



HAL
open science

Nanocristaux semiconducteurs de phosphore d'indium supportés sur silices mésostructurées et graphènes fonctionnalisés : architectures éco-compatibles pour la photocatalyse.

Kaltoum Bakkouche

► To cite this version:

Kaltoum Bakkouche. Nanocristaux semiconducteurs de phosphore d'indium supportés sur silices mésostructurées et graphènes fonctionnalisés : architectures éco-compatibles pour la photocatalyse.. Chimie. INSA de Toulouse; Université Euromed de Fès, 2023. Français. NNT : 2023ISAT0071 . tel-04758849

HAL Id: tel-04758849

<https://theses.hal.science/tel-04758849v1>

Submitted on 29 Oct 2024

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de
Toulouse

Cotutelle internationale: Université Euromed de Fès

Présentée et soutenue par
Kaltoum BAKKOUCHE

**Nanocristaux semi-conducteurs de phosphore d'indium
supportés sur silices mésostructurées et graphènes
fonctionnalisés : architectures éco-compatibles pour la
photocatalyse.**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Moléculaire**

Unité de recherche :

LPCNO-IRSAMC - Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets

Thèse dirigée par

Fabien DELPECH et Abdelkrim ELKADIB

Jury

M. Peter REISS, Rapporteur
M. Mohamed LAHCINI, Rapporteur
M. Khalid DRAOUI, Rapporteur
Mme Céline NAYRAL, Examinatrice
M. Fabien DELPECH, Directeur de thèse
M. Abdelkrim EL KADIB, Co-directeur de thèse

Remerciements

Nombreuses sont les personnes qui ont été à mes côtés durant ce parcours doctoral et à qui je voudrais exprimer ma reconnaissance à travers ces lignes. Premièrement, je voudrais remercier grandement mes encadrants pour leurs efforts, leur disponibilité, leur attention et leurs conseils avisés ont été prépondérants pour la bonne réussite de ce travail.

Je suis extrêmement reconnaissante aux Professeurs Abdelkrim El Kadib et Nadia Katir pour leur suivi et encouragement continus. Pr. El Kadib, j'aimerais bien vous dire que j'ai tellement apprécié votre persévérance, vos efforts inlassables, votre probité sans faille et votre enthousiasme, vous êtes une source de motivation pour moi. Merci pour l'accompagnement durant toutes ces années, merci d'avoir corrigé ce manuscrit plusieurs fois en un temps record. Pr. Nadia, merci pour votre aide durant toutes les étapes de préparation de cette thèse, c'était un plaisir de travailler avec vous.

Je voudrais remercier Professeur Fabien Delpéch et Madame Céline Nayral pour leur encadrement attentif, empreint de patience et de professionnalisme. Ils m'ont offert un cadre de travail très enrichissant. J'ai énormément bénéficié de leur soutien et de leurs connaissances. Quand j'ai rejoint votre équipe, j'étais très timide et je ne pouvais pas communiquer à l'oral, merci pour la confiance en soi que vous m'avez fait gagner, merci pour le temps que vous avez consacré à me donner des conseils professionnels ou personnels. Je vous remercie infiniment aussi d'avoir pris le temps de lire une et plusieurs fois ce manuscrit, merci pour les corrections méticuleuses. Je suis tellement fière d'être votre étudiante et je le serai toute ma vie, merci.

J'adresse mes sincères remerciements à Aicha Anouar pour son aide surtout sur l'étude de l'oxyde de graphène. Je ne saurai jamais te remercier assez pour ton aide à chaque fois que j'avais un souci personnel ou professionnel. J'aimerais bien te dire à quel point j'ai apprécié ton sérieux et ton esprit scientifique. Tu es une merveille !

Mes remerciements s'associent de la même manière à Delphine Lagarde pour les mesures de photoluminescence résolue dans le temps qu'elle a faites pour moi, ses explications une et plusieurs fois des résultats que je ne comprenais pas. Merci Delphine pour ton efficacité, ton sourire et ta gentillesse.

Je ne saurais oublier de remercier chaleureusement Angélique Gillet et Adeline Pham pour leur accompagnement au laboratoire. Je suis aussi redevable à Simon Cayez pour la formation sur l'utilisation des microscopes électroniques à transmission et à balayage.

J'adresse mes sincères remerciements à mes amis à l'UEMF avec qui j'ai vécu des moments inoubliables. Un grand merci à Abdellah Bousouf, merci pour tous les moments que l'on a passés ensemble et les longues discussions que l'on a eues. Je ne te remercierai jamais assez pour ton soutien surtout durant les derniers jours de rédaction de ce manuscrit. A ma très chère amie Salwa El Baakili, merci pour ton amitié et tous les moments que l'on a vécus ensemble et les fous-rires que l'on a eus. Un grand merci à Mohammed Amine Benzaouia, un ami proche qui m'a rendu plein de services. Merci d'avoir été très serviable, positif et compréhensible, merci pour les bons moments que l'on a partagés. A mon amie Malak El Kaddouri, je n'ai pas les mots pour t'exprimer ma profonde gratitude pour ton amitié inconditionnelle. Merci Fatima Zahrae Zirar pour ton amitié dont je suis très fière. Mes remerciements s'adressent également à Marouane Bouremah, Hajar Tallouzt, Wahid Benkhadda, Mohamed Boundor et Dahi Akmach pour tous les moments passés ensemble à Fès et toutes les discussions partagées. Je vous remercie tous et je vous souhaite un futur brillant.

Un grand merci à toute l'équipe NCO du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets et en particulier à ma meilleure amie May-Line Grapotte avec qui j'ai passés de très bons moments, merci pour ton amitié, pour les pauses café de deux heures que l'on prenait, pour les discussions spontanées, tu es la personne avec qui je peux parler de tout sans filtre. A Fabio Ferrari, Ezgi Yildirim, Brandon Azeredo, Sébastien Lledos, Liyan Ouyang, qui ont contribué fortement à la très bonne ambiance qui règne au sein du LPCNO. Je tiens à les remercier chaleureusement pour leur amitié, leur aide et leur soutien. Je n'aurais pas pu espérer meilleur environnement de travail pendant ces trois ans.

Mes sincères remerciements vont à mes sœurs Fatima Zahrae, Laila et Souad, je ne peux exprimer à travers ces lignes tous mes sentiments d'amour et de tendresse envers vous. Puisse l'amour et la fraternité nous unissent à jamais. Je vous souhaite plein de succès, de réussite et de bonheur. A ma tante Hafida et à son mari Mohammed Ejrhom, mon deuxième père, tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon bien-être. A mon père et ma grand-mère, qu'il me soit permis aujourd'hui de vous assurer mon profond amour et ma grande reconnaissance. Je vous aime tous plus que vous imaginez.

Et voici un chapitre de ma vie se termine ici, il est temps pour la prochaine étape.

”الحياة مراحل“ بوصوف عبد الله

Liste des abréviations et symboles

Abs : Absorption	ODE : Octadéc-1-ène
ATG : Analyse thermogravimétrique	OLA : Oléylamine
BC : Bande de conduction	PGO : Oxyde de graphène phosphorylé
BET : Brunauer-Emmet-Teller	PL : Photoluminescence
BSTFA: N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide	PMOs : Periodic mesoporous organosilicas
BTEB : 1,4-bis(triéthoxysilyl)benzène	PTMS : Tris(triméthylsilyl)phosphine
BV : Bande de valence	QDs : Quantum dots
CdS : Sulfure de cadmium	QY : Rendement quantique
CdSe : Séléniure de cadmium	Rdt : Rendement
CdTe : Tellurure de cadmium	RMN : Résonance magnétique nucléaire
CP : Polarisation croisée	SBA-15 : Santa Barbara Amorphous
DDT : Dodécane-thiol	TEM : Microscopie électronique à transmission
DRX : Diffraction des rayons X	TEOS : Tetraéthoxysilane
EDX : Spectroscopie de rayons X à énergie dispersive	TMSiCl : Chlorure de triméthylsilane
FWHM : Full Width at Half-Maximum	TMSiM : 1-(triméthylsilyl)imidazole
GO : Oxyde de graphène	TMSiOTf : Triflate de triméthylsilyle
HCl : Acide chlorhydrique	TOP : Trioctylphosphine
HMDS : Hexaméthyl-disilazane	TOPO : Oxyde de trioctylphosphine
InP : Phosphure d'indium	TR-PL : Photoluminescence résolue en temps
IR : Infra-rouge	UV : Ultra-Violet
LED : Light Emitting Diode	XPS : Spectroscopie photoélectronique par rayons -X
MAA : Acide mercaptoacétique	ZnS : Sulfure de zinc
MAS: Magic Angle Spinning	ZnSe : Séléniure de zinc
MBA : Acide mercaptobenzoïque	
MEB : Microscopie électronique à Balayage	
MPA : Acide mercaptopropanoïque	
MSC : Clusters de taille magique	
MUA : Acide 11-mercaptoundécanoïque	
NCs : Nanocristaux	
NPs : Nanoparticules	

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1. Etude bibliographique.....	3
Chapitre 2 : Synthèse des nanocristaux semi-conducteurs, caractérisations, échange de ligand et photocatalyse en phase homogène.....	53
Chapitre 3 : InP/ZnS QDs supportés sur des silices mésoporeuses de type SBA-15 : préparation, caractérisation, et utilisation en photocatalyse hétérogène.....	91
Chapitre 4 : QDs d'InP/ZnS supportés sur l'oxyde de graphène modifié.....	150
Conclusion générale.....	197
Partie expérimentale.....	201

INTRODUCTION GENERALE

Ce projet de thèse fait l'objet d'une collaboration dans le cadre d'une convention de cotutelle entre l'université Euromed de Fès et l'INSA de Toulouse. Il consiste à développer des matériaux photocatalytiques dérivés de nanocristaux semi-conducteurs (ou quantum dots – QDs) à base d'éléments non toxiques (phosphore d'indium enrobés par une couche de sulfure de zinc) supportés sur des silices mésoporeuses de type SBA-15 et de l'oxyde de graphène. Le principal objectif de ce travail est d'étudier les performances photocatalytiques des QDs de phosphore d'indium à l'état homogène et hétérogène.

Le premier chapitre sera divisé en deux parties. Une étude bibliographique sur les nanocristaux semi-conducteurs sera tout d'abord présentée en détaillant leurs propriétés optoélectroniques attrayantes, les principales avancées concernant leur synthèse et enfin leur potentialité en photocatalyse. En effet, des études récentes ont décrit l'utilisation des QDs à base de chalcogénures de cadmium en tant que photocatalyseur dans divers types de réactions pertinentes pour la conversion d'énergie et la synthèse organique. Toutefois, dans le cas des QDs à base de phosphore d'indium, une seule étude a été rapportée dans la littérature. La seconde partie de ce chapitre sera dédiée aux supports des QDs : la silice mésoporeuse et l'oxyde de graphène. Dans une première partie, nous focaliserons sur les matériaux poreux notamment la silice mésoporeuse de type SBA-15, leur historique, leur synthèse ainsi que les méthodes de fonctionnalisation. La fonctionnalisation de la silice mésoporeuse permet de moduler la porosité et les propriétés de surface notamment la polarité. La silice mésoporeuse a été largement utilisée dans la littérature en catalyse hétérogène pour supporter les nanoparticules grâce à sa structure ordonnée, sa surface spécifique élevée et sa taille des pores adéquate pour y confiner des nanoparticules. A la fin de ce chapitre, une synthèse bibliographique sur des matériaux dérivés du graphène (dont l'oxyde de graphène) sera également présentée. Grâce à leurs propriétés électroniques, ils ont suscité un intérêt substantiel avec des applications dans différents domaines allant du renforcement de matrices polymères à l'élaboration de matériaux pour la catalyse. Dans ce dernier domaine, leur utilisation aussi bien comme supports catalytiques ou comme catalyseurs fait toujours l'objet de nombreuses études.

