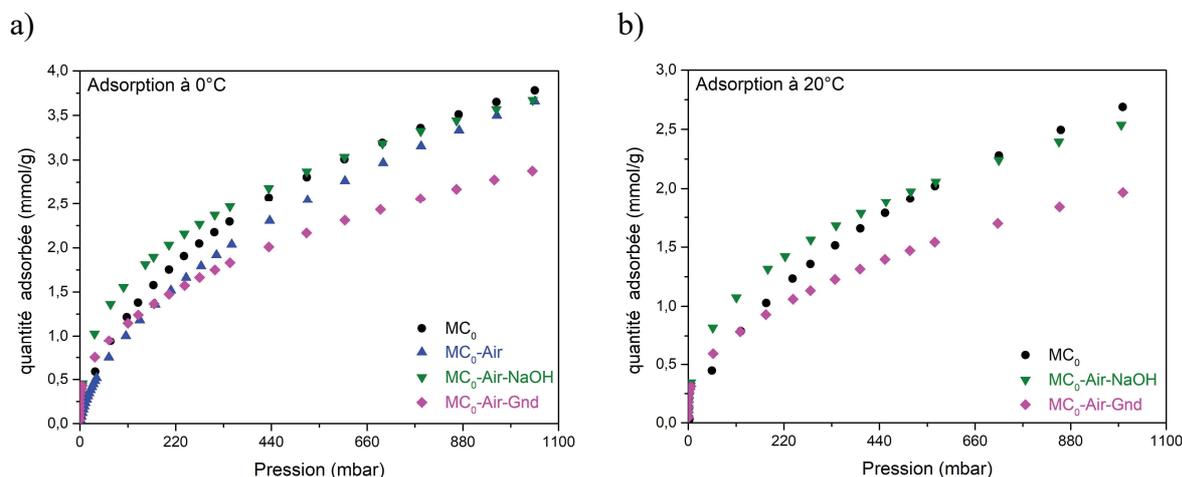


Figure 5 : (a) Isotherme d'adsorption de CO₂ à 0°C et (b) à 20°C pour le carbone brut et les carbones fonctionnalisés.

Le carbone MC₀-Air-NaOH a été traité en milieu basique après oxydation sous air pour favoriser les interactions avec le CO₂. La capacité d'adsorption de CO₂ de ce matériau à 1 bar est de 3,7 mmol/g à 0°C et de 2,9 mmol/g à 20°C respectivement. Ces capacités sont similaires à celles du carbone brut et oxydé malgré la baisse significative de la surface spécifique et du volume poreux de MC₀-Air-NaOH par rapport à MC₀-Air. Ceci peut nous laisser envisager la présence d'interactions entre le CO₂ et les groupements oxygénés déprotonés (phénolates et carboxylates) en surface de la porosité permettant de compenser la perte de porosité. De plus, la présence d'hydroxyde de sodium piégé dans la porosité n'est pas à exclure comme il a été mentionné précédemment. Ce dernier peut réagir avec le dioxyde de carbone pour former du bicarbonate de sodium.

Tableau 6 : Propriétés d'adsorption du CO₂ à 0°C et 20°C des carbones bruts et fonctionnalisés.

	Adsorption de CO ₂ à 1 bar (mmol/g)		Q _{ST} (kJ/mol)*
	0 °C	20°C	
MC ₀	3,8	2,9	30
MC ₀ -Air	3,7	---	---
MC ₀ -Air-NaOH	3,7	2,7	34
MC ₀ -Air-Gnd	2,9	2,1	82

* Pour une quantité de CO₂ adsorbée de 0,25 mmol/g

En présence de guanidine immobilisée (MC₀-Air-Gnd), les capacités d'adsorption de CO₂ à 1 bar diminuent et sont de 2,9 mmol/g à 0°C et de 2,1 mmol/g à 20°C. Ceci pourrait laisser croire que l'addition de guanidine est inefficace pour améliorer la capacité d'adsorption d'un carbone poreux. Mais ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans la littérature pour des carbones et des silices poreuses imprégnées avec des amines qui vont bloquer l'entrée des pores^{14,29}. Ainsi, malgré la plus forte microporosité de l'échantillon MC₀-Air-Gnd comparé à MC₀-Air-NaOH, sa plus faible capacité d'adsorption serait due à l'obstruction de sa porosité par le piégeage du CO₂.

3.2.2 Chaleur isostérique d'adsorption

La chaleur isostérique mesurée à l'aide de la méthode décrite dans la partie expérimentale à partir des isothermes d'adsorption pour deux températures (0°C, 20°C) peut conduire à une des incertitudes à basse pression⁴⁵. Malgré tout, cette méthode rapide à mettre en œuvre est une bonne approche pour obtenir des informations préliminaires sur la force des interactions entre la surface de l'adsorbant et la molécule adsorbée, ainsi que sur le caractère et la nature de ces interactions.

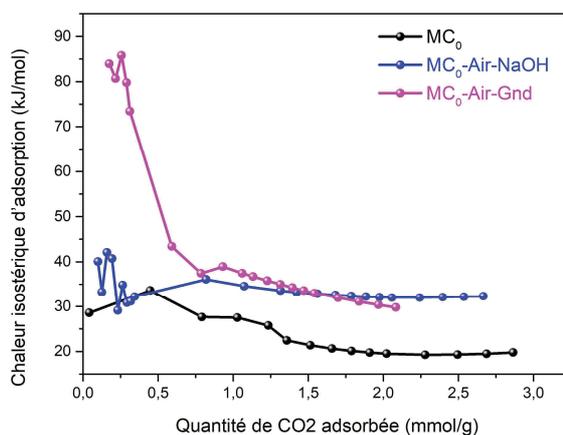


Figure 6 : Chaleurs isostériques d'adsorption calculées en utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron à partir des isothermes d'adsorption en CO₂ à 0°C et 20°C pour le carbone brut MC₀ et pour les carbones fonctionnalisés MC₀-Air-NaOH et MC₀-Air-Gnd.

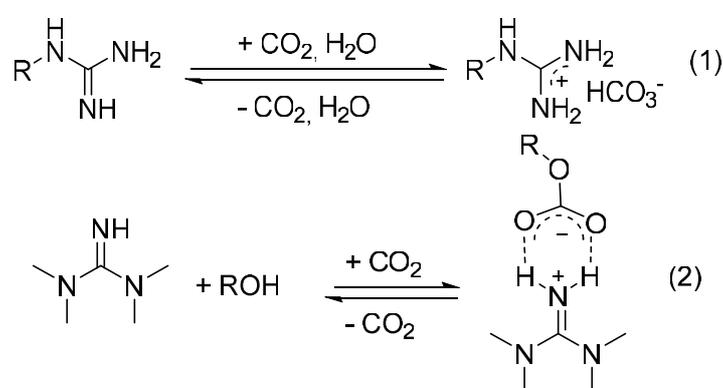
Les chaleurs isostériques d'adsorption Q_{st} en fonction de la quantité de CO₂ adsorbé pour le carbone brut et après fonctionnalisation ont été reportées sur la Figure 6 et les valeurs maximales reportées dans le Tableau 6. D'une manière générale, les chaleurs isostériques

d'adsorption des trois échantillons diminuent avec le taux de recouvrement de la surface (n_{ads}) (Figure 6). En effet, les sites d'adsorption les plus énergétiques sont occupés prioritairement. Par ailleurs, ce type de comportement rend compte du caractère énergétiquement hétérogène des sites d'adsorption en surface. Pour les carbones MC₀ et MC₀-Air-NaOH, ces variations sont plus faibles comparé à l'échantillon MC₀-Air-Gnd, avec des valeurs de Q_{st} comprises entre 20 et 40 kJ/mol pour une quantité de CO₂ adsorbé maximale respectivement de 2,9 et 2,6 mmol/g. Ces valeurs sont typiques des phénomènes de physisorption (8 à 41 kJ/mol) caractérisant des matériaux poreux comme les carbones^{3,9,45}. Les valeurs moyennes plus élevées de Q_{st} pour l'échantillon MC₀-Air-NaOH comparées à celles de l'échantillon MC₀ indiquent une interaction plus forte avec le CO₂. Ceci est attribué à une adsorption du CO₂ *via* des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogène sur les groupes fonctionnels oxygénés et basiques (phénolate, carboxylate, traces de NaOH) que contient ce carbone⁴⁵. Cette affinité du CO₂ pour la surface de l'échantillon MC₀-Air-NaOH plus forte est aussi confirmée par sa capacité d'adsorption comparable à celle de l'échantillon MC₀ (respectivement 3,7 et 3,8 mmol/g à 0°C et 1 bar) alors que son volume microporeux est plus faible (respectivement 0,1 et 0,2 cm³/g).

Pour le carbone MC₀-Air-Gnd, la valeur de Q_{st} est plus élevée (environ 80 kJ/mol) comparée aux deux autres échantillons avec un faible taux de recouvrement (0,25 mmol/g). Cette valeur traduit une affinité très forte, de type chimisorption, du CO₂ pour les groupements guanidine. En effet, des valeurs entre 60 et 418 kJ/mol reflètent une chimisorption en surface avec de fortes interactions entre les molécules de CO₂ et les fonctions de surface du matériau^{3, 45}, et en particulier certains groupements azotés^{39, 46-50}. Dans ce domaine de pression, Plaza *et coll.*⁵¹ ont montré que cet effet de chimisorption du CO₂ par les amines était prépondérant par rapport à la physisorption dans des micropores étroits. Ce phénomène explique aussi la forte adsorption observée pour cet échantillon à très basse pression ($1 < \text{mbar}$, Figure 5) par rapport aux deux autres échantillons. Lorsque les sites de chimisorption sont saturés, la chaleur isostérique chute pour atteindre vers 1,5 mmol/g des valeurs proches de celles observées pour MC₀-Air-NaOH où la physisorption du CO₂ devient le phénomène prépondérant. À 1 bar, la capacité d'adsorption de CO₂ de cet échantillon est plus faible que celle du carbone MC₀-Air-NaOH alors qu'il présente un volume microporeux à l'azote bien plus élevé. Cette différence pourrait provenir d'une fermeture des pores par le CO₂ chimisorbé en surface des pores de l'échantillon MC₀-Air-Gnd^{14,29}.

3.2.3 Mécanisme de chimisorption du CO₂ en présence de guanidine

En milieu liquide, la guanidine peut interagir avec le CO₂ de manière réversible et fixe le CO₂ sous forme de bicarbonate en présence d'eau selon l'équation (1) ci-dessous ou en présence d'un alcool organique sous forme d'alkyle carbonate selon l'équation (2) ^{41,42}. On peut supposer que ces mécanismes ont lieu lors de la chimisorption du CO₂ pour le carbone MC₀-Air-Gnd ; le premier avec les molécules d'eau piégées dans la porosité du carbone et le second avec les groupements hydroxyles en surface et à proximité des guanidine immobilisées dans la porosité.



Les quantités de CO₂ adsorbé par les carbones mésoporeux fonctionnalisés avec la guanidine sont relativement faibles comparées à la littérature et sont de l'ordre de grandeur de celles des carbones poreux bruts dans des conditions similaires aux nôtres (entre 0,5 et 3,5 mmol/g). Comme nous l'avons déjà mentionné, ces faibles capacités d'adsorption sont très probablement dues à la perte de la porosité par le greffage ou l'imprégnation. La même tendance est observée dans la littérature pour des carbones poreux imprégnés ou greffés avec des molécules azotées (des amines principalement) ²³⁻³¹.

3.2.4 Stabilité au cours de différents cycles d'adsorption / désorption

Nous avons mentionné l'importance qu'un matériau soit stable après plusieurs cycles d'adsorption/désorption en vue de son utilisation comme adsorbant de CO₂. Ainsi, nous avons évalué la stabilité des matériaux MC₀-Air-NaOH et MC₀-Air-Gnd au cours de trois cycles d'adsorption/désorption de CO₂ à 20°C (1 bar). Entre chaque cycle, les échantillons ont été dégazés à 80°C pendant 8h à 12h sous vide secondaire. L'ensemble des résultats est regroupé

dans la Figure 8. Après le premier cycle, la capacité d'adsorption diminue d'environ 65 % pour les deux carbones fonctionnalisés. Il est important de préciser, avant de conclure sur une éventuelle instabilité de ces matériaux, qu'il faudrait envisager de réitérer ces essais en augmentant la température de dégazage entre chaque cycle d'adsorption. Dans le but de fournir une énergie suffisante pour libérer l'ensemble des sites actifs dans la porosité. Mais ceci doit aussi tenir compte du fait que les analyses TPD-MS ont révélé que les fonctions de surface oxygénées commencent à se décomposer à partir de 100 – 150°C et les fonctions azotées (guanidine) au-delà de 200°C.

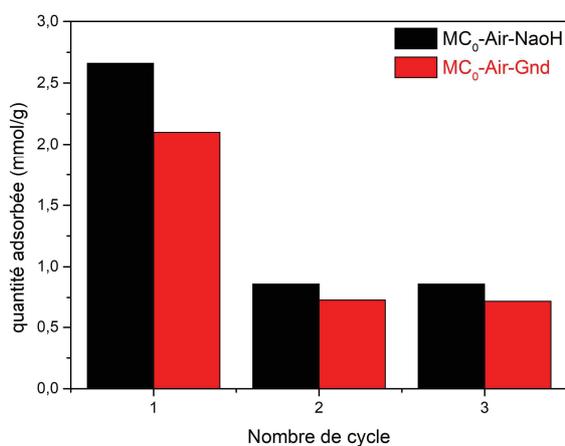


Figure 7 : Évolution de la quantité de CO₂ adsorbée au cours des cycles adsorption (1 bar 20°C)/désorption (8h - 12h à 80°C) pour les carbones fonctionnalisés MC₀-Air-NaOH et MC₀-Air-Gnd.

3.2.5 Comparaison des résultats obtenus avec les études de la littérature

Le Tableau 7 compare la capacité d'adsorption du CO₂ pour divers matériaux poreux (carbone et silice) fonctionnalisés avec des molécules azotées (amines et guanidine). Les effets de la fonctionnalisation sur la capacité d'adsorption du CO₂ sont assez variables en fonction du type de traitement réalisé et de la nature du matériau. L'adsorption de CO₂ (à 20°C, 1 bar) pour le carbone MC₀-Air-Gnd est comparable à d'autres matériaux poreux imprégnés ou fonctionnalisés avec des amines malgré une diminution d'adsorption de 28 % comparé au carbone brut.

Tableau 7 : Comparaison de la capacité d'adsorption de CO₂ à 1 bar pour divers carbones fonctionnalisés avec des molécules azotées.

Support	Type de fonctionnalisation	Molécule en surface	Température (°C)	Capacité d'adsorption (mmol/g)	Variation par rapport au carbone brut de départ (%)	Ref.
AC	Imprégnation	AMP	25	1,5	+ 80	52
		AMPD		1,2	+ 50	
		MMEA		1	+ 25	
AC	Imprégnation	MEA	30	1,55	+ 65	53
		DEA		0,47	- 50	
		MDEA		0,38	- 60	
		MDEA + MEA		0,74	- 21	
Silice MCM-41	Imprégnation	EDA	30	1,19	-	54
		DEAT		1,43	-	
		TEPA		1,96	-	
		PEHA		2,34	-	
AC	Greffage en deux étapes : oxydation puis formation d'une liaison amide	TETA	25	3,20	+ 100	55
		Urée		2,33	- 46	
Nanosphère de carbone	Greffage en deux étapes : oxydation puis formation d'une liaison amide	Diamine	30	0,75	-	25
AC (Vulcan)	Greffage de sel de diazonium généré <i>in-situ</i> en présence de nitrite de sodium	Aniline	40	0,25	- 26	29
		4-aminobenzylamine		0,15	- 56	
		4-aminoethylaniline		0,15	- 56	
Carbone mésoporeux	Imprégnation de guanidine après oxydation sous air	Guanidine	20	2,1	- 28	Cette étude

4. Conclusion

À travers ces études, nous avons montré que l'utilisation de la guanidine immobilisée dans un carbone mésoporeux oxydé avait un fort potentiel pour l'adsorption du CO₂. Malgré la diminution des propriétés texturales après fonctionnalisation, le carbone MC₀-Air-Gnd présente une capacité d'adsorption de 2,1 mmol/g à un bar et 20°C soit du même ordre de grandeur que celui du carbone brut. Les valeurs de la chaleur isostérique d'adsorption ont cependant révélé des interactions fortes entre le CO₂ et la guanidine en surface. Ces essais devraient être complétés tant au niveau des matériaux utilisés que des conditions des tests d'adsorption de CO₂ entrepris. Concernant les matériaux, l'amélioration à la fois des propriétés texturales (micro et mésoporosité plus élevées avec des interconnexions entre les deux types de pores) et du taux de guanidine en surface permettraient de maximiser la densité des sites de liaison pour le CO₂. Les phénomènes de physisorption sont prédominants dans les conditions de ces essais d'adsorption (< 40°C, 1 bar) ; il faudrait donc envisager de les réitérer à des températures plus élevées. À ce sujet, M.A. Alkhabbaz *et coll.*⁴⁰ ont montré que la guanidine greffée dans une silice mésoporeuse favorisait les interactions avec le CO₂ à des températures élevées jusqu'à 120°C et avec une bonne stabilité du matériau. De plus, il serait intéressant de réitérer les calculs de la chaleur isostérique avec plus d'isothermes d'adsorption obtenues à différentes températures ou bien à travers des mesures directes par microcalorimétrie. Toutes ces perspectives d'études devraient apporter des informations complémentaires concernant la chimisorption de de CO₂ à la surface de nos carbones fonctionnalisés, en relation avec les propriétés texturales des structures carbonées et avec leur chimie de surface.

Références

1. rapport de synthèse sur les changements climatiques émie par le Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC). (2014).
2. Brown, P. T. *et al.* *Nature* **552**, 45–50 (2017).
3. Samanta, A., Zhao, *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 1438–1463 (2012).
4. Chen, B. *et al.* *Microporous Mesoporous Mater.* **257**, 1–8 (2018).
5. Rochelle, G. T. *Science (80)*. **325**, 1652–1654 (2009).
6. Gray, M. L., *et al.* *Int. J. Greenh. Gas Control* **2**, 3–8 (2008).
7. Choi, S., *et al.* *ChemSusChem* **2**, 796–854 (2009).
8. Rivera-Utrilla, J. *et al.* *J. Hazard. Mater.* **187**, 1–23 (2011).
9. Patel, H. A., *et al.* *ChemSusChem* **10**, 1303–1317 (2017).
10. Wang, D., *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 3048–3057 (2012).
11. Younas, M., *et al.* *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **13**, 1839–1860 (2016).
12. Wei, J., Lin, *et al.* *Water. Air. Soil Pollut.* **228**, (2017).
13. Gholidoust, A., *et al.* *Energy and Fuels* **31**, 1756–1763 (2017).
14. Plaza, M. G *et al.* *Fuel* **86**, 2204–2212 (2007).
15. Wang, M. *et al.* *Appl. Energy* **168**, 282–290 (2016).
16. Gibson, J. A. A., *et al.* *Microporous Mesoporous Mater.* **208**, 129–139 (2015).
17. Wang, J. *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 5319–5327 (2015).
18. Lee, M. S., *et al.* *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 3415–3421 (2015).
19. Wang, J. *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 5437–5444 (2013).
20. Wang, J. *et al.* *J. Environ. Sci. (China)* **25**, 124–132 (2013).
21. Khalil, S. H., *et al.* *Chem. Eng. J.* **183**, 15–20 (2012).
22. Alesi, W. R., *et al.* *ChemSusChem* **3**, 948–956 (2010).
23. Mahurin, S. M., *et al.* *Carbon N. Y.* **67**, 457–464 (2014).
24. Zhou, Z. *et al.* *Energy and Fuels* **32**, 11701–11709 (2018).
25. Chai, S. H., *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 7355–7361 (2016).
26. Houshmand, A., *et al.* *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **44**, 774–779 (2013).
27. Houshmand, A., *et al.* *Water. Air. Soil Pollut.* **223**, 827–835 (2012).
28. Yang, H., *et al.* *Chem. Eng. J.* **185–186**, 374–379 (2012).
29. Grondein, A. *et al.* *Fuel* **90**, 2684–2693 (2011).
30. Tamai, H., *et al.* *J. Colloid Interface Sci.* **295**, 299–302 (2006).
31. Gray, M. L. *et al.* *Sep. Purif. Technol.* **35**, 31–36 (2004).
32. Shi, J. *et al.* *J. CO2 Util.* **21**, 444–449 (2017).
33. Zhang, Y. *et al.* *Chem. Eng. J.* **355**, 309–319 (2019).
34. Chiang, Y. C. *et al.* A review. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **71**, 214–234 (2017).
35. Bai, B. C., *et al.* *Appl. Surf. Sci.* **353**, 158–164 (2015).
36. Xing, W. *et al.* *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 1–8 (2014).
37. Caglayan, B. S. *et al.* *J. Hazard. Mater.* **252–253**, 19–28 (2013).
38. Jones, C. W. *et al.* *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2**, 31–52 (2011).
39. Dos Santos, *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 11095–11102 (2015).
40. Alkhabbaz, M. A., *et al.* *Fuel* **121**, 79–85 (2014).
41. Tran, B. N., *et al.* *Polym. Bull.* **72**, 2605–2620 (2015).
42. Zhang, S. *et al.* *Aust. J. Chem.* **67**, 980–988 (2014).
43. Heo, Y. J. *et al.* *Energy* **91**, 142–150 (2015).
44. Yan, Y. *et al.* *Microporous Mesoporous Mater.* **113**, 305–314 (2008).
- 45.a Builes, S., *et al.* *Langmuir* **29**, 10416–10422 (2013).
- 45.b Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. *Chapter 2 of thermodynamics of Adsorption*

- at the Gas–Solid Interface. Adsorption by Powders and Porous Solids*, 27–50 (1999).
- 45.c Younas, M., Sohail, M., Leong, L. K., Bashir, M. J., & Sumathi, S. *Journal of Environmental Science and Technology*, **13**(7), 1839–1860 (2016).
 46. Peyravi, M. *et al. Polym. Adv. Technol.* **29**, 319–328 (2018).
 47. Mehrvarz, E., *et al. Front. Chem. Sci. Eng.* **11**, 252–265 (2017).
 48. Keramati, M. *et al. Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **57**, 161–168 (2014).
 49. Heidari, A., *et al. Chem. Eng. J.* **254**, 503–513 (2014).
 50. Yu, J. *et al. Carbon N. Y.* **69**, 502–514 (2014).
 51. Plaza, M. G. *et al. Fuel* **88**, 2442–2447 (2009).
 52. Zhang, Y. *et al. Chem. Eng. J.* **355**, 309–319 (2019).
 53. Maroto-valer M. M., *et al. Waste Management* **28**, 2320–2328 (2008).
 54. Liu Z., *et al. Journal of Energy Chemistry* **24**, 322–330 (2015).
 55. Mehrvarz E., *et al. Front. Chem. Sci. Eng.* **11**, 252–265 (2017).

Chapitre 6 : utilisation de la guanidine greffée à la surface d'un carbone mésoporeux pour la synthèse de nanoparticules

Dans ce chapitre, nous présentons une méthode de synthèse des structures nanométriques simple à mettre en œuvre en utilisant des stratégies de fonctionnalisation post-synthèse des surfaces carbonées. Comme preuve de concept de cette approche, nous avons réussi à synthétiser à la surface d'un carbone poreux des nanoparticules d'argent de taille inférieure à 2 nm et relativement monodisperses. Pour ce faire, nous avons utilisé un carbone mésoporeux oxydé puis imprégné avec une guanidine tel que nous l'avons décrit dans le chapitre 3 sur lequel a été réduit de manière *in situ* un précurseur d'argent. Le grand bénéfice de cette approche est qu'aucun agent réducteur supplémentaire (NaBH_4 , H_2 ,...) n'est nécessaire dans cette stratégie de synthèse et d'immobilisation des nanoparticules d'argent. Le même type de structure a été utilisé pour synthétiser des particules bimétalliques d'AgCu et ici la présence de guanidine va permettre d'augmenter le taux de cuivre réduit. Par ailleurs, des traitements thermiques par STEM *in situ* ont été réalisés afin de déterminer si ces matériaux Ag/C ont une bonne résistance au phénomène de frittage. Quelques tests catalytiques pour l'époxydation sélective du styrène ont aussi été effectués et ont donné de bons résultats préliminaires.

1. Introduction	161
2. Etude bibliographique	162
2.1 Synthèse de NPM bimétalliques AgCu sur des supports poreux fonctionnalisés.....	162
2.2 Études par MET <i>in situ</i> de NPM métalliques immobilisées sur des supports fonctionnalisés.....	163
2.3 Epoxydation sélective du styrène par des catalyseurs à base d'Ag NPM.....	167
3. Partie expérimentale	171
3.1 Synthèse des nanocomposites à base de NP d'Ag ou d'Ag-Cu supportés sur les carbones mésoporeux post-fonctionnalisés	171
3.1.1 Synthèse du nanocomposite Ag/C.....	171
3.1.2 Synthèse du nanocomposite AgCu/C.....	172
3.1.3 Etude par MET	172
3.1.4 Tests catalytiques	173
4. Résultats et discussion.....	173
4.1 Nanocomposites à base de NP d'Ag	173
4.2 Nanocomposites à base de AgCu supportées sur des carbones mésoporeux fonctionnalisés.....	179
4.3 Suivi par STEM <i>in situ</i> du frittage des nanocomposites Ag/C	183
4.4 Application de nanocomposites en catalyse pour l'époxydation du styrène en milieu liquide.....	187
5. Conclusions	189
Références	191

1. Introduction

Nous avons décrit dans les chapitres précédents : i) une méthodologie pour fonctionnaliser et caractériser un carbone mésoporeux avec une guanidine via des procédés d'oxydation et d'imprégnation, ii) une étude permettant de déterminer si la présence des molécules de guanidine à la surface de nos carbones oxydés améliore leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis du dioxyde de carbone. En complément, ce dernier chapitre explore les applications potentielles de ces structures fonctionnalisées à la guanidine pour la synthèse de nanocomposites à base de nanoparticules (argent dans le cas traité ici) supportées sur un carbone mésoporeux.

Nous avons brièvement abordé dans le chapitre 3, les effets de la guanidine greffées sur un support carboné pour synthétiser des nanoparticules métalliques (NPM) ¹⁻⁵ (Ag, Cu, AuCu, AgCu, Fe₃O₄, CrCOFeO₄,...) dans l'optique d'améliorer les propriétés d'un catalyseur pour une réaction donnée. En effet, la guanidine va augmenter les interactions entre un support et un précurseur métallique, grâce à la complexation de ce dernier, lors de l'étape d'imprégnation. Ceci permet de contrôler la taille et la dispersion des NPM ainsi formées pendant l'étape de réduction ^{1,5-7}. Dans notre cas, le choix s'est porté sur la synthèse de nanoparticules d'argent, car d'une part c'est un bon système modèle et d'autre part il est établi que la guanidine interagit fortement avec les ions d'argent pour former des complexes argent-guanidine très stable ⁸⁻¹⁰. Toutefois, un précurseur métallique d'argent comme le nitrate d'argent usuellement utilisé en solution pour former des NP d'Ag, sur lequel notre choix s'est porté, ne peut être réduit par la guanidine ⁸⁻¹⁰. De ce fait, pour nos matériaux ce sont certaines fonctions oxygénées greffées en surface qui le permettent. Pour rappel, nous avons abordé dans le chapitre bibliographique l'intérêt d'oxyder des carbones poreux pour contrôler la synthèse de NPM (confinement dans la porosité, variations de la taille et de la dispersion, résistance au phénomène de frittage, amélioration des propriétés catalytiques..., voir la section 3 du chapitre 1). Nous avons aussi vu que ces groupements oxygénés en surface sont suffisamment réactifs lors de l'imprégnation d'un précurseur métallique pour induire une nucléation *in situ* de NPM suivi par leur croissance ; on parle dans ce cas de réduction *in situ* ¹¹⁻¹³. Toutefois, indépendamment du type de réduction utilisé (*in situ*, sous un environnement réducteur gazeux ou chimique), il est bien souvent obtenu une distribution hétérogène en taille

des nanoparticules métalliques en surface de par la nature très différente des fonctions introduites lors de l'oxydation des carbones poreux (cf. sections 3.1.1 et 4.3 du chapitre 1).

En relation avec ces différentes études, l'hypothèse que nous avons mise en avant est : si la guanidine greffée sur une surface carbonée oxydée permet de contrôler la synthèse de nanoparticules mono- ou bimétalliques à l'aide d'un réducteur chimique « externe » introduit sous forme liquide ou gazeuse ¹⁻⁵, alors la présence simultanée de cette molécule et de certains groupements réducteurs présents dans un carbone poreux oxydé devrait aussi permettre de contrôler la synthèse de NPM par réduction *in situ*. De ce fait, nous avons décidé d'explorer les pistes suivantes:

- déterminer les paramètres expérimentaux permettant un bon contrôle en taille des NPM à base d'argent, pour un système monométallique (noté « Ag/C ») et bimétallique contenant aussi du cuivre (« noté AgCu/C »),
- le développement d'un nanocomposite Ag/C résistant aux phénomènes de frittage,
- tester les propriétés catalytiques de ces systèmes pour la réaction d'époxydation du styrène.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons l'ensemble des résultats sur ces points en essayant d'établir des corrélations avec la présence de guanidine à la surface de matériaux et les caractéristiques des NPM. Mais avant toute chose, nous aborderons certains éléments bibliographiques en relation avec ces systèmes et les résultats obtenus, plus précisément concernant la synthèse de NPM bimétalliques AgCu sur des supports poreux fonctionnalisés. Puis brièvement, nous présenterons et les caractérisations par MET du frittage des NPM, et finalement l'intérêt de l'époxydation du styrène comme réaction catalytique.

2. Etude bibliographique

2.1 Synthèse de NPM bimétalliques AgCu sur des supports poreux fonctionnalisés

L'un des intérêts d'immobiliser des structures bimétalliques sur la surface de matériaux poreux est que le nanocomposite ainsi obtenu peut être potentiellement intéressant en catalyse hétérogène. En effet, ils possèdent des propriétés très différentes par rapport aux formes monométalliques qui les constituent. De ce fait, il en résulte bien souvent une amélioration de

l'activité catalytique, de la sélectivité ou encore de la stabilité. Un effet synergique est responsable de ces améliorations résultant de la combinaison des deux métaux. De plus, dans certains cas la synthèse d'un bimétal permet de réaliser une catalyse séquentielle de deux réactions consécutives où chaque métal catalyse une des réactions (catalyseur bifonctionnel)^{14,15}. Comme expliqué précédemment, notre choix s'est porté sur des nanoparticules bimétalliques d'AgCu car c'est un système modèle très étudié¹⁶⁻¹⁹. En catalyse hétérogène, les nanoparticules à base de cuivre sont préférentiellement utilisées pour les réactions d'hydrogénation et d'oxydation alors que celles à base d'argent le sont pour l'oxydation sélective¹⁹. De plus, malgré son coût élevé comparé au cuivre, l'argent reste un métal de choix en catalyse, car il est beaucoup plus stable (oxydation limitée)^{20,21}. Il a été également démontré que la formation de NPM bimétalliques d'AgCu est une solution prometteuse pour limiter l'oxydation et la migration du cuivre lors de tests catalytiques. Dans la littérature, on trouve une étude réalisée par Shaabani *et coll.*¹ sur des oxydes de graphène fonctionnalisés avec la guanidine utilisé comme support pour la synthèse de bimétaux d'AgCu et d'AuCu en présence d'un réducteur chimique (NaBH₄). Ils ont observé par diffraction des rayons X que ces NPM possédaient une structure de type alliage. Par la suite, ces matériaux ont été utilisés pour la réduction de nitroarènes et ont montré d'excellentes propriétés catalytiques (en termes de sélectivité, activité, stabilité chimique et physique...) comparées à celles des métaux seuls.

2.2 Études par MET *in situ* de NPM métalliques immobilisées sur des supports fonctionnalisés

Dans le chapitre bibliographique (section 3), nous avons brièvement mentionné quelques études qui ont montré de quelle manière des interactions fortes entre les groupements fonctionnels à la surface d'un support et des NPM permettent d'augmenter la stabilité thermique de ces systèmes vis-à-vis du frittage. Concernant ces processus de frittage dits inter-particulaires, de manière générale, on distingue deux principaux phénomènes : la migration de particules sur le support et puis leur coalescence, et/ou la diffusion des atomes d'une particule vers une autre de taille plus grande (mûrissement d'Ostwald)^{22,23} (Figure 1).

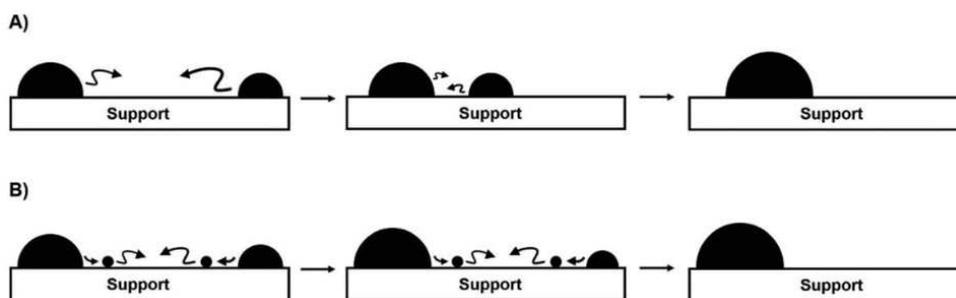


Figure 1 : Illustration schématique des deux principaux mécanismes de frittage inter-particules, a) coalescence et b) murissement d'Ostwald²².

L'ensemble des processus de frittages ont des effets délétères sur les performances d'un catalyseur car ils conduisent à la diminution de leurs activités à travers une diminution de la surface spécifique de la phase active. Ces phénomènes sont d'autant plus marqués que la réaction catalytique a lieu à des températures élevées. La mise en évidence d'un phénomène de frittage n'est pas chose aisée car ce sont des phénomènes dynamiques. Les techniques *ex situ* permettent de déterminer l'évolution de la taille moyenne et du nombre de particules avant et après avoir placé le catalyseur à une température et dans un environnement donnés. Même si ces techniques apportent des informations essentielles, elles ne permettent pas d'avoir une compréhension complète des phénomènes de frittage surtout s'il s'agit de caractériser un matériau à l'échelle atomique. Dans ce contexte, l'émergence des approches de caractérisation *in situ* dans les domaines des techniques de microscopie et de spectroscopie permet de suivre ces processus en temps réel et même avec une résolution atomique²³. Dans la littérature, il existe très peu d'études où le suivi du frittage a été réalisé par des techniques de caractérisation *in situ* dans le cas de nanocomposites dans lesquels les NPM sont immobilisées sur des supports fonctionnalisés. On peut tout de même citer les travaux du groupe de Bao²⁴ et de Shi *et coll.*²⁵.