Dans le deuxième chapitre, nous discuterons la synthèse des QDs de phosphore d'indium enrobés par une couche de sulfure de zinc selon une méthode décrite dans la littérature. Cette méthode est facile à mettre en œuvre, reproductible, implique l'utilisation d'un précurseur de phosphore peu coûteux et facile d'utilisation : la tris(diéthylamino)phosphine. Le transfert des

QDs en phase aqueuse par échange de ligand (oléylamine initialement présent à la surface des QDs) afin d'assurer leur dispersion dans l'eau sans altération de leurs propriétés optiques sera ensuite exploré. Enfin, l'utilisation des QDs pour photocatalyser une réaction de réduction des ions ferriques en ions ferreux sera examinée.

Dans le troisième chapitre, nous discuterons la synthèse de différents matériaux de silice de polarités différentes. L'ajustement de la polarité de ces matériaux sera explorée en jouant sur les précurseurs de silice utilisés pour leurs synthèses. Ces matériaux serviront de supports des QDs dans le but de les utiliser comme photocatalyseurs hétérogènes. Nous discuterons par la suite la fonctionnalisation de ces matériaux par différentes fonctions chimiques (thiol, acide carboxylique et amine) dans le but de favoriser leur interaction avec les QDs. Des résultats préliminaires en catalyse hétérogène seront présentés à la fin de ce chapitre.

Enfin pour le dernier chapitre, nous présenterons dans un premier temps la préparation de l'oxyde de graphène par oxydation chimique du graphite, suivi de sa fonctionnalisation. Deux types de fonctionnalisation seront discutées : la phosphorylation et la silylation. L'utilisation des différents matériaux dérivés de graphène pour immobiliser les QDs sera discutée ainsi que son utilisation en catalyse hétérogène.

La conclusion générale donnera à la fin de ce manuscrit un résumé des points les plus importants soulevés par ce travail, ainsi que quelques perspectives pour de futurs travaux.

Chapitre 1. Etude bibliographique

A. NANOCRISTAUX SEMI-CONDUCTEURS	5
I- Généralités sur les semi-conducteurs.....	5
I.1 - Généralités sur les nanocristaux semi-conducteurs (ou quantum dots).....	5
I.1.1- Définition.....	5
I.1.2- Propriétés électroniques.....	6
I.1.3- Propriétés optiques	7
I.1.3.1- Absorbance	7
I.1.3.2- Photoluminescence	7
II- Synthèse des nanocristaux semi-conducteurs InP.....	10
II.1- Généralités & Historique	10
II.2- Mécanisme de formation des nanocristaux.....	11
II.3- Evolution de la synthèse des nanocristaux d’InP.....	12
II.4- Passivation des nanocristaux d’InP.....	15
III- Utilisation des QDs en photocatalyse	16
III.1- Principes de la photocatalyse avec les QDs.....	17
III.1.1- Génération des porteurs de charge.....	17
III.1.2- Paramètres influençant les propriétés photocatalytiques des QDs.....	17
III.2- Exemples d’utilisation des QDs en photocatalyse redox.....	19
III.2.1- Oxydation des alcools	19
III.2.2- Oxydation des amines et des thiols.....	21
III.2.3- Activation de la liaison C-H	22
III.2.4- Dépolymérisation de la biomasse	23
III.2.4.1- dépolymérisation de la biomasse lignocellulosique.....	23
III.2.4.2- Conversion des modèles de lignine	24
III.3- QDs d’InP en photocatalyse	25
B- SUPPORTS DE CATALYSE.....	27
I- SILICES MESOPOREUSE DE TYPE SBA-15.....	27
I.1- matériaux poreux.....	27
I.2- Procédé sol-gel	28
I.3- Silices mésoporeuses.....	28
I.3.1- Histoire des matériaux mésoporeux	28
I.3.2- fonctionnalisation de la silice mésoporeuse	31

I.3.2.1- fonctionnalisation par post-greffage	32
I.3.2.2- fonctionnalisation par co-condensation	32
I.3.2.3- Matériaux mésoporeux périodiques organo-silylés « PMOs »	34
II- OXYDE DE GRAPHENE.....	35
II.1- Propriétés du graphène.....	35
II.2- Méthodes d'obtention du graphène.....	37
II.2.1- Méthodes « bottom-up »	38
II.2.2- Méthodes « top-down ».....	38
II.2.2.1- Microclivage mécanique.....	38
II.2.2.2- Exfoliation chimique du graphite	38
II.2- Oxyde de graphène.....	39
II.3- Fonctionnalisation du graphène ou oxyde de graphène	40
II.3.1- Phosphorylation de l'oxyde de graphène	43
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	45

A. NANOCRISTAUX SEMI-CONDUCTEURS

I- Généralités sur les semi-conducteurs

Le comportement des matériaux massifs (conducteurs, semi-conducteurs et isolants) est défini par la largeur de leur bande interdite (ou « gap ») qui correspond à l'écart énergétique entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) du matériau. La BV est la bande permise la plus basse en énergie, complètement remplie d'électrons et la BC est la bande permise la plus haute en énergie, vide ou partiellement remplie d'électrons.

Un semi-conducteur se caractérise par une énergie de gap située entre 0,5 et 5 eV (figure 1).¹ Dans le cas d'un matériau conducteur, les bandes de valence et de conduction ne sont pas séparées énergétiquement alors qu'un matériau isolant possède une bande interdite considérée en général comme étant supérieure à 5 eV.

Dans le cas du semi-conducteur, suite à une excitation, par exemple par des photons d'énergie supérieure ou égale au *gap*, un électron passe de la BV à la BC laissant un trou dans la BV. L'électron et le trou forment ainsi un exciton, c'est-à-dire une paire électron-trou.¹

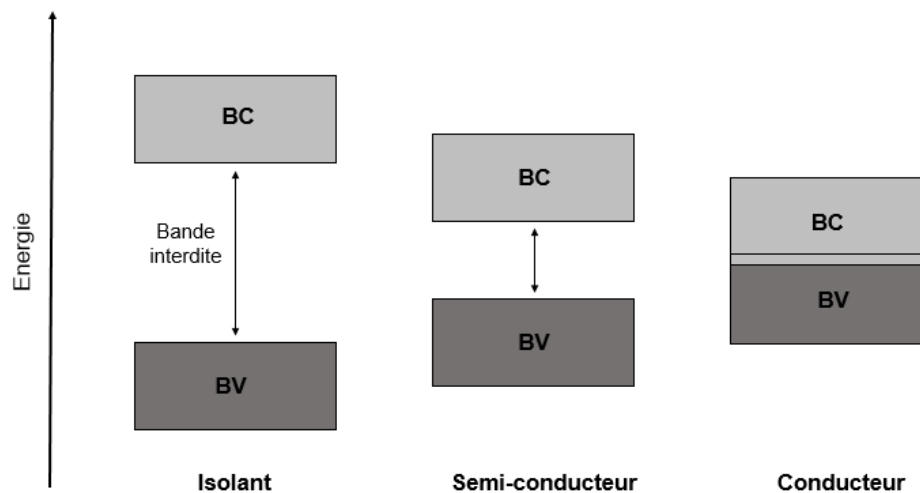


Figure 1. Diagramme d'énergie des conducteurs, semi-conducteurs et isolants

I.1- Généralités sur les nanocristaux semi-conducteurs (ou quantum dots)

I.1.1- Définition

Les quantum dots sont des particules cristallines semi-conductrices de dimension nanométrique. Cela correspond à quelques centaines voire milliers d'atomes. Une grande

fraction des atomes est localisée en surface (grand rapport surface/volume). Cette particularité de taille influence les paramètres de maille des nanocristaux par rapport au matériau massif correspondant, ainsi que leurs propriétés physiques.

I.1.2- Propriétés électroniques

L'une des principales propriétés des nanocristaux semi-conducteurs provient de la corrélation entre la largeur de la bande interdite et la taille des particules, qui conduit donc à des propriétés électroniques variables avec la taille. Ce phénomène est appelé « confinement quantique ».²

Les matériaux semi-conducteurs massifs ont un nombre d'atomes peut être considéré comme quasi-infini, ce qui conduit à une continuité des niveaux d'énergie dans la bande de valence et dans la bande de conduction. La diminution de la taille d'un semi-conducteur à quelques nanomètres résulte dans une discrétisation des niveaux énergétiques du fait de la diminution du nombre d'atomes constituant le nanocristal et donc du nombre des orbitales qui constituent les bandes (figure 2). Cela peut ainsi conduire à une situation spécifique où le rayon de Bohr de l'exciton devient plus grand que les dimensions du cristal. Ce rayon de Bohr correspond à la distance entre les porteurs de charge et détermine l'énergie à franchir pour obtenir l'exciton.¹

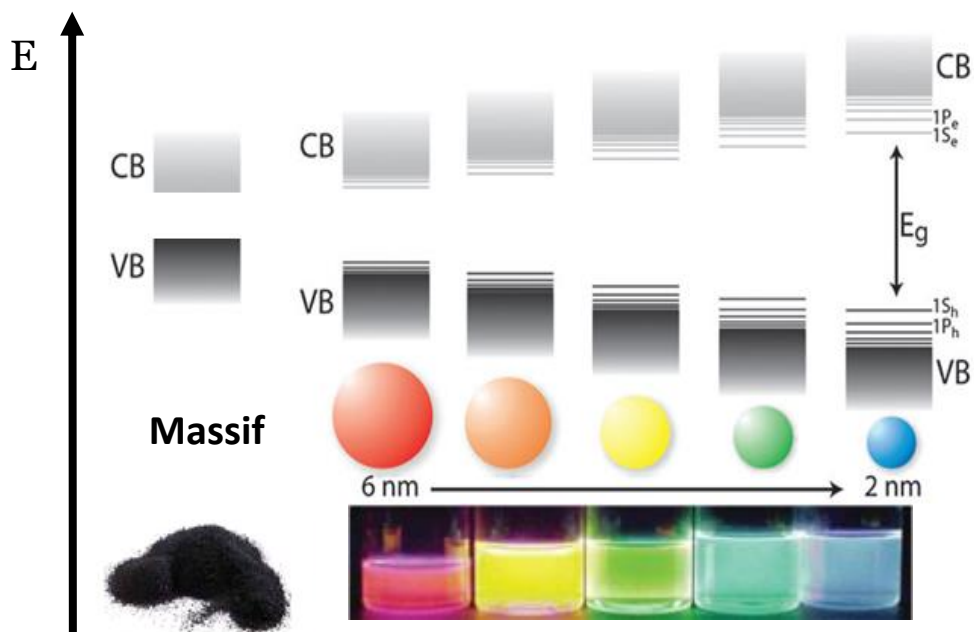


Figure 2. Dépendance de la taille des particules de la bande interdite

La relation entre le diamètre des quantum dots, supposés sphériques, et l'énergie E_g du band gap a été développée par Louis Brus et est donnée par l'équation :³

$$E_g = E_g^{solide} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 r}$$

E_g correspond au gap du solide massif, r au rayon de la nanoparticule, m_e^* et m_h^* aux masses effectives de l'électron et du trou, \hbar à la constante de Planck réduite et ϵ_r et ϵ_0 aux permittivités électriques statiques du matériau et du vide.