L'équipe de Bao²⁴ a développé des silices poreuses fonctionnalisées uniquement dans leur porosité avec des amines primaires capables de réduire *in situ* un sel d'argent et de former des NP d'Ag monodisperses (Figure 2). En catalyse, il est souvent observé une diminution dans le temps de l'activité catalytique (une perte d'activité) des matériaux à base de NP d'Ag à cause de phénomènes de frittage important²⁶. Ceci est dû à la grande mobilité de l'argent (sous forme d'ions, clusters ou particules) sur un support d'autant plus que celui-ci est fonctionnalisé avec des fonctions hydroxyles (comme à la surface des carbones activés et des silices)²⁷. Il en résulte une augmentation importante de la taille des NPM et même leur

diffusion à l'extérieur de la porosité du support ²⁸. Ces auteurs se sont basés sur l'hypothèse suivante : si les Ag NPM sont ancrées au support et confinées dans la porosité à travers des interactions fortes avec les groupements de surface, alors elles devraient être plus stables thermiquement. Pour le montrer, ils ont utilisé un greffage multi-étapes afin d'introduire sélectivement des amines primaires uniquement dans les canaux d'une silice mésoporeuse. En présence de formaldéhyde, les amines ont formé des groupements $-NHCH_2OH$ ayant servi à la fois de site d'adsorption primaire pour le précurseur $AgNO_3$, de site de réduction *in situ* et de point d'ancrage pour les Ag NPM ²⁴ (Figure 2).

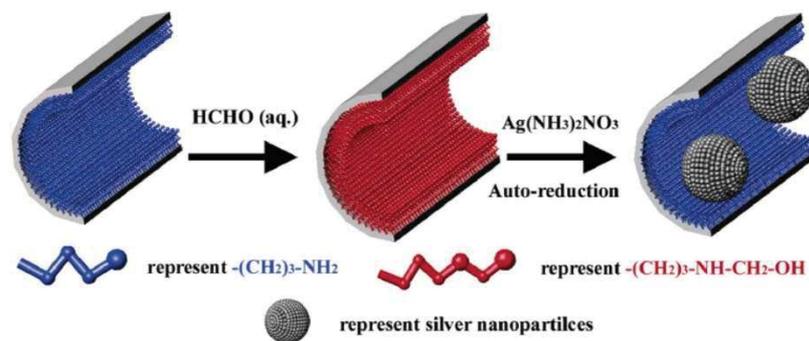


Figure 2 : Représentation schématique d'un système dans lequel des NP d'Ag ont été synthétisées par réduction *in situ* dans les canaux d'une silice fonctionnalisée par une amine primaire ²⁴.

Pour démontrer la résistance au frittage, ils ont étudié la stabilité thermique des NPM en combinant la DRX *in situ* sous gaz et la MET *in situ* sous vide jusqu'à 873 K. Ils ont observé lors de leurs analyses *in situ* que les particules avaient une stabilité élevée jusqu'à 773 K dans les canaux de la silice, valeur qui est considérablement supérieure à la température de Tammann de l'argent (617 K) (Figure 3). Au-delà de 773K, la taille des NPM augmente progressivement avec la température jusqu'à 873 K où des phénomènes de frittage sont directement observés.

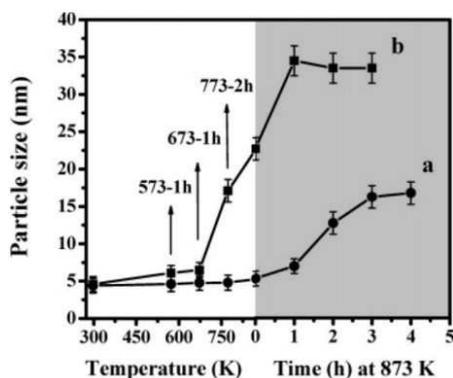


Figure 3 : Évolution de la taille moyenne des NP d'Ag lors du traitement thermique suivi par MET *in situ* a) Ag-1/ SBA-15 (silice fonctionnalisée représentée sur la Figure 2) et b) Ag/SiO₂²⁴.

En effet, un accroissement de la taille des particules confinées dans la porosité a été constaté selon un mécanisme de type « murissement d'Ostwald ». Ainsi, ils ont démontré que les NP d'Ag formées par réduction *in situ* à l'aide de l'amine primaire greffée et confinée dans la mésoporosité d'une silice présentent une grande stabilité thermique. Quant à Shi *et coll.*²⁵, ils ont étudié par MET *in situ* les effets de différents groupements à la surface de nanotubes de carbone (CNTs) tels que les groupements oxygénés et azotés insérés par oxydation (o-CNTs) ou bien par dopage à l'azote (n-CNTs). Ces fonctions ont été utilisées comme sites d'adsorption préférentielle pour un précurseur métallique de platine puis comme point d'ancrage pour les nanoparticules formées. Les nanoparticules de platine ont dans les deux cas de figure de petites tailles (1,5 – 1,7 nm) et une bonne activité pour la réaction d'oxydation du méthanol. Leurs études par MET *in situ* ont été réalisées sous vide jusqu'à 1073 K. La taille des NPM de Pt supportées sur les o-CNTs augmente de 1,6 à 4,2 nm, et seulement de 1,7 à 2,1 nm pour les n-CNTs. La figure 4, rassemble les images caractéristiques des matériaux Pt/o-CNTs et Pt/n-CNTs acquises pendant leurs traitements thermiques. Les cercles bleus représentent des particules sublimées et les verts des événements de migration ou d'agglomération de particules. Le frittage limité des NPM avec les carbones n-CNTs est dû aux espèces azotées qui stabilisent les NPM de Pt en surface *via* de interactions plus fortes que celles qui existent avec les espèces oxygénées. Par ailleurs, ils ont observé par XPS que les groupements pyridiniques et pyrroliques en surface de leurs nanotubes de carbones étaient suffisamment donneurs d'électrons pour non seulement adsorber le précurseur de Pt et le réduire, mais aussi stabiliser les NPM formées.

Pour conclure, ces deux études montrent le lien évident qui peut y avoir entre la stabilité thermique de NPM sur un support et le type d'interaction entre une phase métallique et les

fonctions de surface.

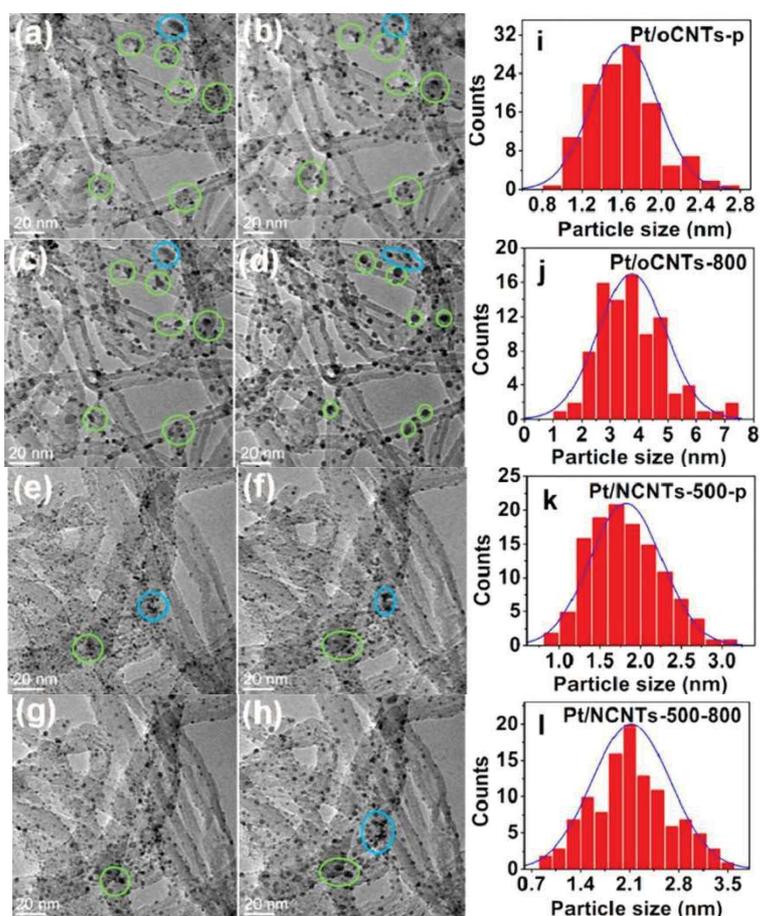


Figure 4 : Images MET du carbone Pt/o-CNTs (a-d) et Pt/n-CNTs (e-h) aux températures de (a, e) 20°C, (b, f) 300°C, (c, g) 600°C et (d, h) 800°C et les histogrammes de la distribution en taille de particules correspondantes²⁵.

2.3 Epoxydation sélective du styrène par des catalyseurs à base d'Ag NPM

Les systèmes à base de nanoparticules d'argent (mono- ou bimétallique) présentent des applications potentielles comme catalyseurs pour les réactions d'époxydation des oléfines avec une activité catalytique et d'une sélectivité élevées²⁹. L'époxydation des oléfines est une réaction clé dans l'industrie chimique. En effet, les époxydes sont des intermédiaires dans la production de nombreux produits (produits pharmaceutiques, colorants, résines...) ³⁰. Cette réaction suscite donc un grand intérêt notamment lorsque le procédé utilisé permet d'obtenir une conversion et surtout une sélectivité élevée. À l'heure actuelle, il existe de nombreux catalyseurs utilisés pour cette réaction, mais principalement en milieu homogène avec des catalyseurs constitués de complexes inorganiques. Malheureusement, ils ont certains

inconvenients comme un coût élevé, une difficulté à les récupérer du milieu réactionnel et à les recyclés et leur faible sélectivité (une réaction secondaire avec formation d'alcool est toujours présente)³¹. L'utilisation de catalyseurs hétérogènes est une voie prometteuse pour limiter ces inconvenients et consiste par exemple en l'« hétérogénéisation » de complexes métalliques ou l'immobilisation de NPM métalliques sur des supports solides (zéolites, polymères, silices amorphes et mésostructurées, carbones...). En outre, dans la perspective de développer des procédés « verts », l'époxydation des oléfines est généralement réalisée dans des conditions douces : l'acétonitrile est utilisé comme solvant, avec un oxydant « vert » comme l'hydroperoxyde de tert-butyle (TBHP), le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ou l'oxygène et dans une gamme de température entre 25 – 80°C³¹. Dans ce contexte général, nous développerons dans cette section quelques exemples de catalyseurs possédant un support dont la fonctionnalisation a permis d'améliorer le dépôt d'une phase métallique pour les réactions d'époxydation d'oléfines.

Une des stratégies les plus communément employées lors de l'utilisation de carbones comme support catalytique pour l'oxydation des oléfines est l'immobilisation de complexes métalliques qui ont fait leurs preuves pour cette réaction en milieu homogène. L'équipe de M. Masteri-Farahani^{32,33} a comparé l'activité catalytique des complexes de molybdène fonctionnalisés en plusieurs étapes sur une silice mésoporeuse ou un carbone activé pour l'époxydation d'oléfines en présence de TBHP comme source d'oxygène. Ils ont mis en évidence une relation entre le rendement du catalyseur immobilisé et la nature hydrophobe du support pour des substrats hydrophobes tels que les oléfines. En effet, malgré un taux de Mo plus faibles et une surface spécifique moins élevés pour le catalyseur supporté sur un carbone, ce dernier possède une activité catalytique plus élevée comparée au complexe supporté sur la silice. Ceci est dû au caractère hydrophobe des carbones avec de nombreuses liaisons C-C et une structure apolaire même après fonctionnalisation (qui inclue une étape d'oxydation de surface) comparée aux silices mésoporeuses fortement hydrophiles qui possèdent une multitude de groupements hydroxyles au niveau des fonctions silanols. L'équipe de Wang³⁴ a utilisé un procédé innovant pour immobiliser des NP d'Ag dans la mésostructure d'une silice SBA-15 afin d'utiliser ce catalyseur pour l'époxydation sélective du styrène. À cet effet, ils ont utilisé une méthode d'auto-assemblage de nitrate d'argent induit par un gradient de température. Les clusters formés se « déplacent » dans les canaux de la silice lors de la diminution de pression du système induit par la diminution de la température. À une température initiale de 130°C et avec différents ratios d'argent, ils ont réussi à obtenir de nanoparticules de 6 nm, des nanotiges entre 20 et 120 nm et des nanofils entre 300 et 800 nm

(Figure 5).

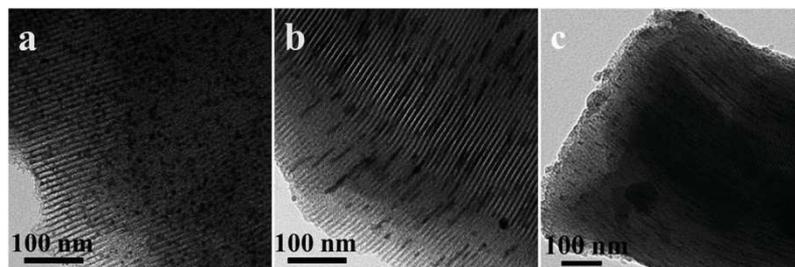


Figure 5 : Images TEM représentatives des structures à base de silice suivante: a) 0.5 Ag/SBA-15-130 NPM (6 nm), b) 0.25 Ag/SBA-15-130 nanobatonnets (20 – 120 nm * 4nm), c) 0.15 Ag/SBA-15-130 nanofils (300 – 800 nm * 4 nm)³⁴.

Lors des mesures catalytiques, le matériau le plus actif est celui avec les NP d'Ag avec une conversion de 77,7 % et une sélectivité pour l'oxyde de styrène de 73,7 % (Ligne 1, Tableau 1). Les silices mésoporeuses avec les nanotiges et nanofils d'Ag présentent des conversions de 46,4 % et 63,7 % et des sélectivités de 54,2 % et 79,6 %. (Lignes 2 et 3, Tableau 1) Ces taux de conversions plus faibles sont sûrement liés à une surface d'Ag plus faible que dans la structure comportant des NPM.

Bai *et coll.*³⁵ ont synthétisé des composites de NP d'Ag sur des nanofibres de carbone obtenues par électrospinning d'un composite (Ag/PAN) calciné à haute température. Leurs procédés ont permis d'obtenir des particules entre 10 et 30 nm de diamètre très bien distribuées à la surface de la fibre. Les meilleures performances catalytiques pour ces matériaux ont été obtenues dans l'isopropanol ; il s'agit d'un taux de conversion de 43,4 % et d'une sélectivité de 38,9 % pour l'époxyde. Dans un solvant moins polaire comme le dichlorométhane, la sélectivité est certes plus élevée (45,2 %), mais le taux de conversion chute à 21,4 % (Lignes 4 et 5, Tableau 1). Cette diminution a été attribuée à la diminution de la température du milieu réactionnel entre les deux mesures catalytiques et non à un effet de la polarité des solvants utilisés.

Concernant les mécanismes mis en jeu lors des réactions catalytiques catalysées par des nanoparticules d'Ag, Ghosh *et coll.*³⁶ ont proposé le schéma réactionnel décrit dans la Figure 6 pour les particules déposées sur un mélange de TiO₂ mésoporeux et de CoFe₂O₄. L'étape initiale permet de former une espèce oxygénée électrophile (qui agit comme donneur d'oxygène) à partir de l'hydroxyle de tert-butyle (agent oxydant) à la surface de l'Ag métallique (ou de Ti⁴⁺) noté intermédiaire-I. Ensuite, la double liaison du styrène réagit avec l'espèce oxygénée activée pour former les intermédiaires IIa et IIb à partir desquels se

forment les produits. Il s'agit soit de l'oxyde de styrène et du benzaldéhyde obtenus par un transfert d'oxygène ou bien du clivage d'une liaison C-C. Il est à noter que le solvant et la source d'oxygène peuvent influencer fortement le taux de conversion et la sélectivité en faveur de l'époxyde ou de l'aldéhyde ³⁷, point qui n'est cependant pas abordé dans cette étude.

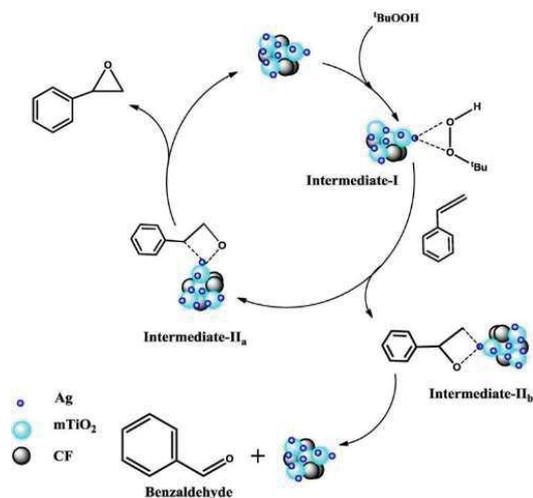


Figure 6 : Schéma réactionnel proposé par Ghosh *et coll.* pour la formation d'oxyde de styrène et de benzaldéhyde à partir du styrène en présence de TBHP catalysé par des NP d'Ag (Ag@mTiO₂@CF) ³⁶.

Les catalyseurs bimétalliques Ag-Cu ont, quant à eux, une activité catalytique très élevée dans de nombreuses réactions d'oxydation. Malgré tout, il existe très peu d'exemples pour l'oxydation du styrène. Wang *et coll.* ³⁸ ont eux aussi observé qu'en présence de cuivre, la sélectivité pour l'époxyde diminue fortement. Ils ont synthétisé des composites de type Ag, Cu/Cu₂O et Ag-Cu/Cu₂O sur des fibres de carbones par carbonisation à haute température des fibres de polyacrylonitrile suivantes : Ag/PAN, Cu(NO₃)₂/PAN et Ag/Cu(NO₃)₂/PAN. Lors de leurs tests catalytiques, ils ont observé pour le catalyseur Ag / fibre de carbone que le produit principal est l'époxyde avec une sélectivité élevée de 81,5 % et une conversion du styrène de 64,4 %. (Ligne 6 Tableau 1) En revanche, en présence uniquement du cuivre, la sélectivité pour l'oxyde de styrène chute à 9 %, mais la conversion est excellente (99 %) (Ligne 7 Tableau 1). Concernant la forme bimétallique Ag-Cu/Cu₂O, la présence de cuivre permet d'augmenter la conversion pour atteindre 99 %, mais une diminution de la sélectivité est observée comparée à l'utilisation de l'Ag seul (Ligne 8 Tableau 1).

Tableau 1 : Exemples de nanocomposites à base de NP d'Ag utilisés en catalyse pour l'époxydation du styrène ainsi que les conditions des tests catalytiques et les résultats essentiels.

Entrée	Catalyseur	Conditions expérimentales					Résultats (%)			Ref.
	Nom	Taille des NPM (nm)	t. (h.)	T. (°C)	Solv.	Ox.	C _s	S _b	S _o	
1	0.5 Ag/SBA-15-130	6	9	80	MeCN	TBHP	77,7	26,3	73,7	34
2	0.25 Ag/SBA-15-130	20-120					46,4	45,8	54,2	
3	0.15 Ag/SBA-15-130	300-800					63,7	20,4	79,6	
4	Ag NPM/ CNFs	10-30	8	82	Isop.	TBHP	43,4	54,4	38,9	35
5				60	DCM		21,4	47,4	45,2	
6	Ag CNFs	---	6	82	MeCN	TBHP	64,4	13,8	81,5	38
7	Cu/Cu ₂ O CNFs						99	66,5	9	
8	Ag-Cu/Cu ₂ O CNFs						99	40,6	41,9	

t.: temps, T. : température, Solv. : solvant, Ox. : oxydant, C_s: conversion du styrène, S_b: sélectivité pour le benzaldéhyde, S_o: sélectivité pour l'oxyde de styrène, Isop. :isopropanol, DCM : dichlorométhane. MeCN : acétonitrile.

3. Partie expérimentale

Pour rappel, les carbones utilisés dans cette étude ont été présentés et caractérisés dans le chapitre 3, il s'agit d'un carbone à mésoporosité vermiculaire synthétisé par une voie « soft-temple » avec une porosité autour de 5 nm et noté MC. Par la suite, une guanidine a été immobilisée sur ce carbone après oxydation, les échantillons ont été notés MC-APS-Gnd. Dans notre démarche de mettre en évidence les effets de l'immobilisation des NPM par la guanidine, le carbone oxydé a aussi été traité uniquement en milieu basique selon le même protocole utilisé pour la guanidine et nommée MC-APS-NaOH (cf. Chapitre 3 pour les protocoles de synthèse et leurs caractérisations).

3.1 Synthèse des nanocomposites à base de NP d'Ag ou d'Ag-Cu supportés sur les carbones mésoporeux post-fonctionnalisés

3.1.1 Synthèse du nanocomposite Ag/C

Les carbones MC et MC-APS-X avec X= NaOH, Gnd (0,6 g) ont été dispersés dans 5 mL d'eau déionisée pendant 1h, puis une solution de nitrate d'argent (AgNO₃) à 11 mM a été

ajoutée afin d'avoir une teneur massique d'Ag de 12 % pour la série de carbones MC et de 6 % pour la série MC1. Après 1h d'agitation à l'abri de la lumière, quelques gouttes d'une solution basique d'hydroxyde de sodium à 1M ont été ajoutées. Au bout de 5 h les carbones ont été lavés à l'eau déionisée jusqu'à élimination du précurseur métallique détecté par précipitation dans une solution de chlorure de sodium. Les carbones ont été ensuite séchés sous vide pendant 12 h à 60°C. Ils sont notés MC-Ag, MC-APS-X-Ag et MC1-APS-X-Ag.

3.1.2 Synthèse du nanocomposite AgCu/C

Dans ce cas, 0,6 g de carbone a été dispersé dans 5 mL d'eau déionisée pendant 1h, puis une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) à 11mM a été ajoutée afin d'avoir une teneur massique d'argent de 12 % pour la série de carbone MC et de 3 % pour la série MC1. Après 1h d'agitation à l'abri de la lumière, quelques gouttes d'une solution basique d'hydroxyde de sodium à 1M ont été ajoutées. Puis au bout de 3h, une solution de nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) à 11mM a été ajoutée afin d'avoir une teneur massique de cuivre de 12 % pour la série de carbone MC et de 3 % pour la série MC1. Après 3h, le solide est récupéré par filtration et lavé à l'eau. Les carbones ont été ensuite séchés sous vide pendant 12 h à 60°C puis calcinés sous hydrogène (50 % H_2/N_2) pendant 1 heure à 200°C. Les carbones ont par la suite été notés MC-APS-X-AgCu- H_2 et MC1-APS-X-AgCu- H_2 .

3.1.3 Etude par MET

Les diamètres moyens D des carbones Ag/C et AgCu/C ont été déterminé par mesure manuelle du diamètre d'un minimum respectivement de 500 NPM et 300 NPM avec le logiciel Image J sur des images de MET prises sur différentes zones des échantillons. La déviation standard σ est calculée par le logiciel, et la distribution de taille est obtenue selon le rapport $(\sigma/D)*100$.

Afin de réaliser les expériences de stabilité thermique en MET *in situ*, les carbones MC-APS-X-Ag ont été dispersés sur la membrane de SiN (E-chip) d'une cellule environnementale pour TEM dédiée à la réalisation des expériences dans un environnement de gaz (porte-objet Atmosphere 200). Après avoir choisi quelques zones d'observations, l'ensemble de la cellule est chauffée de la température ambiante jusqu'à 200°C (avec une vitesse de montée en

température de 10°C/s) sous un flux d'argon à 1 Bar. Ensuite l'échantillon est chauffé jusqu'à 400°C avec des paliers tous les 50°C (vitesse de montée 10°C/s) sur lesquels la température est maintenue à chaque fois pendant 30 – 40 min. À chaque palier, des images en mode STEM des zones sélectionnées ont été acquises et entre ces acquisitions le faisceau d'électrons a été éteint afin de limiter le plus possible les effets non-souhaitables de l'irradiation électronique sur les NPM et sur la structure poreuse du carbone. Un point important à mentionner à ce stade est l'éventuelle influence du rayonnement électronique sur la réduction des espèces d'Ag. Pour limiter cet effet, nous avons choisi délibérément de travailler en mode « balayage » STEM, avec des vitesses de balayage relativement rapides, et par conséquent des doses totales d'électrons mesurées sur les surfaces exposées de l'échantillon très faibles par rapport aux analyses TEM conventionnelles. Dans ces conditions, nous pouvons considérer que l'effet « réducteur » du faisceau électronique peut être négligé en première approximation. Une description de l'utilisation d'une cellule environnementale en mode *in situ* est donnée dans le Chapitre 2. Les statistiques en taille ont été réalisées comme décrit précédemment en utilisant les images de zones identiques en fonction de la température. Les variations du nombre de NPM en fonctions de la température lors de ces mesures sont représentées sur la figure 18.

3.1.4 Tests catalytiques

L'ensemble des tests catalytiques a été réalisé dans l'équipe de Vitaly Ordonsky qui est chercheur CNRS au laboratoire UCCS de Lille. Pour l'expérience, 30 mg de catalyseur ont été dispersés dans une solution de 5 mL d'acétonitrile et de 3 mL d'hydroperoxyde de tert-butyle (teneur de 70 wt. %) puis mis dans des conditions de reflux à 82°C.

4. Résultats et discussion

4.1 Nanocomposites à base de NP d'Ag

Les nanoparticules d'Ag supportées sur les carbones de la série MC (teneur massique théorique en Ag de 12 %) ont été analysées en utilisant le mode d'imagerie STEM-HAADF. Les images et les histogrammes des tailles moyennes des NPM correspondantes ont été

regroupées dans les Figures 7 - 10. Pour le carbone brut MC-Ag, très peu de particules sont observées et la plupart d'entre elles sont agglomérées (Figure 7). La taille moyenne des particules pour ce carbone est la plus grande, environ 16,6 nm.

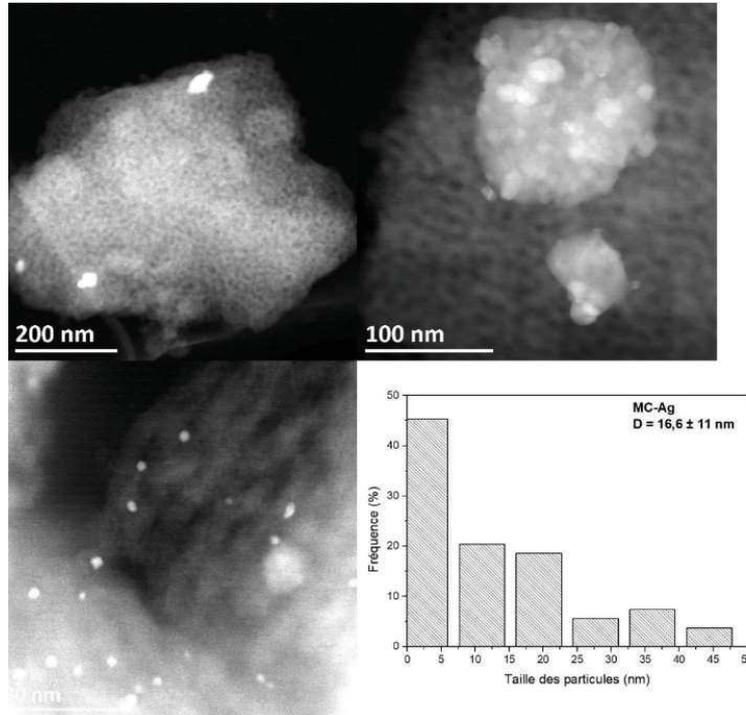


Figure 7: Images typiques STEM-HAADF et l'histogramme de la distribution de la taille des particules des nanoparticules d'Ag sur le carbone brut MC-Ag.

Concernant MC-APS-NaOH-Ag qui a subi un traitement basique après une oxydation chimique, de nombreuses particules ont été trouvées sur la surface externe et interne du carbone (Figure 8). Toutefois on constate encore la présence de quelques agglomérats en surface. La taille moyenne des Ag NPM diminue comparée au carbone brut pour atteindre 4,9 nm. La Figure 8d représente une image STEM-HAADF d'Ag NPM sur le carbone MC-APS-NaOH-Ag sur laquelle la mesure des distances entre les plans cristallins observés est de 0,238nm, ce qui correspond à la famille des plans (111) de l'argent. Dans le chapitre 3, nous avons caractérisé nos carbones oxydés après traitement à l'hydroxyde de sodium. Nous avons constaté que la quantité de fonctions carboxylates et phénolates augmentent à la surface de MC-APS-NaOH (à titre de rappel, ceci se traduisait par une augmentation en TPD-MS des désorptions en CO₂ entre 150 – 450°C et en CO entre 650-750°C, cf. Figures 21 a et b du chapitre 3). Ces différents résultats nous permettent de conclure que les taux élevés de ces fonctions chargées négativement facilitent les interactions avec le précurseur métallique d'Ag⁺ lors de l'imprégnation de ce dernier et permettent une réduction *in situ* en NP d'Ag à la

surface du carbone.

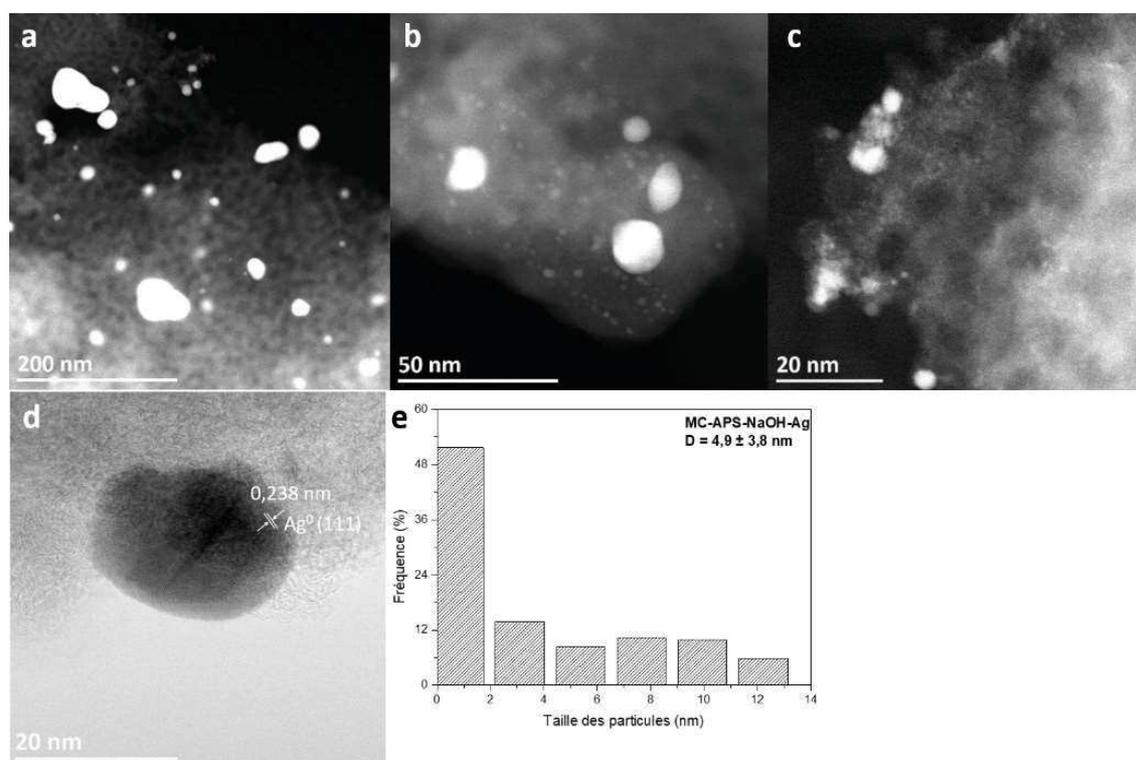


Figure 8 : Images STEM-HAADF typiques (a – c), STEM-BF à haute résolution (d) et l’histogramme de la distribution en taille des particules (e) sur les composites avec des NP d’Ag sur le carbone oxydé traité en milieu basique MC-APS-NaOH-Ag.

Après imprégnation de la guanidine sur le carbone oxydé (MC-APS-Gnd-Ag), la densité de particules sur la surface externe et interne du carbone semble plus importante comparée à celle des autres nanocomposites (Figure 9). Quelques agglomérats de particules sont cependant observés mais leur population semble moins importante que celle du carbone MC-APS-NaOH. La taille moyenne des particules mesurée à partir des analyses STEM-HAADF est autour de 1,9 nm. Cette valeur est bien plus faible que pour le système MC-APS-NaOH-Ag. La Figure 9d représente une image STEM-HAADF à haute résolution sur les NP d’Ag pour le carbone MC-APS-Gnd-Ag. Les distances mesurées entre les plans atomiques sont respectivement de 0,196 nm et 0,237 nm ce qui correspond aux familles de plans (200) et (111) de la structure cristallographique de l’Ag. Le taux de dispersion D_{ag} des NP d’Ag a été calculé pour l’ensemble des nanocomposites Ag/C en considérant sur la base des travaux de Lu *et al.*⁴⁰ effectués sur des catalyseurs similaires à base d’Ag. En première approximation, D_{ag} correspond au rapport entre le nombre d’atomes d’Ag de surface et le nombre total d’atomes présents sur le support. Ce taux de dispersion peut être calculé en utilisant la

formule suivante $D_{ag} = 1,34/d_{(nm)}$ dans laquelle $d_{(nm)}$ est la taille moyenne des NP d'Ag estimée à partir des observations MET. Bien évidemment, ce taux de la dispersion doit être inversement proportionnel à la taille des particules. Dans notre cas, il passe qualitativement de 27 % à 70 % lors de l'ajout de la guanidine à la surface du carbone oxydé et améliore donc considérablement la dispersion de la phase métallique sur le support.