Le second terme de l'équation permet de tenir compte du « confinement quantique », alors que le troisième terme est relatif à l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou. Si la taille des nanoparticules tend vers celle du matériau massif, E_g tendra alors vers E_g^{solide} .

Cette équation permet de déterminer la taille des particules à partir de l'énergie de gap. En effet, l'écart énergétique $E_g - E_{g^{solide}}$ est inversement proportionnel au rayon r . Plus le rayon de la particule est grand, plus la différence entre E_g et $E_{g^{solide}}$ est faible.

I.1.3- Propriétés optiques

I.1.3.1- Absorbance

Si l'énergie excitatrice est supérieure ou égale à l'énergie de gap, un photon peut être absorbé et un spectre d'absorption peut alors être enregistré.⁴

Ce spectre présente un maximum d'absorption appelé pic excitonique, la longueur d'onde de ce dernier dépend du gap et donc du diamètre des nanoparticules. La forme et la largeur de ce pic sont influencées par la distribution de taille des nanoparticules. Une forte polydispersité des échantillons étudiés se traduit par la présence d'un épaulement moins bien défini et élargi. Des bandes d'absorption aux énergies plus élevées peuvent également apparaître et correspondent à des états excités de plus haute énergie, leur résolution dépendant également de la polydispersité de l'échantillon.⁴

I.1.3.2- Photoluminescence

Après l'absorption du photon, la formation de l'exciton a lieu. Lors du retour de l'électron à son état fondamental, un photon est émis et de la luminescence est alors générée par un phénomène dit de recombinaison radiative entre l'électron et le trou. Le spectre de photoluminescence associé présente une raie plus ou moins fine et symétrique dont la longueur

d'onde au maximum d'émission est fonction de la taille des nanoparticules. L'efficacité de luminescence des nanocristaux semi-conducteurs est définie par le rendement quantique de photoluminescence (PLQY). Ce dernier correspond au rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés.

Théoriquement, l'énergie émise lors de l'émission est égale à l'énergie de gap E_g . Cette raie de PL est déplacée vers des plus grandes longueurs d'onde par rapport au pic excitonique dans le spectre d'absorption.⁵ Ce décalage appelé décalage de Stokes. Ensuite, l'électron subit une relaxation non radiative (jusqu'au plus bas niveau de la BC), avant de retomber à l'état fondamental dans la BV qui permet l'émission de fluorescence. La relaxation dans la BC fait alors que l'énergie de l'émission de fluorescence est moins importante que celle de l'absorbance du premier exciton (figure 3).

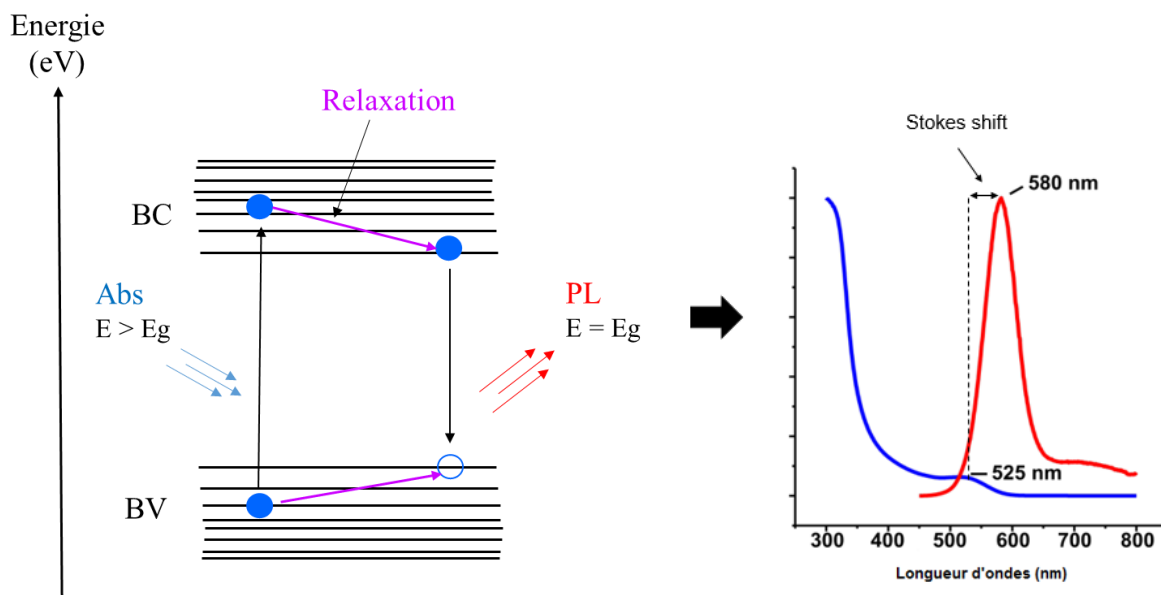


Figure 3. Processus d'absorption et d'émission des nanocristaux semi-conducteurs

La finesse de la raie du spectre d'émission est caractérisée par la largeur à mi-hauteur, abrégée FWHM, pour « full width at half maximum ». Cette valeur donne une indication sur la polydispersité de taille des nanoparticules.⁶

D'autres signaux larges peuvent apparaître sur le spectre de photoluminescence à des longueurs d'ondes plus élevées et qui sont dus aux défauts de surface (défauts d'empilement, présence des atomes sous-coordinés à la surface, défauts de cristallinité...). Ces défauts induisent l'apparition de nouveaux niveaux d'énergie intermédiaires. Si ces niveaux sont

compris entre la BV et la BC, ils vont piéger les porteurs de charge, donnant lieu à des recombinaisons radiatives et non radiatives (figure 4).^{7,8} De ce fait, les défauts de surface entraînent une diminution des performances optiques des quantum dots et altèrent notamment le rendement quantique de photoluminescence.

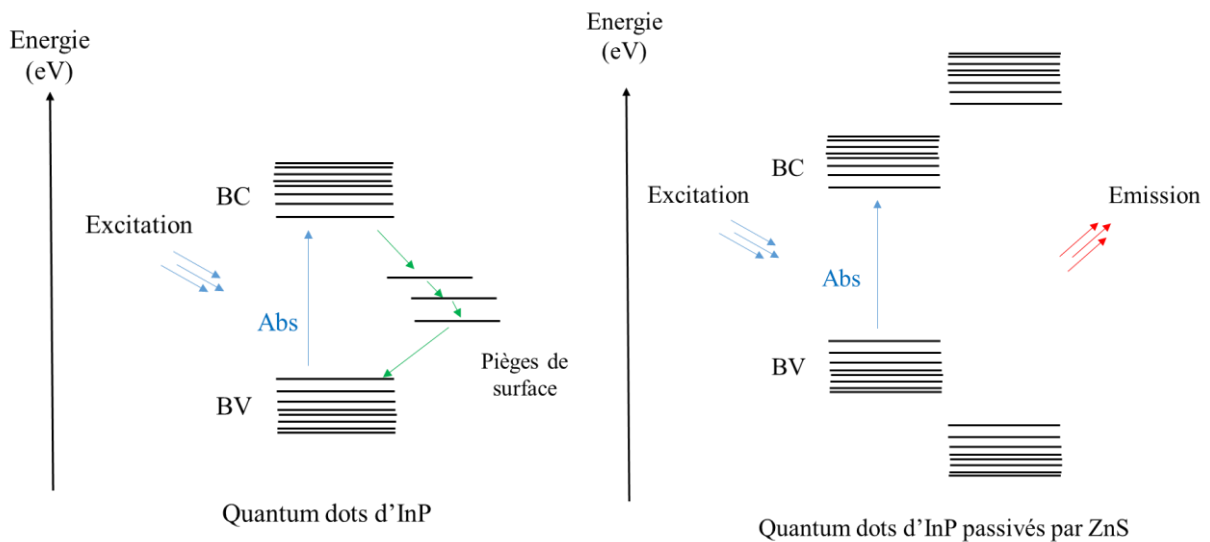


Figure 4. Effet des défauts de surface sur la photoluminescence et sur la structure électronique des NCs

L'enrobage des nanocristaux semi-conducteurs par un autre matériau semi-conducteur à bande interdite plus large (et dont les BV et BC sont respectivement situées à plus basse et à haute énergie) permet de passiver ces défauts de surface et d'améliorer le rendement quantique conduisant à une structure de type cœur/coquille.⁹ L'enrobage permet aussi la protection du cœur cristallin contre l'oxydation et augmente la photostabilité.¹⁰ Pour que le cœur soit parfaitement confiné à l'intérieur, il faut choisir un matériau de coquille à gap favorable (type I), c'est-à-dire possédant une BV plus basse et une BC plus élevée que le cœur cristallin (figure 5).

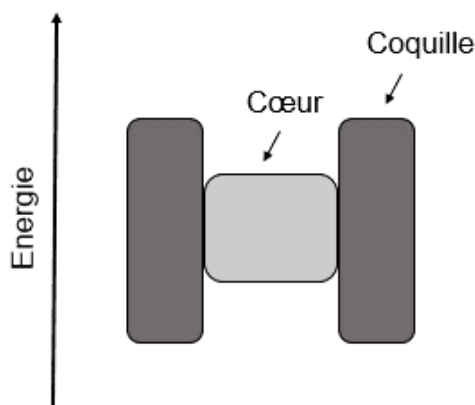


Figure 5. Représentation du système cœur/coquille de type I

Un facteur très important est à prendre en considération lors de la synthèse des nanocristaux de type cœur/coquille. Il s'agit du désaccord de maille (ou contrainte de maille). Si les paramètres de maille des matériaux du cœur et de la coquille sont trop différents, cela engendre des défauts dus à la forte contrainte de la structure de la coquille sur la structure du cœur. Pour éviter ce phénomène, le matériau de coquille doit avoir des paramètres de maille compatibles avec ceux du cœur.¹¹

II- Synthèse des nanocristaux semi-conducteurs InP

II.1- Généralités & Historique

La première description des effets de confinements quantiques relatifs aux nanocristaux a été publiée en 1981 par Ekimov sur des nanocristaux de CuCl encapsulés dans une matrice de verre.² Par la suite, Brus a synthétisé des cristaux de CdS de taille nanométrique en solution et a observé également des effets de taille sur le spectre d'absorption, et la longueur d'onde de fluorescence dépendante de la taille du nanocristal a été montrée.³ Suite à ces découvertes, les nanocristaux colloïdaux de semi-conducteur ont subi un développement très rapide. En 1993, les premières synthèses colloïdales développées par Bawendi ont permis un meilleur contrôle de la dispersion de taille (<5% de diamètre) des nanocristaux luminescents de CdS, CdSe et CdTe.¹² Les nanocristaux de CdSe sont les plus célèbres et les plus étudiés et avec aujourd'hui des rendements quantiques proches de l'unité. Cependant, leur toxicité vis-à-vis de l'Homme et de l'environnement a poussé le développement de matériaux alternatifs.¹³

Le phosphore d'indium (InP) est le concurrent le plus pertinent en raison de la faible toxicité intrinsèque de ses éléments constitutifs et de la large gamme de longueurs d'ondes atteignables, ce qui permet d'obtenir théoriquement des nanocristaux émettant dans tout le spectre du visible

jusqu'au proche IR. En effet, c'est un semi-conducteur de la famille des III-V qui possède une énergie de bande interdite directe à 300K de 1,35 eV et un rayon de Bohr d'environ 10 nm.¹³ Les nanocristaux d'InP sans coquille inorganique présentent en général un rendement quantique inférieur à 1 % principalement dû à des défauts et des pièges de surface.¹⁴ Ces nanocristaux sont de plus très sensibles à l'oxydation en présence d'eau et d'oxygène.¹⁵ Pour augmenter leurs propriétés optiques et leur stabilité, il est commun de faire croître une coquille d'un autre semi-conducteur à bande interdite plus large tel que ZnS. Ainsi, il est possible d'obtenir des objets très luminescents jusqu'à 70-85 % de rendement quantique.¹⁶ En 2019, la synthèse des QDs InP/ZnSe/ZnS avec un rendement quantique de 100% a été réalisée pour la première fois. Ceci a été possible par le traitement de la surface des QDs avec de l'acide fluorhydrique et la croissance de coquilles de ZnSe et ZnS.³⁴

II.2- Mécanisme de formation des nanocristaux

En 1950, LaMer et Dinegar ont proposé un modèle, présenté dans la figure 6, où ils introduisent le concept de « Nucléation-Croissance ». ¹⁷ Ce modèle a été développé pour la synthèse de nanoparticules de soufre à partir d'ions thiosulfates mais peut-être élargi aux autres synthèses de nanocristaux. Ce modèle se décompose en trois étapes notées I, II et III sur la figure ci-dessous.

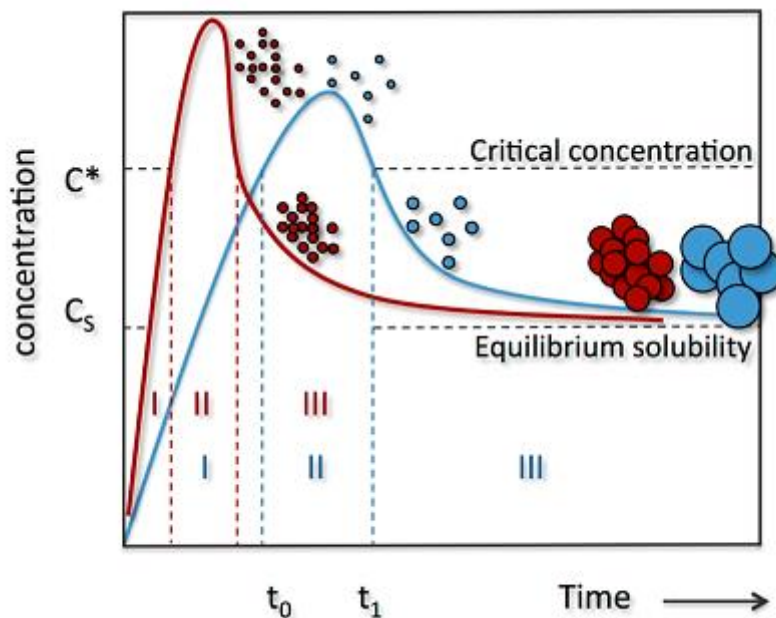


Figure 6. Modèle de LaMer représentant l'évolution de la concentration en monomères en fonction du temps.¹⁷

Lors de la première étape, les précurseurs réagissent pour former des monomères. Quand la concentration de ces monomères atteint le seuil de nucléation, il y a formation spontanée de nucléi (ou clusters), ce qui correspond à l'apparition d'une phase cristalline dans le milieu réactionnel. La formation des nucléi provoque alors la diminution de la concentration des monomères qui passe en dessous du seuil de nucléation. Plus la réactivité des précurseurs est élevée plus la nucléation est rapide (courbe rouge), conduisant à la formation de plus de particules de plus petites tailles qu'avec des précurseurs moins réactifs (courbe bleue). Les nucléi formés croissent pour donner des particules plus grosses et de taille homogène.¹⁷

II.3- Evolution de la synthèse des nanocristaux d'InP

La synthèse de nanocristaux de phosphure d'indium a tout d'abord été décrite sur la base d'une réaction dite de déhalosilylation en 1989 à partir de chlorure d'indium et de tris(triméthylsilyl)phosphine (PTMS).¹⁸ Quelques années plus tard, de nouveaux protocoles sont développés en utilisant des solvants à haut point d'ébullition (trioctylphosphine (TOP) et l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO)),¹⁹ en s'inspirant des travaux sur la synthèse des chalcogénures de cadmium développée au début des années 1990.¹² Dans cette synthèse, TOPO joue le rôle à la fois de solvant et de ligand pour stabiliser les nanocristaux en solution, et donc classé comme un solvant coordinant. En raison de son point d'ébullition élevé, TOPO permet d'effectuer des réactions à des températures élevées (>350°C). Cependant, le temps de la réaction est long (3-7 jours).

L'un des progrès marqués dans la synthèse des nanocristaux d'InP est survenu lorsque les solvants coordinants tels que TOPO ont été remplacés par un solvant non coordinant, à savoir, le 1-octadécène (ODE), en combinaison avec des stabilisants de type acide gras.²⁰ Les principales réalisations de cette approche sont ainsi marquées par la réduction du temps de réaction (de 3-7 jours à quelques heures) et de la distribution de taille des nanocristaux synthétisés (15-20% au lieu de 25-30% dans le cas de synthèse en TOPO). Au cours de cette synthèse et pour la première fois, les carboxylates d'indium ont été utilisés comme précurseurs d'indium au lieu des halogénures d'indium.²¹ Cependant, l'inconvénient majeur de l'utilisation des carboxylates d'indium est la haute température nécessaire pour leur décomposition (~250°C) qui favorise les phénomènes d'oxydation de surface.^{15,35}

Une nouvelle voie de synthèse des nanocristaux de phosphure d'indium a été développée dans notre équipe mettant en jeu un nouveau précurseur d'indium. Il s'agit de tris(NN'-diisopropylacétamidinate) d'indium appelé amidinate d'indium en utilisant toujours PTMS

comme source de phosphore. La faible énergie des liaisons In-N de ce complexe par rapport aux carboxylates d'indium permet la mise en œuvre de la synthèse à plus basse température (150°C),²² ce qui a permis d'éviter les phénomènes d'oxydation de surface.

Malgré les améliorations significatives du point de vue du temps de synthèse par l'utilisation de solvant non-coordinant mais aussi d'un point de vue des dispersions en tailles réduites, certaines études cherchent à explorer d'autres précurseurs de phosphore. En effet, PTMS est cher, fortement pyrophorique au contact de l'air, ce qui en fait un précurseur très réactif, dangereux à utiliser. Des études ont lié la polydispersité des nanocristaux de phosphore d'indium à l'appauvrissement rapide des espèces de phosphore après la nucléation, et ont suggéré que la croissance des nanoparticules se fait par mûrissement d'Ostwald.²³ L'épuisement rapide de PTMS est également à l'origine de la difficulté apparente à synthétiser des nanocristaux d'InP de plus grande taille (>4nm).

Dans le but de pallier ces contraintes, plusieurs travaux ont été réalisés pour remplacer PTMS par un précurseur de même nature mais moins réactif. Un exemple était de remplacer l'un des groupes méthyle de PTMS par un groupe tert-butyle résultant en $P(SiMe_2(t-Bu))_3$ qui est plus stable, ce qui a permis l'accès à des nanocristaux de plus grande taille.²⁴ Une autre idée était de remplacer Si dans par Ge pour réduire la réactivité du précurseur en diminuant la polarité de la liaison P-Si.²⁵ En 2014, l'équipe de Cossairt a essayé d'ajuster la réactivité du phosphore en ajoutant un composé de réactivité plus faible $P(SiPh_3)_3$ au PTMS. Ce dernier a conduit à une nucléation rapide tandis que $P(SiPh_3)_3$ était censé assurer l'approvisionnement en précurseurs moléculaires au stade de croissance (figure 7). Cependant, la réaction conduit à la formation d'un échantillon polydisperse.²⁶

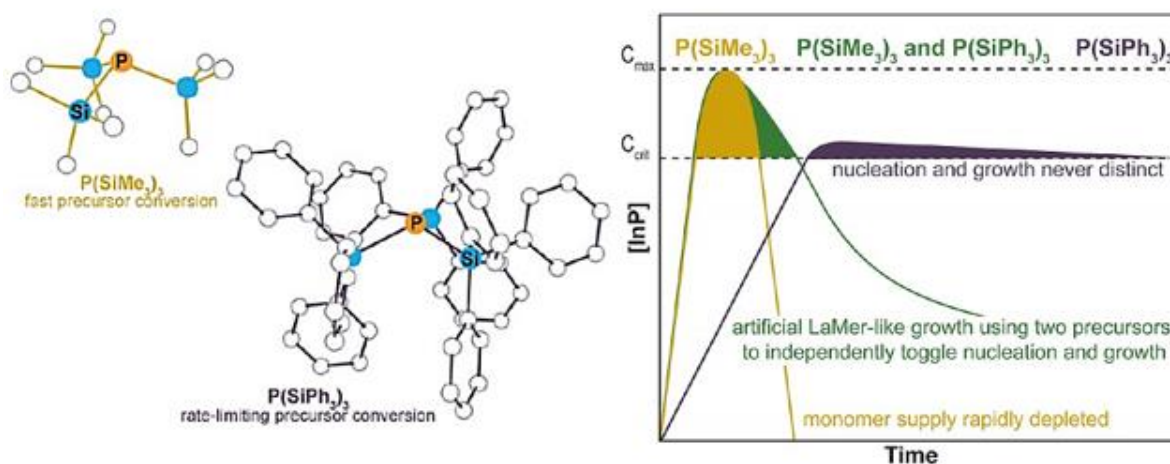


Figure 7. Croissance des NCs InP en utilisant deux précurseurs de phosphore de réactivité différente²⁶

La même équipe a proposé en 2015 la synthèse des nanocristaux d'InP par l'intermédiaire de ce qu'on appelle clusters de taille magique (MSC).²⁷ Les clusters sont des cristaux inorganiques moléculaires ayant une grande stabilité thermodynamique. Ils sont synthétisés à partir des carboxylates d'indium et de PTMS à basse température. Une croissance hétérogène des nanocristaux d'InP a été observée et expliquée par une nucléation secondaire qui est à l'origine de la difficulté de former des nanocristaux monodisperses.