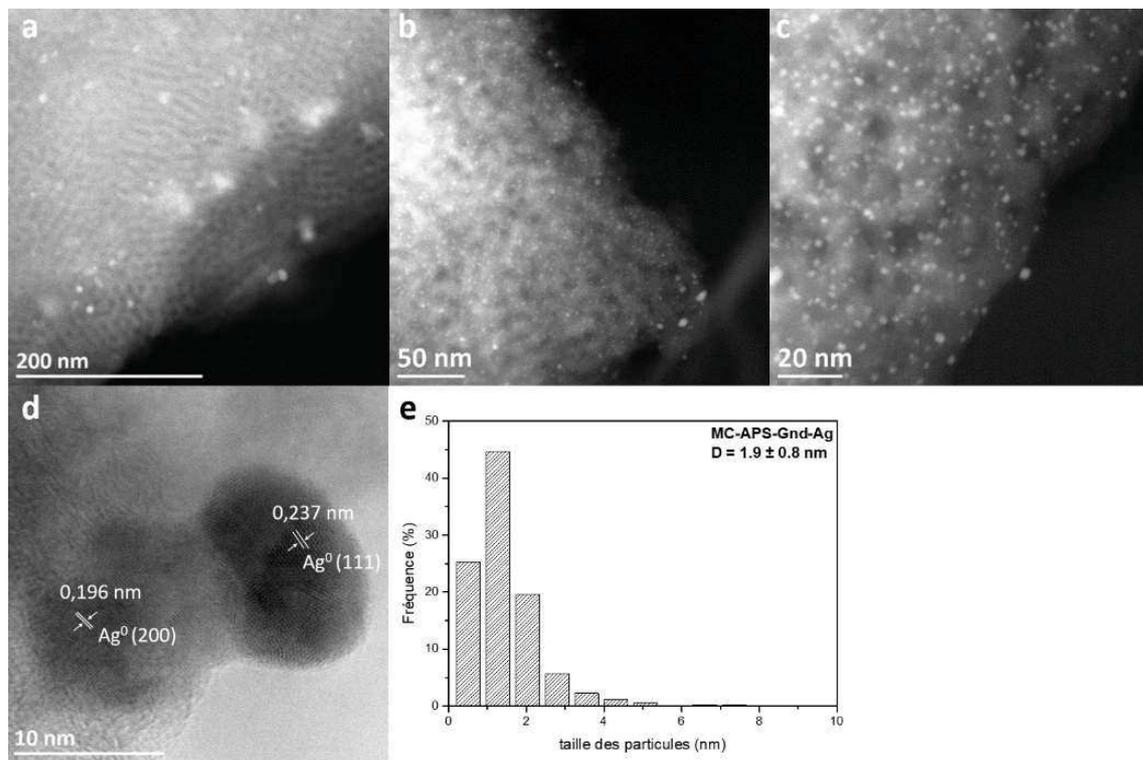


Figure 9 : Images STEM-HAAD typiques (a – c), image STEM-BF à haute résolution (d) et l'histogramme de la distribution en taille des particules (e) pour le composite constitué des nanoparticules d'Ag déposées sur le carbone oxydé et imprégné avec une guanidine et traité en milieu basique MC-APS-Gnd-Ag.

Les nanoparticules d'argent supportées sur les carbones de la série MC1 (teneur massique théorique en Ag de 6 %) ont aussi été analysées par STEM-HAADF et les images correspondantes sont regroupées dans la Figure 10. Étonnamment, on observe très peu de nanoparticules qui en plus semblent être principalement localisées sur la surface externe. Malheureusement, le nombre de particules est trop faible (inférieur à 50) pour réaliser des mesures statistiques suffisamment significatives.

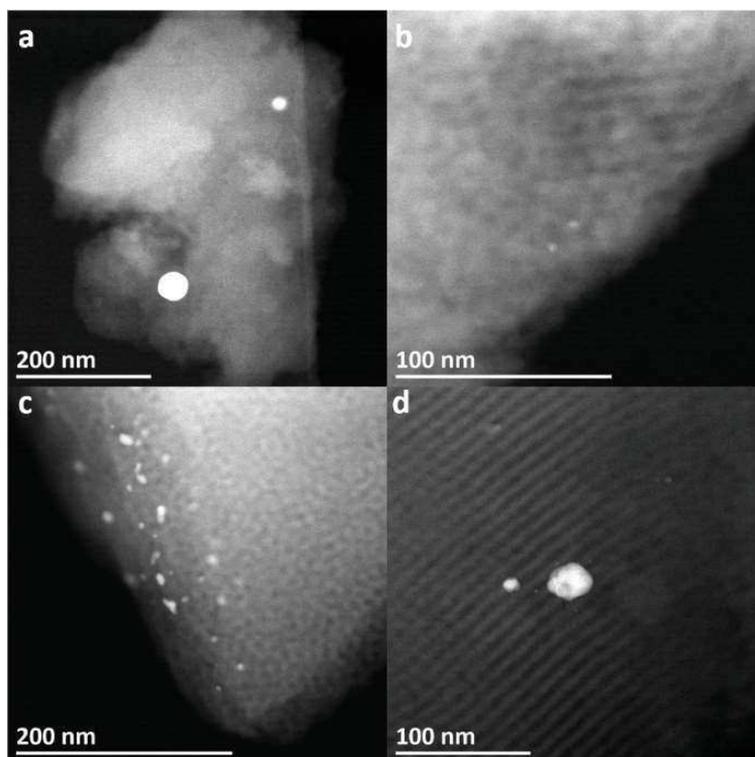


Figure 10 : Images STEM-HAADF typiques pour les nanocomposites (a, b) MC1-APS-NaOH-Ag et (c, d) MC1-APS-Gnd-Ag.

Afin d'expliquer l'absence de NP d'Ag confinées dans la mésostructure « visible » par MET, on peut émettre l'hypothèse suivante : la réduction $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ a eu lieu, des clusters d'Ag métallique se sont formés mais la quantité d'argent dans la porosité est trop faible pour observer une coalescence de ces clusters pour former des particules détectables par MET dans nos conditions d'observation.

Afin de valider ou non cette hypothèse, les carbones MC1-APS-X ont été analysés par XPS afin de déterminer le taux d'argent sous forme métallique et sous forme cationique. Les spectres de survols entre 0 – 1000 eV sont représentés sur la Figure 11.a. L'ensemble des spectres montrent la présence de carbone, d'oxygène et d'argent pour MC1-APS-NaOH-Ag auxquels il faut ajouter l'azote pour MC1-APS-Gnd-Ag. Les spectres haute résolution pour l'argent Ag 3d ont été regroupés dans la Figure 11.b. On observe pour MC1-APS-NaOH-Ag et MC1-APS-Gnd-Ag deux pics, le premier entre 368,3 et 368,2 eV et le deuxième entre 374,3 et 374,2 eV. Ils correspondent respectivement aux énergies de liaison des électrons Ag $3d_{5/2}$ et Ag $3d_{3/2}$. L'écart entre les deux pics du doublet 3d est de 6,0 eV pour les deux échantillons, ce qui indique la présence d'argent métallique Ag^0 en surface³⁵. On peut donc affirmer que l'ensemble du précurseur d'argent Ag^+ a été réduit en Ag^0 , et que l'absence de NP d'Ag « observables » sur les clichés STEM-HAADF est dû au fait qu'il est sous forme de

clusters (trop petits pour être détectés par MET dans nos conditions d'analyse). Par ailleurs, la teneur massique d'Ag mesurée en XPS pour MC1-APS-NaOH-Ag est de 2,8 % massique alors qu'il passe à 6% pour l'échantillon MC1-APS-Gnd-Ag conformément à la quantité d'argent engagée dans la synthèse pour les nanocomposites de la série MC1 soit 6 %. Cette importante différence entre les deux échantillons serait liée au fait que la guanidine interagit fortement avec les ions argents ^{1, 5-10} pour former des complexes argent-guanidine très stable en surface lors de l'étape d'imprégnation.

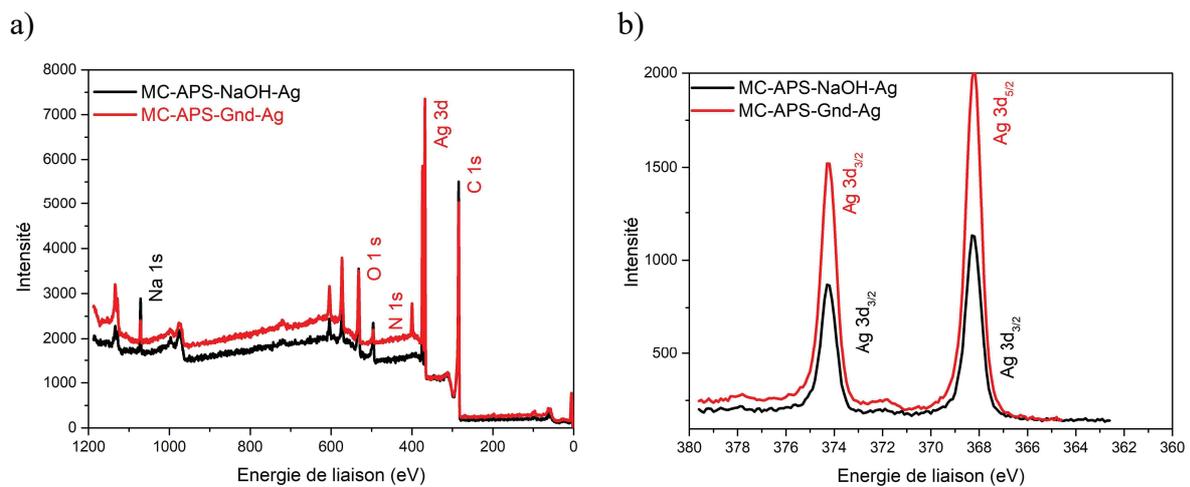


Figure 11 : a) Spectres XPS de survol et composition élémentaire des carbones MC-APS-X-Ag ; b) spectre XPS à haute résolution de l'Ag 3d pour ces mêmes carbones.

Pour la série MC, la présence de guanidine en surface des structures carbonées est donc bien bénéfique et permet d'améliorer le contrôle de la synthèse de NP d'Ag en termes de taille et de dispersion. En effet, lors de l'étape d'imprégnation du précurseur, les ions argent chargés positivement (Ag^+) sont fortement adsorbés par les fonctions oxygénées chargées négativement et aussi par la guanidine *via* des interactions électrostatiques et de complexation. Ces interactions sont assez fortes pour qu'une quantité élevée d'argent soit adsorbée à la surface du carbone fonctionnalisé. Ensuite, on peut présumer que la guanidine facilite la réduction *in situ* par les fonctions oxygénées à proximité et donc prévient l'augmentation en taille des NPM en favorisant également la dispersion de la phase métallique. A noter que pour la série MC1, le taux de précurseur utilisé est trop faible pour avoir une coalescence des clusters confinés dans la mésoporosité, ce qui ne nous a pas permis d'observer ces nanostructures métalliques par MET.

4.2 Nanocomposites à base de AgCu supportées sur des carbones mésoporeux fonctionnalisés

Pour ce deuxième système plus complexe, car bimétallique, nous avons tenté de mettre en œuvre une méthode de synthèse en deux étapes, la première étant toujours la réduction *in situ* dans la mésostructure du carbone fonctionnalisé. En conséquence, la première étape est similaire à celle de la section précédente. Les carbones de la série MC ont une teneur massique théorique en Ag de 12 % et ceux de la série MC1 de 3 %. Au cours de la seconde étape, les carbones ont été imprégnés avec du nitrate de cuivre, avec des teneurs théoriques de 12 % pour la série MC et de 3 % pour la série MC1. L'ion cuivre Cu^{2+} est alors adsorbé sur les fonctions chimiques libres par des interactions électrostatiques et par complexation. Par la suite les carbones ont été réduits sous hydrogène (50 % H_2/N_2 , 200°C, 1h.).

La Figure 12 présente des images STEM-HAADF et des cartographies chimiques EDX du carbone MC-APS-Gnd-AgCu- H_2 ainsi que l'histogramme de la distribution en taille des particules. D'après les cartographies EDX, le nanocomposite contient des particules d'argent et de cuivre monométalliques ainsi que des particules bimétalliques AgCu. Nous avons obtenu des particules bien dispersées, de forme sphérique et avec peu d'agglomération malgré le fait d'avoir réduit notre matériau sous H_2 à 200°C (Figure 12a). Les nanoparticules ont une taille moyenne (toute nature confondue) assez élevée ; autour de 11 nm. Il semblerait donc qu'elles ne soient pas toutes confinées dans la porosité centrée autour de 5 nm pour ce carbone (Figure 12d).

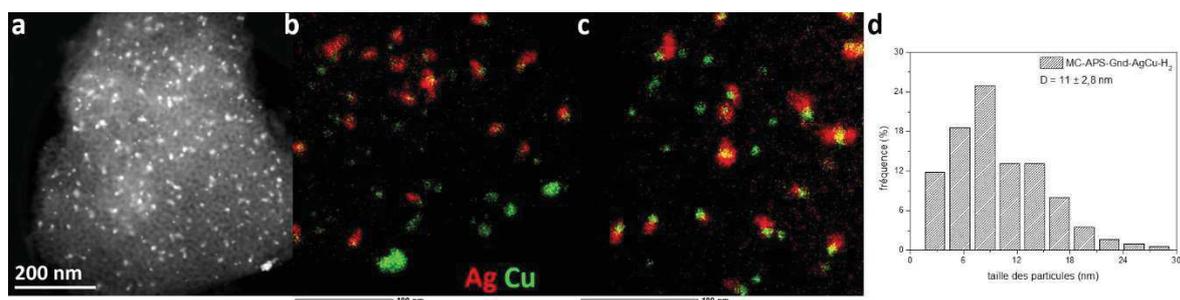


Figure 12 : Image STEM-HAADF typique d'un fragment du nanocomposite (a), cartographies STEM-EDX (b, c) de la distribution d'Ag (en rouge) et de Cu (en vert), et l'histogramme de la distribution en taille des particules (d) pour le système MC-APS-Gnd-AgCu- H_2 .

De plus, nous avons analysé par STEM-HAADF (Figures 13) ce carbone avant réduction sous H_2 (noté MC-APS-Gnd-AgCu). On observe des NPM en surface bien dispersées avec très peu

d'agglomérats et avec une taille moyenne de 2,3 nm. On constate d'après la cartographie EDX principalement des particules d'argent et des particules du système AgCu qui semble avoir une structure de type alliage. Le but était de déterminer si les fonctions de surface permettaient à la fois de réduire le précurseur d'argent et de cuivre pour former la phase bimétallique par réduction *in situ*, mais il est difficile de répondre à cette question en considérant uniquement ces résultats plutôt qualitatifs.

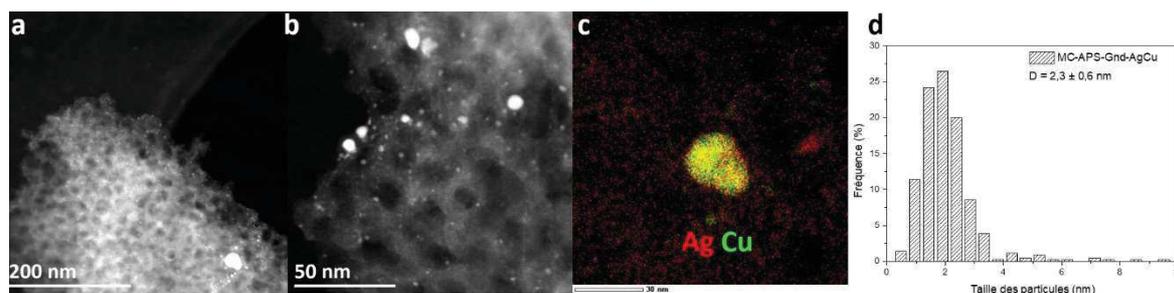


Figure 13 : Images STEM-HAADF (a, b), cartographies STEM-EDX (c) de la distribution d'argent (en rouge) et de cuivre (en vert) et l'histogramme de la distribution en taille des particules (d) pour le système MC-APS-Gnd-AgCu.

Concernant la série MC1 (carbones MC1-APS-X-AgCu-H₂), elle fut aussi analysée par STEM-HAADF et les images correspondantes sont regroupées dans la Figure 14. Comme précédemment pour cette série, on observe très peu de nanoparticules et ces dernières sont principalement localisées sur la surface externe des fragments choisis pour l'analyse. Le nombre de particules est toujours trop faible (inférieur à 50) pour réaliser des mesures statistiques suffisamment significatives. Nous avons caractérisé la surface de ces carbones par XPS afin de déterminer leur composition chimique et plus précisément la nature des espèces métalliques présents.