Une seconde famille de précurseurs phosphorés, les tris(dialkylamino)phosphines (où le groupe alkyle est soit l'éthyle, soit le méthyle) s'affirment depuis quelques années, comme une alternative pertinente à PTMS car ils sont moins chers et plus faciles à manipuler. Cela a poussé de nombreux groupes de recherche à tenter de comprendre, contrôler et optimiser la synthèse d'InP à partir de ces composés.²⁸

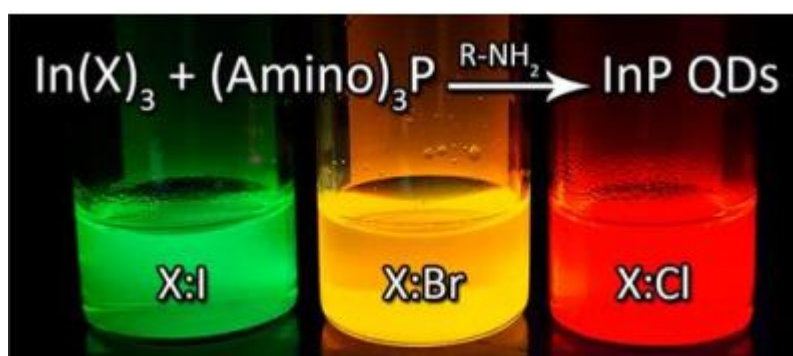


Figure 8. QDs de phosphore d'indium à partir des aminophosphines²⁸

Les aminophosphines ont été utilisés pour la première dans la synthèse de QDs InP en 2004, en faisant réagir $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ avec le trichlorure d'indium dans un mélange de TOP et TOPO.²⁹ En 2013, la réaction a été effectuée dans l'oleylamine comme solvant et ligand conduisant à des nanocristaux InP/ZnS possédant un rendement quantique élevé et une longueur d'onde d'émission accordable.³⁰ Tessier et al, ont élargi cette approche en utilisant $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ et en démontrant que la modulation de la taille des nanoparticules est possible en modifiant la nature de l'halogénure d'indium utilisé comme précurseur d'indium. Les résultats indiquent que les halogènes de rayons atomiques plus grands ont produit des particules plus petites, correspondant à une absorption et une émission décalées vers le bleu (figure 8).²⁸

Après enrobage par une couche de ZnS ou ZnSe, les nanocristaux ont montré une émission de largeur de raie relativement étroite (entre 46 et 64 nm), avec une longueur d'onde d'émission maximale réglable entre 510 et 630 nm (figure 9). Ces résultats sont comparables aux meilleurs résultats obtenus avec les nanoparticules de phosphure d'indium InP synthétisées en utilisant avec le $P(TMS)_3$. En 2023, le résultat le plus marquant sur la synthèse des QDs InP est la synthèse en utilisant les halogènes d'In(I) au lieu de In(III) et sans utilisation de $ZnCl_2$. Cette stratégie a permis de synthétiser des QDs émettant de 450 nm à 725 nm avec des rendements quantiques allant jusqu'à 80%.³⁶

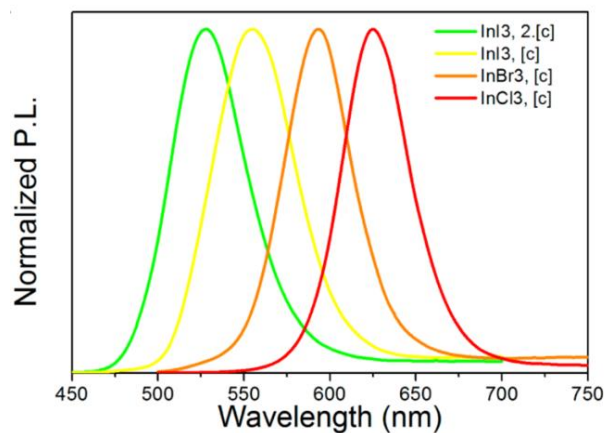


Figure 9. Spectre d'émission d'InP/ZnS en fonction du précurseur d'indium

Depuis les premières synthèses par voie chimique au début des années 1990s, la synthèse colloïdale de QDs d'InP s'est fortement développée. Aujourd'hui elle permet d'obtenir des nanocristaux monodisperses,³⁷ de taille et de forme contrôlées (sphère, tétraèdre, tétrapode).³⁸ Il est toutefois important de souligner que la synthèse est moins contrôlée par rapport au QDs de CdSe puisqu'il n'existe pas d'exemple de nanoplaquettes d'InP.

II.4- Passivation des nanocristaux d'InP

Les quantum dots d'InP sans coquille inorganique sont caractérisés par une photoluminescence de faible intensité, avec un rendement quantique inférieur à 1%.¹⁴ Ce très faible rendement est notamment dû à la présence de pièges de surface (défauts et atomes sous-coordinés) mais aussi à la sensibilité des QDs à leur environnement. Pour pallier ce problème et rendre les particules utiles pour diverses applications, des modifications supplémentaires des synthèses ou des modifications post-synthétiques sont nécessaires.

L'enrobage des nanocristaux semi-conducteurs par un autre matériau semi-conducteur permet de corriger les défauts de surface donnant lieu à une structure hétérogène de type cœur/coquille. Cette méthode a été explorée en profondeur dans le cas du CdSe et du CdS, par

exemple en enrobant l'un avec l'autre,³¹ ou en enrobant avec ZnS ou ZnSe.³² Des approches similaires ont été appliquées aux nanoparticules de InP. Pour la première fois en 2007, une description détaillée de l'enrobage des nanoparticules de InP par ZnS a été effectuée, en utilisant le stéarate de zinc et le soufre élémentaire, les deux dissous séparément dans de l'ODE ont été ajoutés à la solution de InP à 220°C pour faire croître une coquille cristalline sur les cœurs InP. Les particules résultantes ont présenté un rendement quantique de photoluminescence de 40%, significativement plus élevé que les particules InP nues qui émettaient moins de 1%.¹⁶

D'autres travaux se sont appuyés sur cette méthode en améliorant l'efficacité de la synthèse et en introduisant de nouveaux précurseurs de zinc et de soufre. D'abord, une synthèse cœur/coquille à la fois a été réalisée en ajoutant les précurseurs de la coquille (stéarate de zinc et dodécane-thiol (DDT)) à la solution standard du carboxylate d'indium et du PTMS. Après chauffage, un système cœur/coquille a été formé, avec des rendements quantiques élevés de 70% et des largeurs de raie d'émission étroites (inférieures à 40 nm). Il faut toutefois souligner que les valeurs de PLQY étaient systématiquement plus faibles et les largeurs de raie plus grandes pour les particules émettant au-delà de 550 nm.³³ Aujourd'hui, il est possible de synthétiser des QDs d'InP avec un rendement quantique égale à l'unité.³⁴

III- Utilisation des QDs en photocatalyse

Grâce à leurs propriétés optoélectroniques exceptionnelles, les QDs ont été largement étudiées dans différents domaines d'application. Ils ont été utilisés dans les LED,³⁷ dans les panneaux de photovoltaïques,³⁸ comme des biomarqueurs biologiques,³⁹ ainsi que dans le domaine de la catalyse photo-assistée dans le visible grâce à leur capacité d'absorber la lumière visible.^{40,70-71} Dans cette étude, nous nous sommes limités à l'utilisation des QDs dans le domaine de la photocatalyse qui fait l'objet principal de ce projet.

Les réactions photocatalytiques induites par la lumière visible ont attiré beaucoup d'attention depuis des décennies, car elles permettent de convertir la lumière visible en énergie chimique. Les catalyseurs photoexcités activent les substrats par transfert de charge ou d'énergie, produisant ainsi des intermédiaires radicalaires hautement réactifs qui forment certains produits généralement avec une sélectivité élevée. Contrairement aux réactions redox traditionnelles, où une pression et une température élevées sont souvent nécessaires, des réactions photocatalytiques peuvent se produire en utilisant une faible quantité de photocatalyseurs dans des conditions de réaction douces (température ambiante et pression atmosphérique). Par

exemple, les complexes à base de métaux nobles ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) et ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$), ont été largement étudiés et permis de grandes réalisations au cours des dernières décennies.⁴¹⁻⁴³ Cependant, ces photocatalyseurs ne sont pas idéaux pour les applications industrielles à grande échelle en raison de leur disponibilité limitée et de leur coût élevé. La recherche de photocatalyseurs alternatifs composés de matériaux abondants et présentant des efficacités catalytiques élevées constitue un sujet de recherche actif au cours des dernières décennies.^{44-46,72-77} Dans ce contexte, les QDs sont apparus comme l'un des candidats les plus prometteurs en raison de leurs avantages intrinsèques pour la photocatalyse, notamment leur capacité d'absorber la lumière visible et leur bande interdite modulable.

III.1- Principes de la photocatalyse avec les QDs

III.1.1- Génération des porteurs de charge

Le processus de photocatalyse redox commence par la génération des paires électron-trou (porteurs de charge) suite à l'excitation des QDs par la lumière visible. D'une part, les électrons photoexcités peuvent être transférés de la bande de conduction pour initier des réactions de réduction. D'autre part, les trous photogénérés dans la bande de valence peuvent être transférés pour amorcer des réactions d'oxydation (figure 10). Généralement, ces porteurs de charge générés migreront vers les sites réactifs en surface pour conduire aux réactions redox.^{47,48}

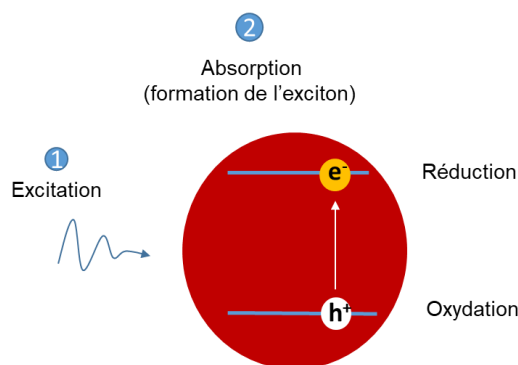


Figure 10. Mécanisme général de photocatalyse avec les QDs

III.1.2- Paramètres influençant les propriétés photocatalytiques des QDs

Comme le montre la figure 11, la modification de la taille des QDs peut facilement permettre de moduler leur bande interdite et les potentiels redox des électrons et des trous photogénérés.^{49,50,55,56} Le type de réaction redox peut donc être ajusté en modifiant les potentiels redox des porteurs de charge. Théoriquement, un substrat peut être oxydé par des semi-

conducteurs avec un maximum de la BV supérieur à son potentiel redox ou être réduit par des semi-conducteurs avec un minimum de la BC inférieur à son potentiel redox.