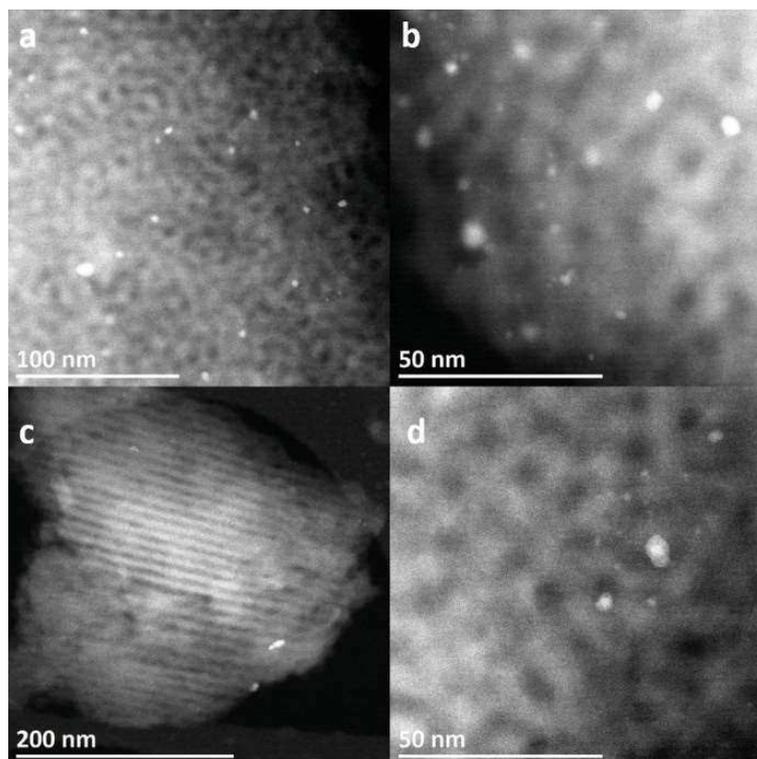


Figure 14 : Images STEM-HAADF des structures carbonées (a, b) MC1-APS-NaOH-AgCu-H₂ et (c, d) MC1-APS-Gnd-AgCu-H₂.

Les spectres de survols entre 0 et 1000 eV pour ces matériaux sont représentés sur la Figure 15.a. L'ensemble des spectres montrent la présence de carbone, d'oxygène, d'argent et de cuivre pour MC1-APS-NaOH-AgCu-H₂ auxquels il faut ajouter l'azote pour MC1-APS-Gnd-Ag Cu-H₂. Les spectres XPS haute résolution pour l'argent Ag 3d ont été regroupés dans la Figure 15.b, d. On observe deux pics à 368,2 eV et 374,2 eV correspondant respectivement aux énergies de liaisons Ag 3d_{5/2} et Ag 3d_{3/2} pour les carbones MC1-APS-NaOH-AgCu-H₂ et MC1-APS-X-AgCu-H₂. Comme pour les carbones Ag/C, l'écart entre les deux pics du doublet 3d est de 6,0 eV ce qui indique la présence d'argent métallique Ag⁰ en surface⁴³. La Figure 15.c, d regroupe les spectres XPS haute résolution pour le cuivre Cu_{2p3/2}. Pour le carbone MC1-APS-NaOH-AgCu-H₂, la contribution majeure à 932,4 eV est associée à Cu⁰/Cu⁺ (70 % du pic), la contribution plus faible à 934 eV étant liée à la présence du cation Cu²⁺ (30 % du pic). En présence de guanidine (carbone MC1-APS-Gnd-AgCu-H₂), la présence de Cu²⁺ à 934,1 eV est minimum (2 %) et l'intensité du pic est principalement associée à la présence de Cu⁰/Cu⁺. Toutefois il est assez difficile de différencier la contribution de la forme métallique Cu⁰ de celle de la forme cationique Cu⁺. En conséquence, pour les carbones AgCu/C la réduction Cu²⁺ → Cu⁺/Cu⁰ est quasi-totale en présence de guanidine alors qu'elle n'est que de 70 % en son absence. Il semblerait donc pour

l'échantillon MC1-APS-NaOH-AgCu-H₂, que le cuivre soit sous forme d'un mélange métal /oxyde et/ou de deux oxydes. Ainsi, de la même manière que pour la série Ag/C, l'absence des NPM « observables », en particulier dans la porosité, sur les clichés STEM-HAADF de la série AgCu est probablement due au fait qu'elles sont majoritairement sous forme de clusters. Précisons que les teneurs massiques théoriques en Ag⁺ et Cu²⁺ utilisés sont de 3 % afin d'avoir un ratio massique Ag : Cu de 1 :1. Les teneurs massiques en Ag et Cu mesurées par XPS sont respectivement de 1 et 1,3 % pour MC1-APS-NaOH-AgCu-H₂ et de 2,7 et 0,8 % pour le système MC1-APS-Gnd-AgCu-H₂. De ce fait, les ratios Ag : Cu sont de 1 : 1,3 pour MC1-APS-NaOH-AgCu-H₂ et de 1 : 0,3 pour MC1-APS-NaOH-AgCu-H₂. Le taux plus important d'argent en présence de guanidine serait lié à sa forte affinité pour cette espèce métallique^{1,5-7}. Ainsi, la présence de guanidine a une influence sur le degré d'oxydation du cuivre mais aucune sur celui de l'argent et permet d'avoir un taux d'argent plus important (forte interaction guanidine - argent) lors de la synthèse de nos carbones AgCu/C.

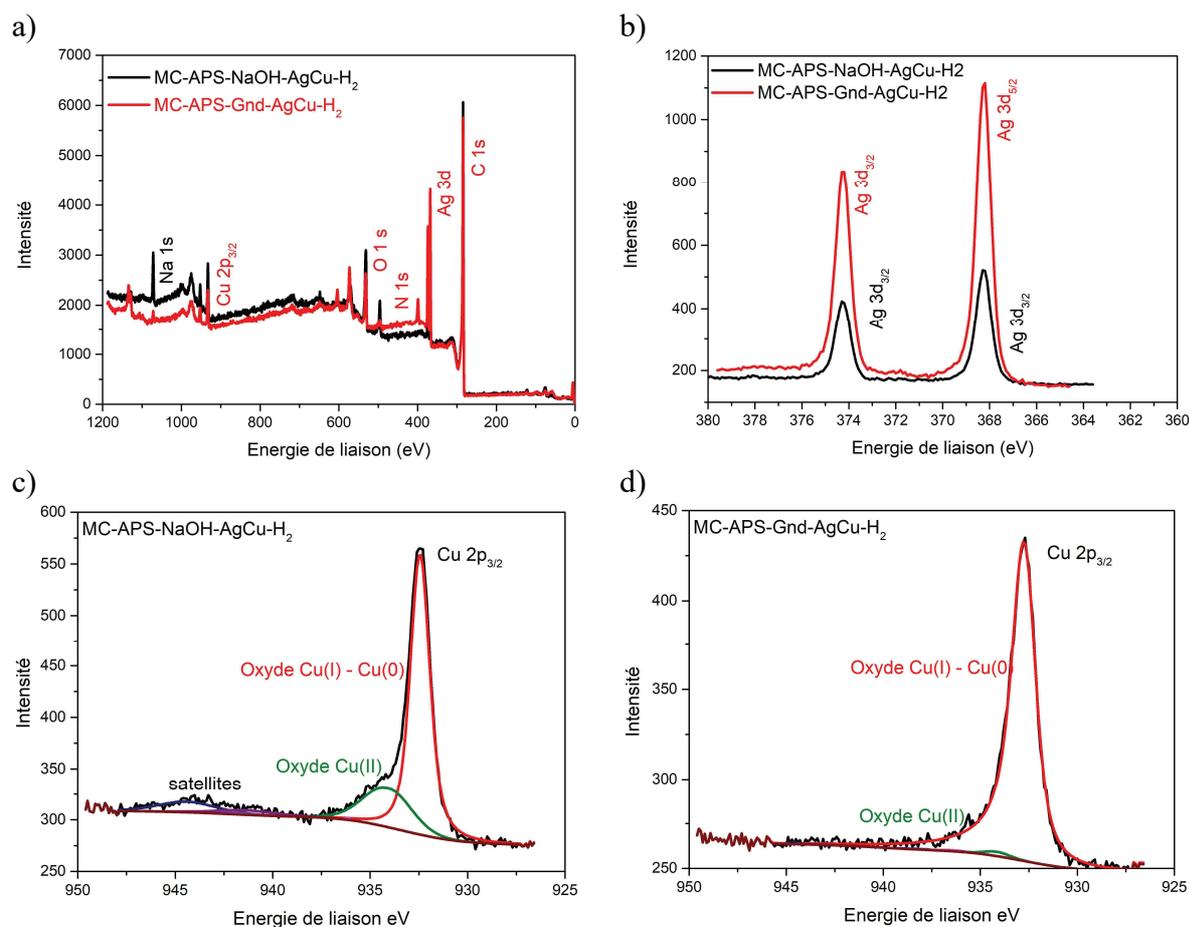


Figure 15 : a) Spectre XPS de survol et composition élémentaire des carbones MC-APS-X-AgCu-H₂. b-d) Spectres XPS haute résolution de l'Ag 3d et du Cu 2p_{3/2} pour ces mêmes structures carbonées.

L'ensemble de ces résultats démontrent clairement la possibilité de synthétiser des nanoparticules AgCu sur un carbone poreux oxydé en présence ou non de guanidine. Un résultat intéressant est le fait que la présence de cette molécule immobilisée en surface influence considérablement le taux et le degré d'oxydation des espèces métallique en surface. Toutefois, à travers uniquement ces résultats, nous ne pouvons pas définitivement affirmer la possibilité d'obtenir une structure bimétallique AgCu uniquement par réduction *in situ* dans la mésostructure de notre carbone fonctionnalisé.

4.3 Suivi par STEM *in situ* du frittage des nanocomposites Ag/C

La stabilité thermique des nanoparticules d'argent supportées sur les carbones mésoporeux MC-APS-X-Ag a été étudiée par STEM *in situ*. L'objectif de ces études a été d'établir si la présence de la guanidine confère aux NP d'Ag supportés sur le carbone mésoporeux oxydé une meilleure « résistance » au frittage. Quelques grains typiques ont été suivis lors d'un traitement thermique *in situ* de 200 °C jusqu'à 400 °C sous flux de gaz inerte. Des images acquises à différentes étapes sont rassemblées dans les Figures 16 et 17 pour les structures MC-APS-X-Ag, avec les histogrammes correspondants de la distribution en taille des particules.

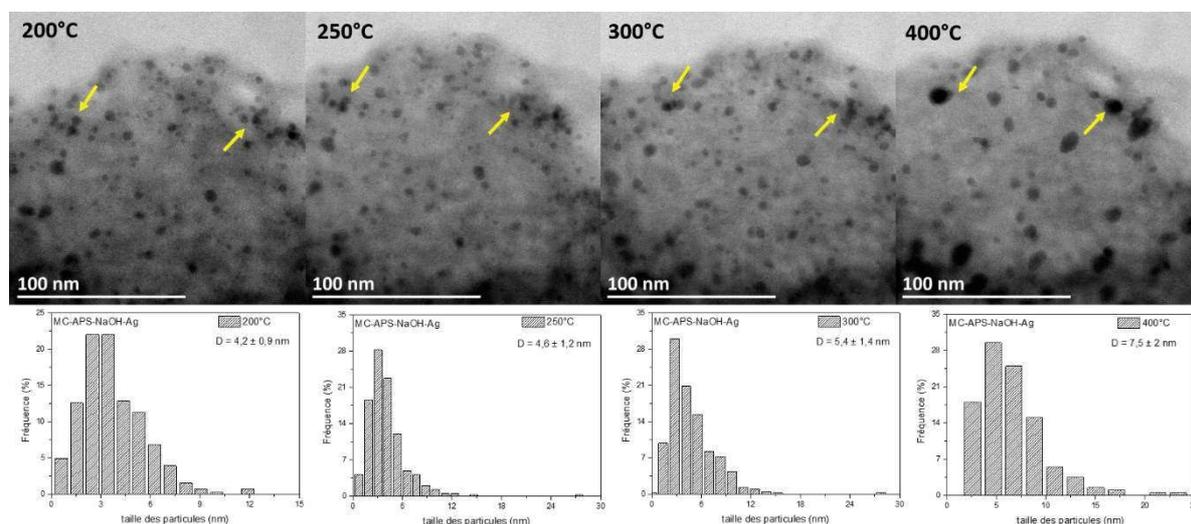


Figure 16 : Images STEM-BF acquises *in situ* lors d'un traitement thermique du nanocomposite MC-APS-NaOH-Ag sous Ar à des températures comprises entre 200 – 400°C, et histogrammes correspondants de la distribution en taille des particules.

Nous avons commencé les suivis par STEM *in situ* à la température de 200°C afin de limiter d'éventuels effets de contamination dans la cellule environnementale. La taille moyenne des

NP d'Ag était de 4,2 nm pour le carbone MC-APS-NaOH-Ag et de 3,9 nm pour le carbone MC-APS-Gnd-Ag (Figure 16 et 17). Pour rappel, lors de nos analyses *ex situ*, en l'absence de guanidine, les particules avaient une taille moyenne de 4,9 nm donc du même ordre de grandeur qu'au début de notre expérimentation pour cet échantillon, alors qu'en présence de guanidine la taille était environ deux fois inférieure, notamment autour de 1,9 nm. La différence entre les valeurs déterminées *ex-situ* toute de suite après la formation des particules (1,9 nm, Figure 9) et *in situ* à 200°C (3,9 nm, Figure 17) pour l'échantillon MC-APS-Gnd-Ag serait due très probablement à la mobilité importante des nanoparticules en surface en présence de guanidine dans l'intervalle de température 20-200°C. À la température finale de 400°C, les NP d'Ag supportés sur les deux types de supports ont atteint une taille relativement identique, autour de 7,5 nm (Figures 16 et 17). Il n'y a donc pas d'effet stabilisant des NP d'Ag en surface en présence de guanidine lors d'un traitement thermique jusqu'à 400°C.

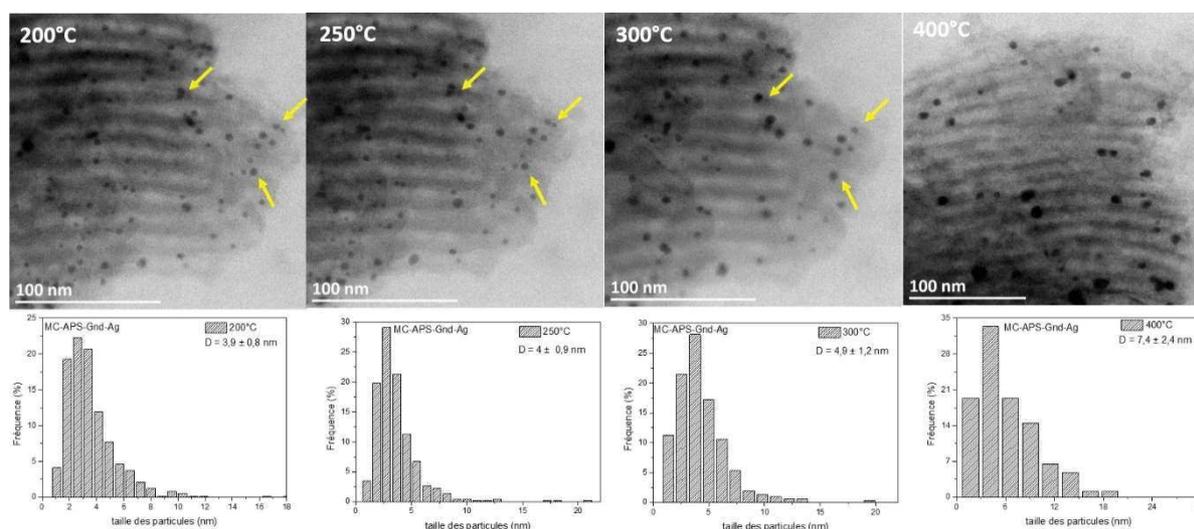


Figure 17 : Images STEM-BF enregistrées *in situ* lors d'un traitement thermique du nanocomposite MC-APS-Gnd-Ag sous flux d'Ar à des températures comprises entre 200 et 400°C, et histogrammes correspondants de la distribution en taille des particules.

Il est à noter que l'évolution conjointe du nombre de particules immobilisées sur un support et de leur taille au cours d'un traitement thermique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes de diffusion et frittage qui ont été activés par l'augmentation de la température. Il est généralement admis que si le nombre de NPM diminue considérablement avec l'augmentation de la température alors il y a coalescence de ces NPM. Tandis qu'un nombre constant de particules en fonction de la température reflète la présence d'un mûrissement d'Oswald, au moins au début du processus de diffusion quand les petites particules n'ont pas complètement disparu au détriment des grandes²³. Lors de nos analyses par STEM *in situ*,

plusieurs zones ont été initialement sélectionnées pour chaque échantillon et suivies en température pour réaliser des mesures statistiques suffisamment significatives (nombre de NPM mesuré entre 200 et 700, cf. Figure 18). Pour chaque zone à une température donnée, la taille de toutes les NPM suffisamment « contrastées » (donc visibles) a été mesurée. De ce fait, nous sommes dans des conditions où la variation du nombre de particules en fonction de la température peut être quantifiée, ce qui a été représenté dans la Figure 18 (à gauche) pour les deux types de systèmes. L'évolution du nombre de particules en fonction de la température diffère entre les deux systèmes MC-APS-X-Ag, ce qui reflète des mécanismes de diffusion et de frittage différents. Le nombre de particules jusqu'à 300°C reste constant dans le cas de MC-APS-NaOH-Ag soit environ 380 particules ce qui est en accord avec un mécanisme de type murissement d'Oswald dans sa première phase. Tandis que le nombre de particules diminue graduellement pour MC-APS-Gnd-Ag, notamment de 720 particules à 200°C pour atteindre 300 particules à 300°C. Pour ce deuxième système, on est donc en présence d'un mécanisme de diffusion et de frittage de type coalescence des particules. Une autre observation importante est le fait que les quantités d'Ag présentes dans les zones choisies pour les suivis *in situ* ne sont pas constantes, pour aucun de deux échantillons, mais augmentent avec la température. Ces quantités ont été calculées pour toutes les tailles en multipliant le nombre de particules d'une taille (valeurs qui se trouvent dans les histogrammes) par leur volume en faisant l'hypothèse que les particules sont sphériques. Cette nette augmentation avec la température de la quantité d'Ag estimée à partir des images TEM est certainement due à la présence d'un grand nombre de clusters atomiques sur la surface des deux échantillons ; ces clusters ne sont pas visibles sur les images TEM avant le traitement thermique, mais une fois leur mobilité activée thermiquement ils vont diffuser et contribuer à faire croître en taille les particules de taille nanométriques (supérieure à 1 nm).

Même si l'analyse de ces données s'est avérée plutôt complexe, car il n'est pas possible de prendre en compte la totalité des atomes Ag présents à la surface (surtout ceux qui sont sous forme de clusters, difficiles à suivre lors du traitement), une différence de comportement suffisamment significative a été observée entre les deux échantillons lors du traitement thermique jusqu'à environ 300°C : coalescence des particules pour l'échantillon avec guanidine, murissement d'Ostwald pour celui sans guanidine. Comme déjà mentionné, ceci est très probablement dû à une plus forte mobilité des particules « nucléées » sur les sites d'ancrage correspondant à la guanidine par rapport aux autres types de sites, carboxylates et phénolates, utilisés pour la nucléation des particules pour l'échantillon sans guanidine. Cette différence de mobilité provient du fait que la guanidine se décompose plus vite, rendant les

particules ancrées sur ces sites plus mobiles. Ceci peut expliquer également la différence entre les tailles moyennes des particules dans l'échantillon avec la guanidine entre l'échantillon brut de synthèse (après imprégnation) et la valeur mesurée à 200°C.

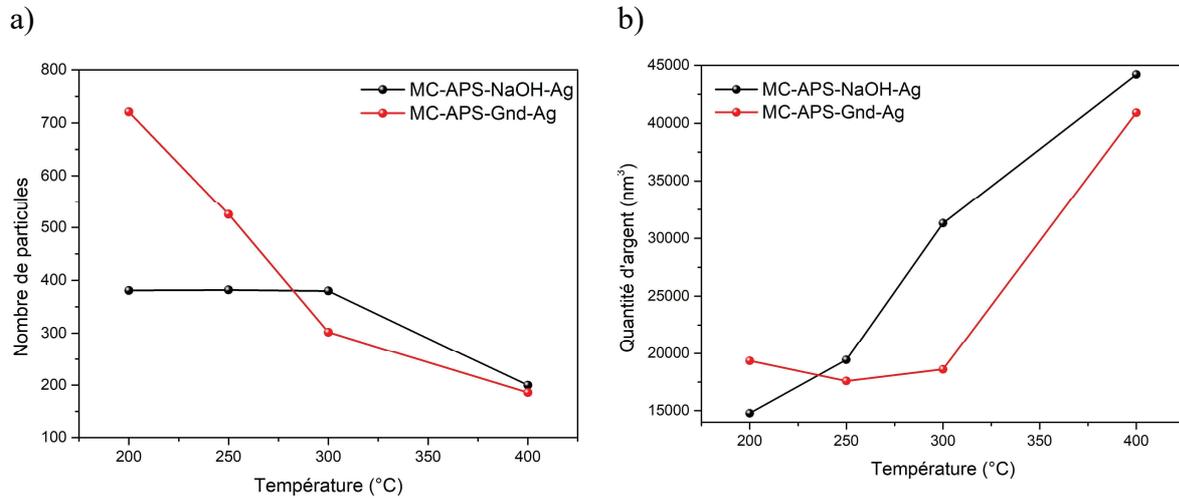


Figure 18 :a) variations du nombre de particules « visibles » sur les images TEM et b) de la quantité d'Ag calculée à partir des histogrammes en taille réalisée pendant le suivi des mêmes zones pour les échantillons MC-APS-X-Ag lors du traitement thermique sous argon. Les mêmes zones de l'échantillon ont été suivies et utilisées pour déterminer l'évolution du nombre des particules et de la quantité d'Ag « détectables ».

En conclusion de ces analyses de stabilité thermique par MET *in situ*, la présence de la guanidine semble augmenter la mobilité des NP d'Ag à la surface de notre carbone oxydé même à des températures inférieures à 200°C, tendance qui se confirme aussi entre 200 et 300°C. Ceci pourrait être causé par la décomposition de cette molécule qui a lieu entre 150 – 200°C lorsqu'elle est immobilisée sur des carbones oxydés (ce qui a été confirmé par l'analyse TPD-MS, chapitre 3). Toutefois, une nette amélioration de la dispersion et du taux des NPs d'Ag a été constatée lors de l'ajout de la guanidine grâce à la forte affinité argent - guanidine. Pour le carbone oxydé non imprégné, il semblerait que les sites d'ancrage des NPs d'Ag soient plus hétérogènes (carboxylates et phénolates, comme mentionnés dans la section 3 du chapitre 1) avec une plus faible affinité pour le précurseur métallique que la guanidine. Il en résulte une moins bonne dispersion et un plus faible taux d'Ag déposé. Cependant, la meilleure stabilité thermique de ces groupements conduit à avoir des NPs d'argent plus stables thermiquement.

4.4 Application de nanocomposites en catalyse pour l'époxydation du styrène en milieu liquide

L'ensemble des tests catalytiques a été réalisé par l'équipe de Vitaly Ordonsky de l'UCCS de Lille. Nous avons testé la série de nanocomposites décrits ci-dessus comme catalyseur pour l'oxydation du styrène pendant 5 heures dans l'acétonitrile avec de l'hydroperoxyde de tert-butyl (TBHP) comme agent oxydant. Les principaux produits de cette réaction sont l'oxyde de styrène et le benzaldéhyde (Figure 19) et l'ensemble des résultats sont reportés dans le Tableau 2.

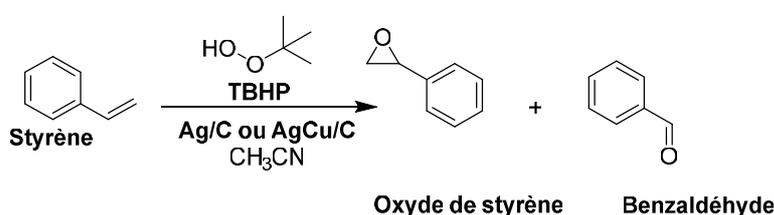


Figure 19 : Oxydation du styrène dans l'acétonitrile en présence d'hydroperoxyde de tert-butyle (TBHP) catalysée par les nanocomposites Ag/C et AgCu/C.

Les tests catalytiques d'oxydation du styrène catalysé par les carbones Ag/C en présence ou non de guanidine conduisent des taux de conversion faibles, entre 17 et 25 % (Lignes 4 et 5, Tableau 2), relativement similaires à ceux obtenus pour les carbones fonctionnalisés sans NP d'Ag qui sont de l'ordre de 15 – 20 % (Lignes 1 – 3, Tableau 2). Pour ce qui est de la sélectivité pour l'oxyde de styrène, elle diminue en présence des NP d'Ag pour atteindre des valeurs de 59 et 67,7 % en présence ou non de guanidine (Lignes 1 – 5, Tableau 2). Ceci est en contradiction avec le fait que les catalyseurs à base d'Ag permettent préférentiellement la formation de l'oxyde lors de l'époxydation du styrène³⁴. De ce fait, peut-être que la présence importante de fonctions organiques autour de ces NP d'Ag ont un effet délétère sur l'activité catalytique de ces matériaux. Ils seraient intéressants de réitérer les essais sur ces matériaux ayant subi une réduction sous hydrogène pour comparer. En ce qui concerne les carbones AgCu/C, ils présentent des taux de conversions bien plus élevés : 48,1% pour MC1-APS-NaOH-AgCu-H2 et 67,3 % pour MC1-APS-Gnd-AgCu-H2 (Lignes 6 et 7, Tableau 2). Ils deviennent donc potentiellement intéressants pour des applications en catalyse. Au sujet de leurs sélectivités pour l'oxyde de styrène, elle est autour de 71 – 72 % et est donc plus élevée par rapport aux carbones Ag/C.

Tableau 2 : Oxydation du styrène avec utilisation du TBHP comme agent oxydant en utilisant différents nanocomposites comme catalyseurs de la réaction.

Entrée	Catalyseur	Temps (h.)	Conversion (%)	Sélectivité (%)		Ref.
				So	Sb	
1	MC1-APS	5	21,5	72,7	27,3	cette étude
2	MC1-APS-NaOH	5	15,4	75,5	24,5	cette étude
3	MC1-APS-Gnd	5	20	67,9	32,1	cette étude
4	MC1-APS-NaOH-Ag	5	25,1	67,7	32,3	cette étude
5	MC1-APS-Gnd-Ag	5	17,1	59	41	cette étude
6	MC1-APS-NaOH-AgCu-H ₂	5	48,1	71,2	28,8	cette étude
7	MC1-APS-Gnd-AgCu-H₂	5	67,3	72,6	27,4	cette étude
8	Ag-CNFs	6	64,4	81,5	13,8	38
9	0.5 Ag/SBA-15-130	9	77,7	26,3	73,7	199-205
10	Ag-Cu/Cu ₂ O CNFs	6	99	40,6	41,6	38

C_s : conversion du styrène, S_b : sélectivité pour le benzaldéhyde, S_o : sélectivité pour l'oxyde de styrène

L'ensemble de ces tests démontre un intérêt potentiel de ces nanocomposites en catalyse, notamment pour le système MC1-APS-Gnd-AgCu-H₂ en comparaison avec les données publiées dans la littérature (Lignes 8 – 10, Tableau 2). Généralement dans la littérature, lorsque des stratégies de fonctionnalisations sont appliquées à des carbones poreux pour obtenir des catalyseurs actifs pour l'oxydation des oléfines il s'agit plutôt de greffer des complexes métalliques (Cu, Co, Ni, Mn,...), démarche qui a déjà fait ses preuves en milieu homogène^{32,33,41,42}. Mais ceci nécessite de nombreuses étapes de modification de la surface du support qui peuvent être longues et fastidieuses. En revanche, il existe peu d'études réalisées pour l'oxydation sélective des oléfines en considérant nos matériaux comme catalyseur hétérogène avec carbone poreux comme support et des NPM métalliques synthétisées dans des conditions douces et faciles à mettre en œuvre (tant au niveau des procédés de fonctionnalisation de surface utilisés pour augmenter l'affinité des précurseurs métalliques que pour les procédés de réduction *in situ* utilisés). Il serait cependant très intéressant de compléter ces tests catalytiques de la manière suivante :

- comparer ces résultats à des mesures réalisées en considérant les catalyseurs Ag/C et AgCu/ ayant subi un traitement thermique à faible température ou un traitement thermique en présence d'une atmosphère réductrice. Dans ce cas, le but serait d'éliminer les fonctions de surface et de voir leurs influences lors de la réaction

catalytique. Ainsi que de s'assurer que toutes les phases métalliques présentes sont réduites,

- faire varier les conditions expérimentales (type de solvant et d'agent oxydant utilisés, le taux de NPM en surface, température de frittage ...) pour réaliser une étude complète, étant donné qu'il est connu que l'ensemble de ces paramètres peuvent influencer l'activité catalytique de ces matériaux.

5. Conclusions

Au cours de ce chapitre nous avons présenté l'intérêt d'immobiliser une guanidine à la surface d'un carbone mésoporeux oxydé pour contrôler la synthèse des NP d'Ag en termes de taille, de dispersion et dans une moindre mesure de stabilité thermique. De plus, nous avons montré qu'il est aussi possible de synthétiser des NPM bimétalliques AgCu à la surface de nos carbones fonctionnalisés en bénéficiant du fait que la présence de guanidine permet d'augmenter le taux de cuivre réduit. Comme bémol de cette approche, suite aux analyses par STEM *C* il a été constaté que l'utilisation de cette molécule ne permet pas d'obtenir un nanocomposite Ag/C plus résistant aux phénomènes de frittage. De ce fait, il faudrait très probablement mettre en œuvre des interactions plus fortes avec la surface du carbone (par exemple de type liaison covalente) afin d'avoir des « vrais » points d'ancrages des NP d'Ag à la surface du carbone. Des tests catalytiques ont aussi été réalisés en considérant ces nanocomposites comme catalyseurs pour la réaction d'époxydation sélective du styrène avec de bons résultats préliminaires. Pour finir, il serait intéressant de compléter l'étude de ces matériaux par d'autres expériences et mesures, comme par exemple:

- des analyses par manométrie d'azote à 77K pour vérifier que l'incorporation de la phase métallique ne diminue pas les propriétés texturales des carbones fonctionnalisés ;
- des analyses de type FTIR ou XPS (en enregistrant des spectres haute résolution autour des pics O 1s et N 1s) afin de mettre en évidence le mécanisme de réduction *in situ* ;
- des expériences de fluorescence des rayons X afin de confirmer les teneurs exactes des différentes phases métalliques présentes ;

- une mesure de réduction en température programmée sous H_2 afin d'essayer de trouver des meilleures conditions de réduction pour le système AgCu/C.

Références

1. Shaabani, A., Hezarkhani, Z. & Nejad, M. K. *RSC Adv.* **6**, 30247–30257 (2016).
2. Shaabani, A., Afshari, R., Hooshmand, S. E., Tabatabaei, A. T. & Hajishaabanha, F. *RSC Adv.* **6**, 18113–18125 (2016).
3. Shaabani, A., Hezarkhani, Z. & Nejad, M. K. *J. Mater. Sci.* **52**, 96–112 (2016).
4. Agnihotri, S., Bajaj, G., Mukherji, S. & Mukherji, S. *Nanoscale* **7**, 7415–7429 (2015).
5. Xie, H. *et al. ChemistrySelect* **2**, 10555–10558 (2017).
6. Shaabani, A., Hezarkhani, Z. & Nejad, M. K. *J. Mater. Sci.* **1**, 96–112 (2016).
7. Li, S., Lin, Y., Xie, H., Zhang, S. & Xu, J. *Org. Lett* **8**, 391–394 (2006).
8. Gruen, L. C. *et al. Biochimica et Biophysica Acta.* **386**, 270–274 (1975).
9. Stone, M. O. *et al. Nature Materials* **1**, 169–172 (2002).
10. Shoeib, T., Siu, K. W. M. & Hopkinson, A. C. *J. Phys. Chem. A* **160**, 6121–6128 (2002).
11. Ji, T. *et al. Appl. Catal. B, Environ.* **182**, 306–315 (2016).
12. Chi, Y. *et al. J. Mater. Chem.* **22**, 13571–13577 (2012).
13. Ji, T., Chen, L., Schmitz, M., Bao, F. S. & Zhu, J. *Green Chem.* **17**, 2515–2523 (2015).
14. Ferrando, R., Jellinek, J. & Johnston, R. L. *Chem. Rev.* **108**, 846–890 (2008).
15. Buchwalter, P., Rose, J. & Braunstein, P. *Chem. Rev.* **115**, 28–126 (2015).
16. Behnajady, M. A. & Eskandarloo, H. *Chem. Eng. J.* **228**, 1207–1213 (2013).
17. Huang, Y. *et al. J. Catal.* **307**, 74–83 (2013).
18. Shin, K., Kim, H. & Mo, H. *ChemSusChem*, **6**, 1044–1049 (2013).
19. Czaplinska, J., Sobczak, I. & Ziolek, J. *J. Phys. Chem. C* **118**, 12796–12810 (2014).
20. Kim, N. R., Shin, K., Jung, I., Shim, M. & Lee, H. M. *J. Phys. Chem. C* **2014** **118**, 26324–26331 (2014).
21. Shin, K., Kim, D. H., Yeo, S. C. & Lee, H. M. *et al. Catal. Today* **185**, 94–98 (2012).
22. Campbell, C. T. *et al. Catalytic Activity. Acc. Chem. Res.* **46**, 1712–1719 (2013).
23. Campbell, C. T. *et al. Chem. Soc. Rev.* **47**, 4314–4331 (2018).
24. Sun, J. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15756–15764 (2006).
25. Shi, W. *et al. Chem. Mater.* **29**, 8670–8678 (2017).
26. Ji, T. *et al. Applied Catal. B, Environ.* **182**, 306–315 (2016).
27. Besson, S., Gacoin, T. & Boilot, J. *Chem. Commun.* 360–361 (2003).
28. Sun, J. & Bao, X. *Chem. Eur. J* **14**, 7478–7488 (2008).
29. Xu, R., Wang, D., Zhang, J. & Li, Y. *Chem. Asian J.* **1**, 888–893 (2006).
30. Cavani, F. & Henrique, J. *ChemSusChem* **2**, 508–534 (2009).
31. Oyama, S. T. Rates, Kinetics, and Mechanisms of Epoxidation: Homogeneous, Heterogeneous, and Biological Routes. (2008).
32. Masteri-farahani, M. & Modarres, M. *Catalyst. Chemist* **2**, 1163–1169 (2017).
33. Abednatanzi, S. *et al. Applied Catal. A, Gen.* **478**, 211–218 (2014).
34. Tang, Y. *et al. Microporous Mesoporous Mater.* **215**, 199–205 (2015).
35. Liu, H. *et al. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **448**, 154–159 (2014).
36. Ghosh, B. K., Moitra, D., Chandel, M., Lulla, H. & Ghosh, N. N. *Mater. Res. Bull.* **94**, 361–370 (2017).
37. Blanckenberg, A. & Malgasenus, *Catal. Rev.* **61**, 27–83 (2019).
38. Wang, Q., Li, C., Bai, J., Sun, W. & Wang, J. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2–7** (2016).
39. Links, D. A. *et al. J. Mater. Chem.* **22**, 13571–13577 (2012).
40. Dai, Y., Pan, T., Liu, W. & Jehng, J. *Applied Catal. B, Environ.* **103**, 221–225 (2011).
41. Rayati, S. *et al. Inorganica Chim. Acta* **466**, 520–528 (2017).