Un exemple typique de QDs utilisés en photocatalyse est les QDs de sulfure de cadmium qui sont connus par leur bande interdite réglable et large (environ 2,43 eV pour les CdS massif et 2,65 eV pour les QDs).⁵¹⁻⁵³ Les ligands de surface des QDs peuvent également affecter de manière significative la cinétique et l'énergie de l'exciton photogénéré car la majorité des atomes des QDs sont localisés en surface.⁵⁴

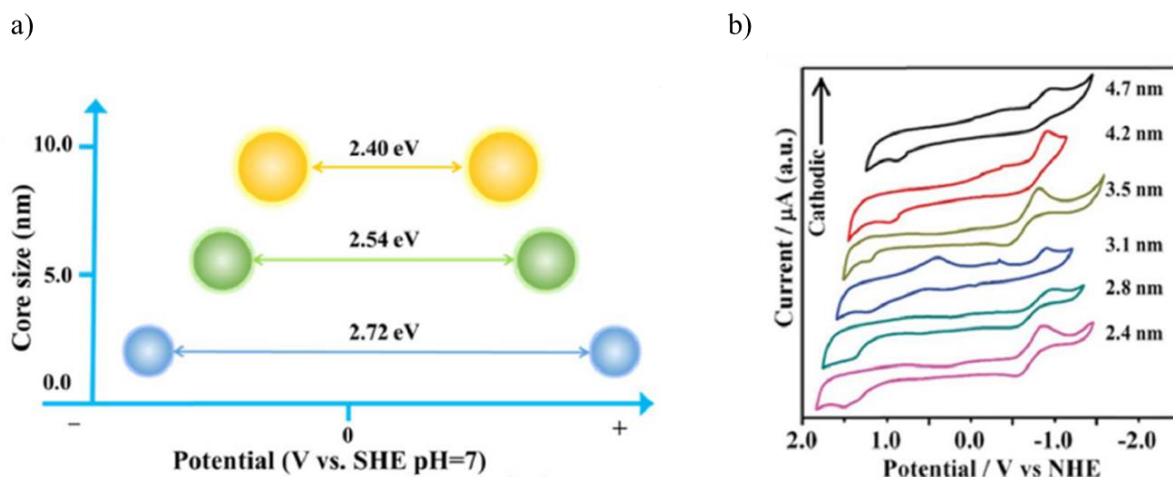


Figure 11. a) Relation entre la taille et la bande gap des QDs CdS, b) Cycle voltamétrique des QDs CdTe de différentes tailles.⁵⁷

Les ligands stabilisants peuvent également avoir un impact direct sur le transfert de charge (ou transfert d'énergie) et donc sur la réaction photocatalytique. Les ligands constituent l'interface entre les QDs et les substrats et à ce titre, peuvent donc favoriser le transfert de charge.⁵⁸ On peut ainsi identifier plusieurs fonctions pour les ligands dans ces systèmes : (i) servir de stabilisants pour éviter l'agglomération des QDs, (ii) favoriser la délocalisation des excitons et la transmission de la charge entre les particules^{59,60} et (iii) moduler les propriétés des QDs en modifiant les propriétés de surface.^{61,62} En 2015, Alivisatos et al, ont montré qu'il existe un transfert de charge efficace entre les QDs de CdSe et les ligands de surface de type thiol et ferrocène à différentes longueurs de chaîne carbonée.^{63,64} Dans un autre exemple, Weiss et al, ont montré qu'une couche hybride de ligands (oléate et octyl phosphonate) a facilité le transfert de trous et augmente la vitesse d'une réaction de couplage carbone-carbone.⁶⁵ De plus, des études ont montré que les performances photocatalytiques des QDs peuvent également être fortement influencées par la longueur, l'hydrophilie/hydrophobie et les groupes d'ancrage des ligands en surface.^{66,67} Dans ce contexte, Wang et al, ont reporté que la conversion de la lignine en composés aromatiques dépend des ligands qui stabilisent les QDs de CdS.⁶⁶

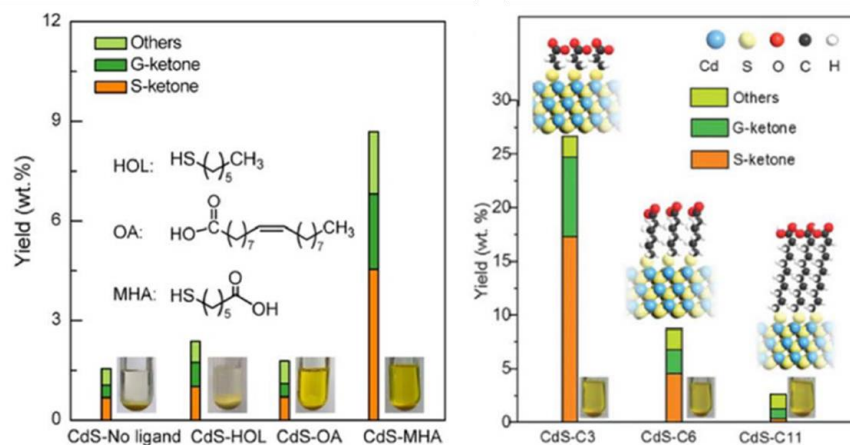


Figure 12. Effet de la fonction d’ancrage et de la longueur de chaîne des ligands sur le rendement de la réaction de conversion de la lignine⁶⁶

III.2- Exemples d’utilisation des QDs en photocatalyse redox

L’utilisation des QDs en photocatalyse est une thématique en plein essor car ils permettent de réaliser des réactions chimiques dans des conditions douces (température ambiante, pression atmosphérique, utilisation de la lumière visible ou énergie solaire), plus respectueuses de l’environnement. En outre, les propriétés des QDs peuvent être potentiellement appliquées dans de multiples processus industriels de transformation chimique comme par exemple la photolyse de l’eau ou la réduction du dioxyde de carbone qui revêtent dans le contexte de crise écologique actuelle une importance particulière.^{68,69} Dans cette partie, nous avons choisi de présenter ici les principaux progrès sur l’utilisation des QDs pour photocatalyser des réactions organiques de chimie fine en utilisant la lumière visible.

III.2.1- Oxydation des alcools

L’oxydation contrôlée des alcools en aldéhydes ou en cétones présente un grand intérêt car ils sont largement utilisés dans les industries pharmaceutiques en tant que synthons.⁷⁸ Néanmoins, les procédés existant souffrent d’inconvénients majeurs comme la difficulté à éviter une oxydation excessive en acide, l’utilisation d’oxydants toxiques comme les chromates et les oxydes de manganèse, ou la nécessité d’emploi de conditions opératoires drastiques.^{79,80}

L’utilisation des QDs dans l’oxydation des alcools a permis de catalyser ce type de réactions dans des conditions douces (température ambiante, atmosphère ambiante et en utilisant la lumière visible). Le tableau 1 résume les principaux progrès récents de l’oxydation sélective des alcools en composés carbonylés ou en produits de couplage en utilisant les QDs à base de cadmium comme photocatalyseur.

Tableau 1. Exemples de réactions d'oxydation d'alcool photocatalysées par les QDs

Photocatalyseur	Substrat	Produit	Source de lumière	Réf
QDs MPA-CdS	Alcool benzylique	Benzaldéhyde	LED, $\lambda = 410$ nm	81
QDs CdTe@graphène	Alcools aromatiques	Aldéhydes	lampe Xe, $\lambda > 420$ nm	75
QDs CdS@SiO ₂	Alcool benzylique	Hydrobenzoïne	lampe Xe	82
QDs CdS	Alcool benzylique	Benzaldéhyde/ Hydrobenzoïne	$\lambda = 405$ nm	83
QDs CdSe/CdS	Phényléthanol	Pinacol	LED, $\lambda = 450$ nm	84
QDs MPA-CdSe	Isopropanol	Acétone	LED, $\lambda = 410$ nm	85
QDs CdSe@TiO ₂	Isopropanol	Acétone	Lampe à mercure, $\lambda > 400$ nm	86

En 2020, Wang et al ont préparé un catalyseur de CdS QDs supportés sur des particules de SiO₂ et l'ont utilisé dans une réaction d'oxydation d'alcool benzylique résultante en la production de l'hydrobenzoïne. La réaction s'accompagne par la production de H₂.⁸² La figure 13 montre que les taux de production d'hydrogène et d'hydrobenzoïne (HB) sont équivalents indiquant une réaction de déshydrogénation stœchiométrique. De plus, le photocatalyseur CdS/SiO₂ présentent une excellente photoactivité avec un rendement de 84,6% et une sélectivité exceptionnelle proche de 100%. Le mécanisme du couplage déshydrogénant de BA en H₂ et HB est décrit sur la figure 13. En raison de l'absorption de la bande interdite des semi-conducteurs, les QDs CdS peuvent non seulement absorber la lumière incidente directe, mais aussi recycler la lumière diffusée dans le champ proche de SiO₂.

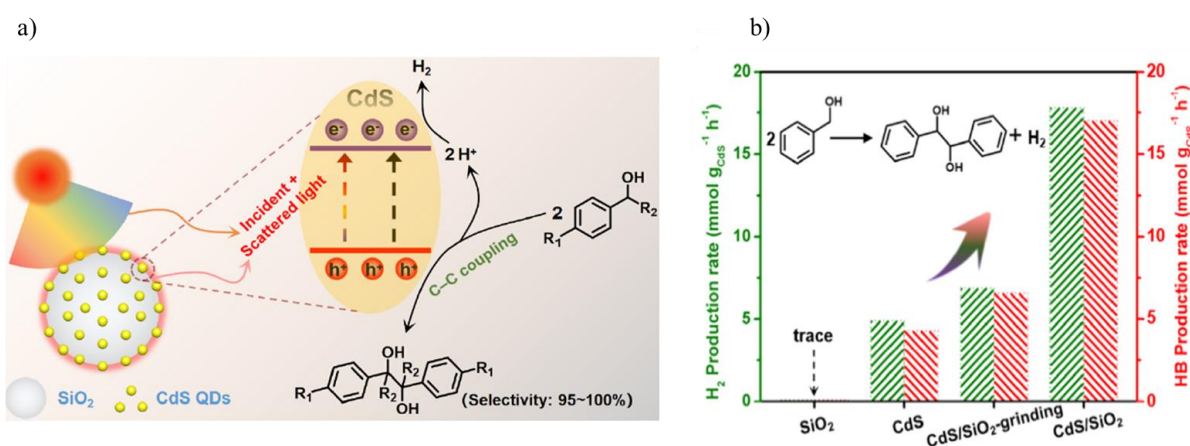


Figure 13. Réaction de couplage déshydrogénant de l'alcool benzylique : a) mécanisme de la réaction photocatalytique, b) production de H₂ et HB pour différents catalyseurs⁸²

III.2.2- Oxydation des amines et des thiols

En 2022, les QDs ont été utilisés pour photocatalyser un autre type de réaction organique. Il s'agit de l'oxydation des amines en des composés diamines ou en imines. Ming et al, ont reporté l'efficacité des QDs CdS supportés sur les nanoparticules de silice dans une réaction d'oxydation de benzylamine.⁸⁷ Le mécanisme de la réaction est présenté dans la figure 14, le contrôle de la sélectivité de la réaction a été possible par l'ajout d'un co-catalyseur métallique sur la surface des QDs (Pd pour conduire une réaction d'oxydation de l'amine en imine et Ni pour catalyser la réaction de couplage C-C des carbones en α de la fonction amine).

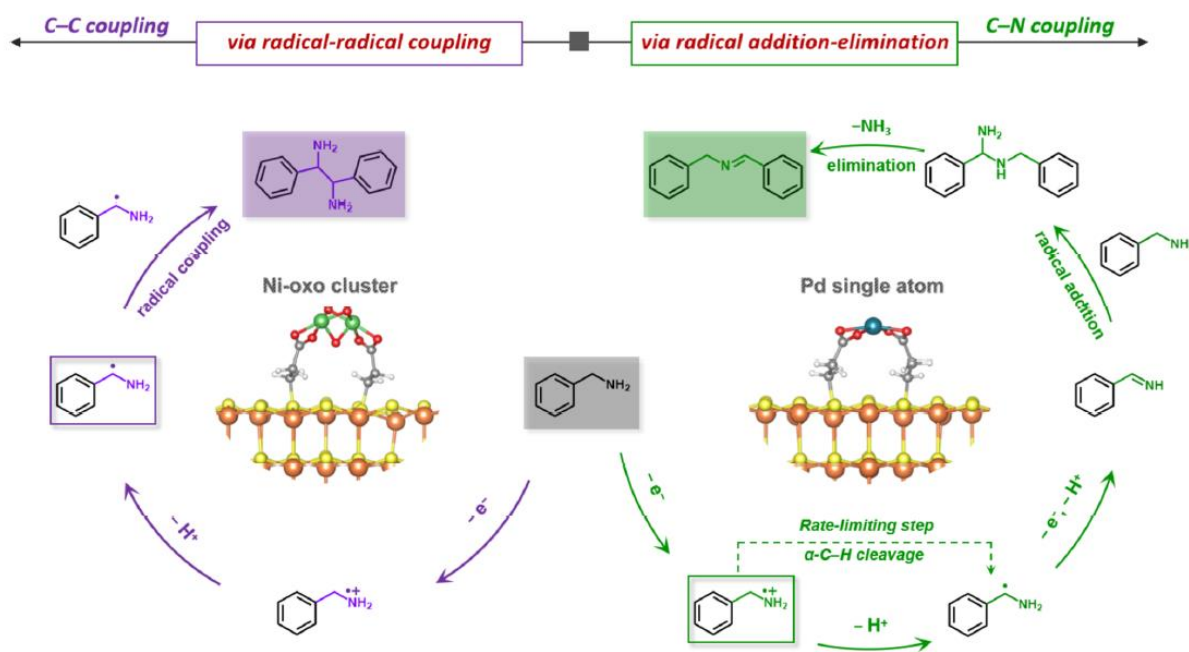


Figure 14. Mécanisme d'oxydation sélective de benzylamine catalysée par les QDs de M-CdS@SiO₂⁸⁷

Des réactions d'oxydation des thiols en disulfures ont été également photocatalysées par les QDs à base de cadmium. Par exemple, Wu et al, ont prouvé que les QDs de CdSe induisent un couplage oxydant de divers thiols pour produire des disulfures et H₂ sous la lumière visible en l'absence de réactifs sacrificiels ou d'oxydants externes (figure 15).⁸⁸

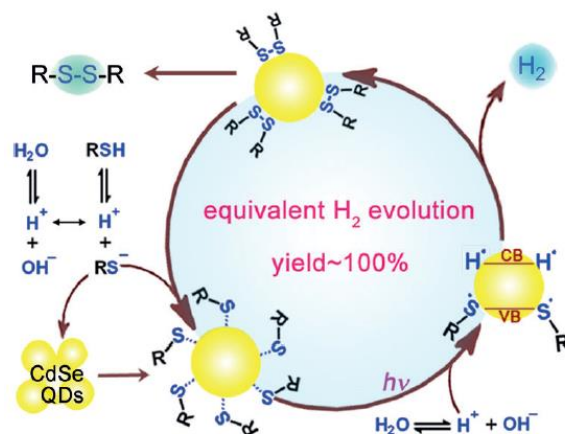


Figure 15. Mécanisme d'oxydation photocatalytique des thiols en disulfures et H_2 par les QDs de CdSe⁸⁸

III.2.3- Activation de la liaison C-H

Ces dernières décennies, des recherches ont montré un intérêt croissant pour l'activation des liaisons C-H en chimie de synthèse. Cependant, le clivage oxydant de la liaison C-H implique l'utilisation des complexes organométalliques à base des métaux nobles comme $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})_x$ et $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{X}_2$. Dans ce contexte, les QDs peuvent remplacer certains catalyseurs traditionnels et induire l'activation de la liaison C-H pour favoriser différentes réactions photoredox (alkylation, aminoalkylation et arylation d'amine).^{65,89}

Récemment, en utilisant des QDs comme photocatalyseur, le groupe de Wu a rapporté un couplage croisé direct des liaisons allyliques $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ avec des liaisons α -amino C-H ou des hétérocycles, respectivement (figure 16).⁹⁰ La formation d'un radical allylique dans ce cycle catalytique a été confirmée par des expériences de piégeage de radicaux, d'effet isotopique, et la détection de distribution de produit ainsi que par des mesures par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE). Sous illumination, les liaisons allyliques $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ et les liaisons α -amino C-H sont activées de manière synchrone par les trous photogénérés dans les QDs de CdSe pour former des radicaux allyliques transitoires et des radicaux α -amino alkyle. Ensuite, l'interaction entre les deux radicaux conduit à la formation des liaisons C-C. Simultanément, les protons générés par la scission de la liaison C-H formeront H^+ dans la BC des QDs de CdSe, et le H^+ adsorbé de manière stable sur la surface des QDs se combinera pour libérer H_2 . De plus, les radicaux allyliques peuvent également produire des produits d'arylation en réagissant avec des hétérocycles (azotés) via un mécanisme de type Minisci⁹¹ sur des QDs de CdSe (figure 16).⁹²

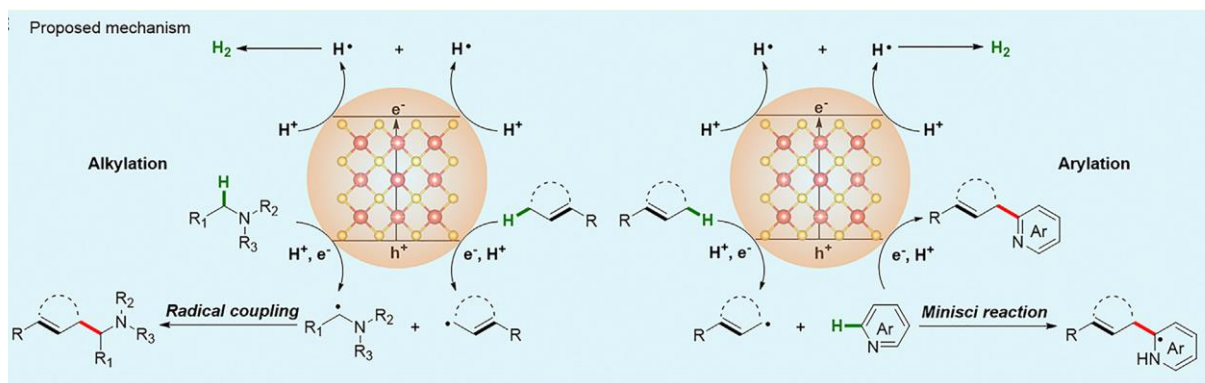


Figure 16. Mécanisme d'activation de la liaison C-H en utilisant les QDs de CdSe.⁹⁰

Un autre exemple d'activation de la liaison C-H est son couplage sous forme de C-S. Ces réactions consistent à utiliser des halogénures d'aryle et des thiols comme partenaires de couplage à l'aide, généralement, de catalyseurs de métaux de transition. Néanmoins, de fortes interactions entre les composés organosoufrés et les catalyseurs entraînent une désactivation des catalyseurs ou une oxydation des atomes de soufre dans des conditions oxydantes. Au cours des dernières années, le groupe de Wu a décrit la thiolation de liaison C-H catalysée par la lumière visible et sans utilisation de métal.⁹³ En 2021, le même groupe a décrit pour la première fois une thiolation allylique directe de C(sp³)–H par couplage croisé d'un radical allylique avec un radical de thiol en utilisant des QDs de CdSe sous irradiation par la lumière visible (figure 17).⁹⁴

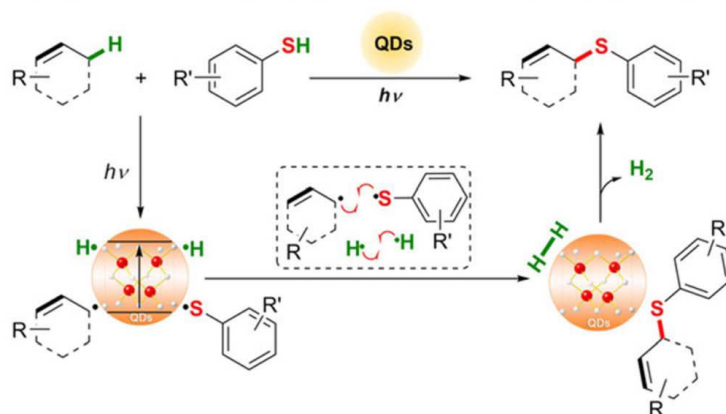


Figure 17. Activation de la liaison C-H pour former une liaison C-S⁹⁴

III.2.4- Dépolymérisation de la biomasse

III.2.4.1- dépolymérisation de la biomasse lignocellulosique

En tant que ressource biologique la plus abondante et la plus accessible, la biomasse lignocellulosique, composée de lignine, de cellulose et d'hémicellulose (figure 18 a), possède un potentiel considérable pour la production durable de matières premières chimiques et de

carburants.⁹⁵⁻⁹⁷ Cependant, les procédés catalytiques existant pour la conversion de la biomasse lignocellulosique (gazéification, hydrolyse, pyrolyse et la désoxygénation et hydrogénation) donnent généralement des mélanges de produits très complexes. De ce fait, il est nécessaire de développer des catalyseurs permettant la conversion de la biomasse avec une activité catalytique et une sélectivité élevées pour surmonter les problèmes liés à la séparation des mélanges complexes obtenus en utilisant les procédés catalytiques conventionnels.⁹⁸

Des progrès dans la conversion photocatalytique de la lignine naturelle ont pu être réalisés grâce aux QDs de CdS.⁹⁹ Par exemple, Reisner et al. a proposé l'utilisation des QDs de CdS pour la transformation de l'hémicellulose, de la lignine et de la cellulose en H₂ sous irradiation (figure 18 b).⁹⁶

Les QDs de CdS ont fait quelques progrès dans la conversion photocatalytique de la lignine naturelle.⁹⁹ Par exemple, Reisner et al. a proposé l'utilisation des QDs de CdS pour la transformation de l'hémicellulose, de la lignine et de la cellulose en H₂ sous irradiation (figure 18 b).⁹⁶ Récemment, Wang et al. a décrit l'utilisation des QDs de CdS pour convertir la lignine naturelle dans la farine de bois en composés aromatiques, tandis que l'hémicellulose et la cellulose restent presque intactes.⁹⁷