42. Silva, A. R. & Vital, J. *New. J. Chem.* **27**, 1511–1517 (2003).
43. Liu, H. *et al.* *Colloids and Surfaces A* **448**, 154-159 (2014).

Conclusions générales

Ce travail a été consacré à la fonctionnalisation de surface des carbones poreux grâce à l'utilisation de deux types de molécules, les oximes (ou amidoximes) et la guanidine. Pour cela, différents procédés de fonctionnalisation ont été développés et les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques afin de mieux comprendre les mécanismes mis en œuvre durant la fonctionnalisation.

Nous avons tout d'abord développé une étude portant sur la synthèse et la caractérisation d'une fibre de carbone activé greffée avec des oximes et amidoximes par voie directe. Notre but était de nous affranchir des réactions secondaires liées aux greffages par réduction de sel de diazonium généré *in situ*. Ce type de fonctionnalisation rend difficile la caractérisation des fonctions de surface, qualitativement et quantitativement, en raison de l'utilisation d'un initiateur radicalaire (alkyle nitrite) responsable de plusieurs réactions secondaires. À cet effet, nous avons fonctionnalisé cette fibre commerciale par voie directe avec diverses aniline para-substituées soit par un groupement oxime ou soit par un groupement amidoxime. La méthode choisie, développée par Lipińska *et coll.*, avait été utilisée jusqu'à présent uniquement sur des systèmes modèles comme les nanotubes de carbone ¹. Toutefois, elle présente un fort attrait dans notre démarche de développer des approches de synthèse simples à mettre en œuvre et respectueuses de l'environnement. En outre, les espèces en surface (physisorbées ou chimisorbées) sont issues uniquement des dérivés d'aniline utilisés, quels que soient les mécanismes mis en jeu. Ceci devait simplifier la caractérisation des matériaux fonctionnalisés et permettre ainsi une quantification de la fonctionnalisation par les composés à base d'oxime. En effet, lors des caractérisations par TPD-MS, nous avons pu utiliser ces molécules comme marqueur des espèces chimiques insérées dans la porosité des matériaux, l'ensemble des gaz azotés désorbés durant l'analyse ne provenant que de ces molécules. Dans un premier temps, il était essentiel de vérifier l'absence de réactivité des fonctions oximes et amidoximes vis-à-vis d'une surface carbonée constituée de nombreux groupements fonctionnels oxygénés. Puis, les profils de décomposition thermique obtenus par TPD-MS ont

permis de déterminer la quantité de fonctions oxime et amidoxime présentes en surface (0,5 et 2,3 mmol/g), qui sont du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature pour le greffage de ces mêmes molécules par réduction spontanée de sel de diazonium généré in situ (entre 0,8 et 2,1 mmol/g)²⁻¹¹.

Concernant le second groupement utilisé pour fonctionnaliser la surface des matériaux carbonés poreux, la guanidine, nous avons choisi des procédés plus conventionnels : le premier a été l'immobilisation de la guanidine par le greffage covalent, tandis que dans le deuxième il s'agissait de son immobilisation par imprégnation *via* des interactions faibles grâce aux multiples liaisons hydrogène et ioniques qu'établit la guanidine avec les groupements oxygénés en surface. Comme pour l'étude précédente, la désorption de molécules azotées durant les analyses TPD-MS a été utilisée comme sonde des modifications de surface, technique qui nous a permis de déterminer la quantité de guanidine immobilisée par imprégnation en fonction du type d'oxydation préalable du carbone. Des valeurs allant jusqu'à 0,5 mmol/g ont été observées dans le cas de l'échantillon oxydé avec du persulfate d'ammonium dans de l'acide sulfurique. Cependant, cette technique, utilisée seule, a montré ses limites dans les cas du greffage covalent de la guanidine sur les groupements carboxyliques de la surface des carbones en raison de nombreuses espèces en surface.

A ce stade, nous ne sommes pas en mesure d'apporter des informations concernant les mécanismes mis en jeu pour les deux systèmes étudiés et de nombreuses questions restent ouvertes, comme par exemple : s'agit-il d'un greffage avec départ de la fonction $-NH_2$ pour les dérivés d'aniline et/ou d'un autre mécanisme tel que Lipińska *et coll.* ont pu le décrire ? Concernant l'imprégnation de guanidine, quelle est la nature des groupements oxygénés à la surface du carbone mésoporeux qui interagissent avec cette molécule ?

Il est important de mentionner ici, lors des analyses thermiques, la présence de micro- et mésoporosité complique l'interprétation des données. En effet, à la différence des matériaux carbonés modèles de type graphène ou nanotube de carbone où le greffage s'effectue sur la surface externe du support ; dans notre cas, la présence de ces porosités conduit à un confinement des molécules insérées ce qui complique l'interprétation des données. En plus de ce confinement, certains chemins de diffusion augmentent et la concentration des molécules immobilisées peut être très importante au sein de la porosité, ainsi que celle des produits de décomposition thermique. Il s'en suit un décalage entre les températures apparentes de décomposition par rapport à celles des systèmes « ouverts » ainsi que la possibilité de nombreuses réactions secondaires activées par les températures élevées utilisées durant l'analyse. Il devient alors difficile de discriminer la quantité des molécules physisorbées de

celle des molécules chimisorbées et donc de faire la part entre les molécules imprégnées ou greffées.

Il aurait été judicieux d'approfondir ces études en faisant varier plusieurs paramètres tels que le taux de groupements oxygénés à la surface des carbones poreux, les conditions expérimentales utilisées (concentrations des réactifs, solvant, temps réactionnel) ou encore la nature des molécules utilisées. Ceci nous aurait permis de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu et de mieux caractériser, du point de vue quantitatif, les groupements de surface par le couplage de l'ATG et de la TPD-MS. De plus, la complexité des surfaces carbonées du point de vue de leur chimie de surface, associée aux limites des analyses thermiques de ces techniques, implique généralement l'utilisation de techniques analytiques complémentaires pour en déterminer les propriétés chimiques de ces surfaces et avoir une image plus précise des mécanismes mis en œuvre de la fonctionnalisation¹². Des analyses élémentaires par XPS auraient été très utiles à ce stade de l'étude afin de confirmer que l'ensemble des espèces adsorbées sur un carbone sont effectivement désorbées sous forme gazeuse et n'ont pas réagi avec la surface carbonée lors du traitement thermique ; cette information, complémentaire à celles obtenues par TPD-MS, nous aurait permis de ne pas sous-estimer les quantités fonctionnalisées. Enfin, d'autres types d'analyse spectroscopique auraient pu fournir aussi des informations complémentaires sur la nature des fonctions chimiques en surface, comme par exemple : i) la spectroscopie infrarouge, même si très souvent cette méthode est peu sensible aux systèmes à base de carbones poreux du fait de leur forte absorption dans l'infra-rouge, ii) la spectroscopie de masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS), technique peu utilisée mais qui permettrait d'obtenir ici des cartographies chimiques avec une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres de la surface de nos échantillons. Il est à noter qu'une étude plus approfondie des analyses XPS réalisées pourrait aussi apporter quelques informations manquantes à ce stade de l'analyse.

Un autre point important à mentionner est que, dans les deux types d'étude réalisés, les fonctionnalisations ont entraîné une réduction plus ou moins drastique des propriétés texturales (diminutions des surfaces et des volumes poreux). A ce sujet, nous avons observé que la fonctionnalisation par immobilisation est la méthode la plus « douce » qui limite cette diminution de la texture poreuse. Des systèmes à porosité hiérarchisée pourraient aussi être utilisés pour limiter l'obstruction de la porosité observée et donc augmenter les teneurs des molécules greffées en surface. Précisons que le choix de la taille de la porosité développée, par exemple micro- et mésopores ou bien encore petits et grands mésopores, dépend essentiellement du type de molécule insérée en surface et de l'application visée.

Dans la dernière partie de l'étude, afin de mettre en évidence l'apport de ces fonctionnalisations, nous avons testé les effets de la présence de la guanidine imprégnée dans nos carbones mésoporeux pour l'adsorption du CO₂ et la synthèse de nanocomposites Ag/C et AgCu/C.

Dans un premier temps, nous avons montré que l'utilisation de la guanidine immobilisée sur un carbone mésoporeux oxydé a un fort potentiel d'application pour l'adsorption du CO₂. En effet, malgré la diminution des propriétés texturales après fonctionnalisation, le carbone MC₀-Air-Gnd présente une capacité d'adsorption de 2,1 mmol/g à 1 bar et 20°C, qui est du même ordre de grandeur que celle du carbone brut. Cependant, les valeurs de la chaleur isostérique d'adsorption ont révélé des interactions fortes entre le CO₂ et la guanidine en surface. Ces expériences d'adsorption devraient être donc complétées, tant au niveau des caractéristiques des matériaux utilisés que des conditions expérimentales des tests d'adsorption, dans le but de comprendre le lien entre la porosité et les propriétés finales des matériaux, ainsi que la stabilité thermique des entités guanidine-CO₂ formées dans le cadre d'une régénération du matériau.

Pour finir, la dernière partie du travail reflète le potentiel de ce type de fonctionnalisation pour la synthèse de nanoparticules supportées sur des matériaux carbonés poreux. Il est connu que la guanidine permet de contrôler la taille, la dispersion et le taux de nanoparticules métalliques formées sur un carbone fonctionnalisé et que cette molécule présente une forte affinité pour les ions d'argent. Partant de ces constats, nous avons mis en évidence ses effets bénéfiques lorsqu'elle est immobilisée sur un carbone mésoporeux oxydé pour la synthèse de NPs d'argent par réduction *in situ*. Le choix s'est porté sur ce type de réduction pour mettre en avant l'apport des fonctionnalisations de surface pour la synthèse des nanocomposites à base de nanoparticules ou clusters atomiques en condition douce. Des nanoparticules d'Ag ont été obtenues avec une taille inférieure à 2 nm, relativement monodisperses, ce qui permet d'obtenir un composite Ag/C relativement prometteur. D'autre part, nous avons mis en évidence l'effet de la guanidine sur l'augmentation du taux de Cu réduit lors de la synthèse de NPs bimétalliques d'AgCu. Par la suite, l'évolution thermique de ces particules lors d'un traitement thermique, en termes de diffusion et de coalescence, a été étudiée par MET *in situ*; différents mécanismes ont été mis en évidence selon la nature des groupes fonctionnels présents, avec les clusters présents sur la surface jouant le rôle de réservoir pour la croissance des nanoparticules. Des tests catalytiques ont aussi été réalisés autour de l'utilisation potentielle de ces nanocomposites comme catalyseurs pour la réaction d'époxydation

sélective du styrène, tests qui ont permis d'obtenir des résultats très prometteurs. Ces travaux mériteraient d'être complétés sur différents points, comme par exemple une caractérisation plus précise et plus complète des mécanismes de réduction *in situ* en utilisant des techniques complémentaires telles que l'IR, l'XPS, la température programmée sous H₂ ou la fluorescence des rayons X, ainsi qu'une étude de l'influence des caractéristiques texturales des matériaux carbonés, à déterminer par manométrie d'azote à 77K, sur les propriétés finales des composites obtenus.

Références

1. Lipińska, M. E. *et al.*, *Carbon N. Y.* **50**, 3280–3294 (2012).
2. Carboni, M., Abney, C. W., Taylor-Pashow, K. M. L., Vivero-Escoto, J. L. & Lin, W., *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 15187–15197 (2013).
3. Mahurin, S. M., Górka, J., Nelson, K. M., Mayes, R. T. & Dai, S., *Carbon N. Y.* **67**, 457–464 (2014).
4. Górka, J., Mayes, R. T., Baggetto, L., Veith, G. M. & Dai, S., *J. Mater. Chem. A* **1**, 3016–3026 (2013).
5. Tian, G. *et al.*, *J. Hazard. Mater.* **190**, 442–450 (2011).
6. Zheng, Z. *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **312**, 187–198 (2017).
7. Lu, X. *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 11936–11947 (2017).
8. Geng, J. *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12**, 7354–7363 (2012).
9. Zhang, Z. *et al.*, *RSC Adv.* **6**, 102462–102471 (2016).
10. Zhao, Y., Li, J., Zhang, S., Chen, H. & Shao, D., *RSC Adv.* **3**, 18952–18959 (2013).
11. Zhang, Z. *et al.*, *Chem. Eng. J.* **341**, 208–217 (2018).
12. Bandosz, T. J. & Ania, C. O., *Interface Sci. Technol.* **7**, 159–229 (2006).

Assia Nouar

Greffage de molécules azotées sur des structures carbonées à porosité hiérarchisée

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude de la chimie de surface de carbones poreux fonctionnalisés avec des oximes, des amidoximes et de la guanidine. Nous avons cherché à comprendre et quantifier les mécanismes de fonctionnalisation par analyse thermique et plus particulièrement par thermo-désorption programmée en température couplée à la spectroscopie de masse (TPD-MS). Nous avons également évalué l'intérêt de fonctionnaliser des carbones mésoporeux par la guanidine pour deux applications : i) le piégeage du CO₂ et, ii) la capacité à synthétiser et à stabiliser de nanoparticules métalliques. Pour la première application, des tests d'adsorption du CO₂ à 0°C et 20°C à 1 bar ont été réalisés sur des carbones mésoporeux oxydés sous air en présence ou non de guanidine. Le caractère des interactions (physisorption versus chimisorption) a été sondé par des calculs de chaleur isostérique d'adsorption. Pour la seconde application, ces mêmes carbones ont été utilisés pour synthétiser des nanoparticules d'argent. Dans certains cas, des nanoparticules de taille inférieure à 2 nm, relativement monodisperses en taille, ont été obtenues. Des particules bimétalliques d'AgCu ont également été préparées au sein de ces matrices carbonées mésoporeuses imprégnées par la guanidine. On a pu mettre ici en évidence un rôle bénéfique de la guanidine sur le taux de cuivre réduit. Des suivis thermiques par microscopie électronique *in situ* ont également été réalisés afin d'évaluer la stabilité thermique de ces nanoparticules et de mieux appréhender l'intérêt de la fonctionnalisation sur les phénomènes de frittage de ces nanoparticules. Finalement, des tests catalytiques pour l'époxydation sélective du styrène ont aussi été effectués sur le matériau Ag/C. Les résultats préliminaires sont très prometteurs pour un procédé de préparation de catalyseurs très simple à mettre en œuvre.

Mots clés : carbones poreux, fonctionnalisation de surface, oximes, guanidine,

caractérisation, analyse thermique, TPD-MS, adsorption de CO₂, nanoparticules d'argent, nanoparticules bimétalliques, microscopie électronique en transmission, microscopie électronique *in situ*, frittage, catalyse, époxydation du styrène.

Abstract

In this work, we studied the surface chemistry of porous carbons functionalized with oximes, amidoximes and guanidine. We focused on the understanding and quantification of the functionalization process by using thermal analysis methods and more particularly Temperature Programmed Desorption/Mass Spectrometry (TPD-MS). Subsequently, we evaluated the interest of guanidine functionalization of mesoporous carbons for two applications: 1) the capture of CO₂ and 2) the ability to synthesize and stabilize metal nanoparticles. For the first application, CO₂ adsorption experiments were carried out on mesoporous carbons oxidized under air in the presence or in the absence of guanidine at 0° C. and 20° C. at 1 bar. The type of interactions (physisorption versus chemisorption) was evaluated by isosteric heat of adsorption calculations. For the second applications, we used oxidized mesoporous carbons with guanidine to synthesize monodisperse silver nanoparticles having less than 2 nm diameter. . Bimetallic AgCu particles were also obtained on this mesoporous carbon matrix impregnated with guanidine. A beneficial role of guanidine on the reduced copper content has been shown here. *In situ* TEM has also been carried out in order to evaluate the thermal stability of these nanoparticles and to understand the interest of the functionalization with respect to the sintering of the as-obtained nanoparticles. Finally, catalytic tests for the selective epoxidation of styrene were also performed on these materials. The preliminary results are very promising given the catalyst preparation process which is very easy to implement.

Keywords: porous carbons, surface functionalization, oxime, amidoxime, guanidine, characterization, thermal analysis, TPD-MS, CO₂ adsorption, silver nanoparticles, bimetallic nanoparticles, sintering, transmission electron microscopy, *in situ* electron microscopy, heterogeneous catalysis, epoxidation of styrene.