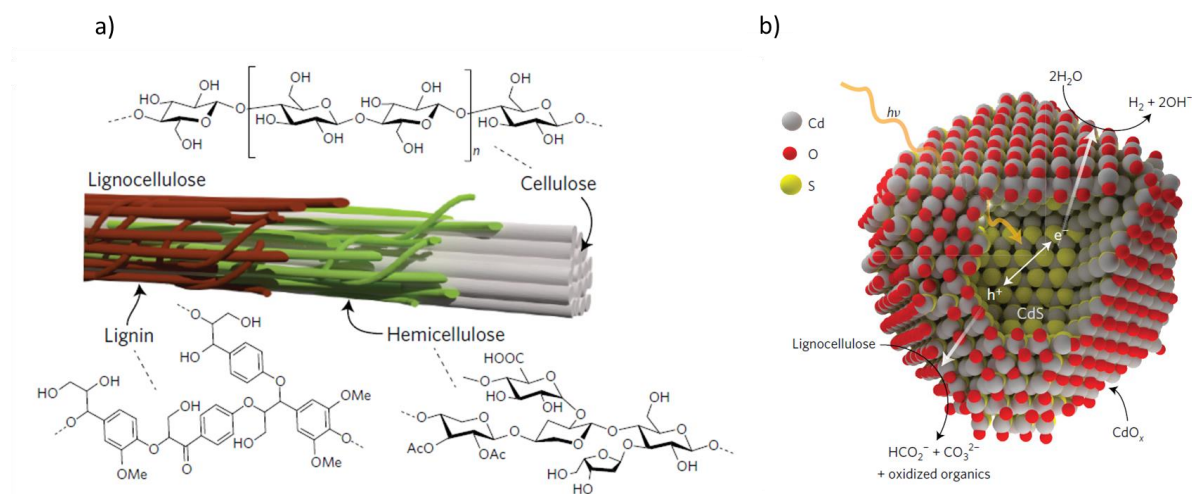


Figure 18. a) structure de la lignocellulose, b) conversion de la lignocellulose en H₂ sur CdS/CdO_x⁹⁷

III.2.4.2- Conversion des modèles de lignine

En raison de la complexité structurale des polymères de lignine naturelle, la plupart des efforts de recherche ont choisi des composés modèles simples et facilement disponibles : il s'agit de molécules présentant des liaisons chimiques caractéristiques typiques de la lignine pour tester de nouveaux catalyseurs et explorer le mécanisme de réaction.⁹⁹ L'un des composés

modèles de lignine les plus couramment utilisés est le 2-phénoxy-1-phényléthanol (PP-ol), ayant une structure simple.^{99,100,101} Par exemple, Wang et al. ont rapporté que les nanoparticules de CdS présentent une photoactivité unique dans la littérature pour le clivage de la liaison β -O-4 de PP-ol. De plus, les QDs de CdS sont plus actifs que les NPs de CdS dans le clivage de la liaison β -O-4 de PP-ol (figure 19).⁹⁷ Dans un autre exemple, Cossairt et al. ont démontré que les QDs de CdS sont actifs pour le clivage de la liaison β -O-4 d'autres substrats modèles de lignine comme 2-(2-méthoxyphénoxy)-1-(4-méthoxyphényl)éthanone.¹⁰²

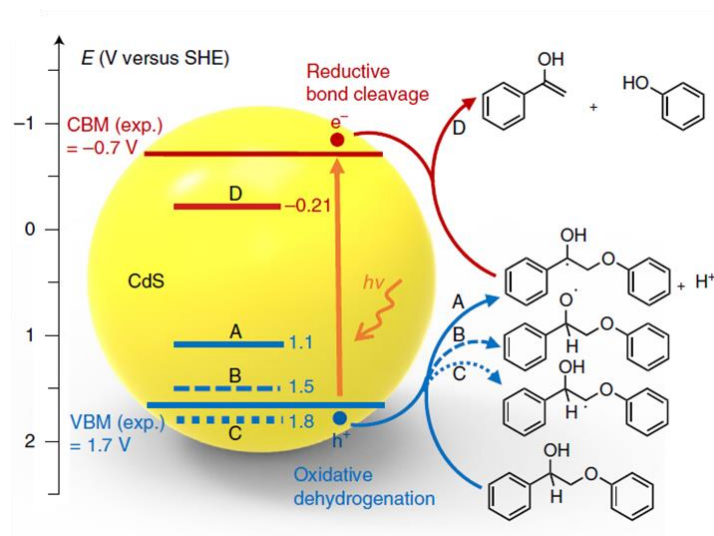


Figure 19. Mécanisme de clivage de la liaison β -O-4 de PP-ol par les QDs de CdS⁹⁷

III.3- QDs d'InP en photocatalyse

Malgré les efforts fournis pour développer des photocatalyseurs efficaces à base des QDs, la majorité des exemples reposent sur les QDs à base de chalcogénures de cadmium. Concernant des alternatives plus respectueuses de l'environnement, il n'existe qu'une seule publication dans la littérature qui décrit l'activité photocatalytique des QDs à base de phosphore d'indium enrobés par une couche de sulfure de zinc.¹⁰³ Les auteurs ont montré les propriétés photocatalytiques de ces QDs dans deux réactions différentes : (i) une réaction de réduction du ferricyanure de potassium avec un taux de conversion de 70%, (ii) une réaction de couplage carbone-carbone.

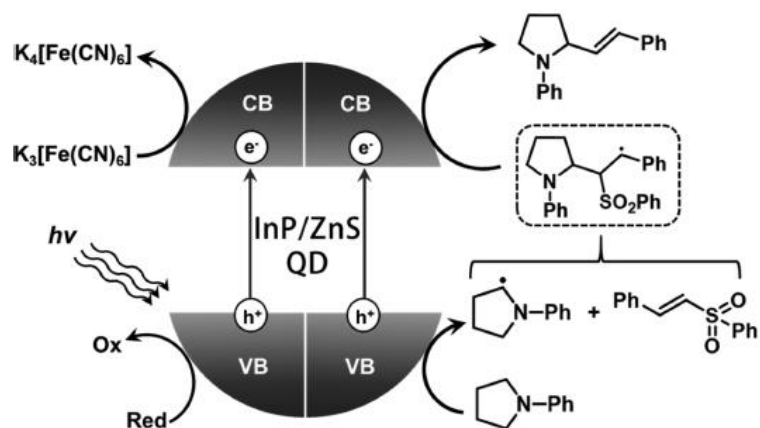


Figure 20. Mécanisme des deux réactions redox catalysées par les QDs d'InP¹⁰³

Rares sont les exemples d'utilisation des QDs d'InP pour catalyser d'autres types de réactions en les combinant avec d'autres catalyseurs actifs. En 2019, une étude a rapporté l'utilisation des QDs d'InP/ZnS pour sensibiliser un complexe de nickel dans une réaction de production d'hydrogène.¹⁰⁴ L'ajout des QDs dans a permis d'améliorer le TON de la réaction. Dans une étude en 2020, les QDs d'InP ont été intégrés avec des nano-bâtonnets de CdS, et le composite qui en résulte a été utilisé pour catalyser une réaction de réduction de CO₂ en CO. Les composites CdS-InP ont montré une amélioration de l'activité photocatalytique induite par la lumière visible dans l'eau par rapport aux nano-bâtonnets de CdS seuls (figure 21).¹⁰⁵

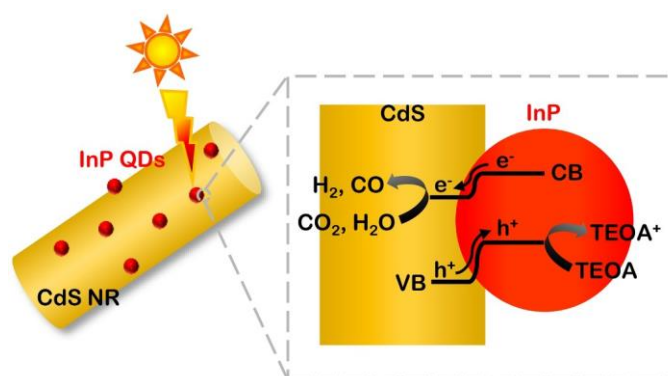


Figure 21. Représentation du mécanisme de réaction pour la réduction photocatalytique du CO₂ du composite CdS-InP¹⁰⁵

B- SUPPORTS DE CATALYSE

I- SILICES MESOPOREUSE DE TYPE SBA-15

I.1- matériaux poreux

Les matériaux poreux ont attiré beaucoup l'attention ces dernières décennies en raison de leur surface spécifique élevée ainsi que des volumes de leurs pores adéquats pour incorporer différentes espèces actives. Ils ont été largement utilisés dans divers domaines d'application tels que l'adsorption, la chromatographie, la catalyse et autres.¹⁰⁶⁻¹⁰⁷

Selon la nomenclature de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), les matériaux poreux peuvent être classés en trois catégories selon la distribution de taille de leurs pores :¹⁰⁸

- les matériaux microporeux, dont le diamètre est inférieur à 2 nm, l'exemple le plus connu de cette catégorie est les zéolithes.
- les matériaux mésoporeux, dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm, les silices mésoporeuses sont un exemple de ces matériaux.
- les matériaux macroporeux, dont le diamètre est supérieur à 50 nm, comme le cas des gels de silice.

La figure 22 présente les trois catégories de solides poreux accompagnés de leur distribution en taille des pores.

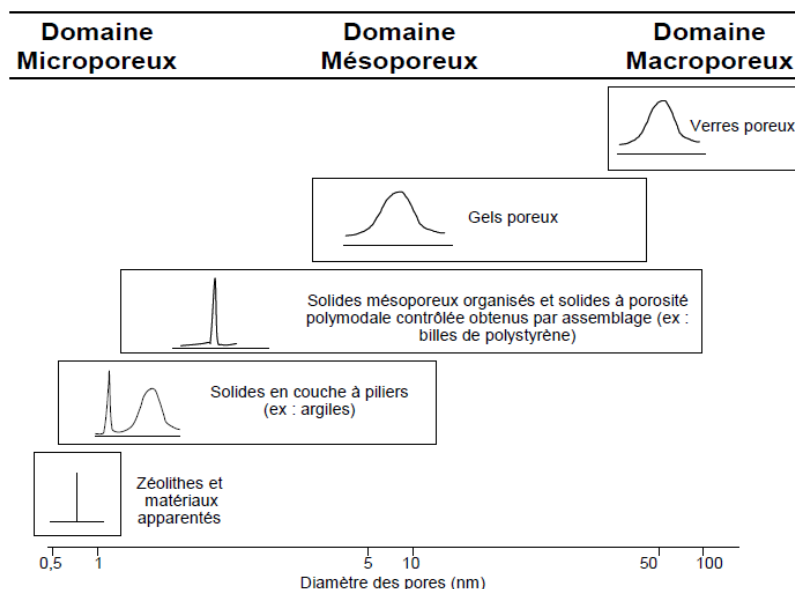


Figure 22. Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore

I.2- Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel, ou ce que nous appelons également chimie douce, a été décrit pour la première fois en 1939.¹⁰⁹ En effet, ce procédé permet de préparer des matériaux vitreux sans avoir besoin de chauffer à des températures très élevées qui étaient indispensables pour préparer les matériaux de verre. Cette méthode consiste en deux réactions compétitives : l'hydrolyse et la condensation des précurseurs de silice en solution à des températures proches de l'ambiante.

Généralement dans le cas des matériaux de silice, les précurseurs utilisés sont de type alcoxysilanes de formule $\text{Si}(\text{OR})_4$ où R est un groupement alkyle. Le tétraéthoxysilane (TEOS), de formule $\text{Si}(\text{OEt})_4$ étant le précurseur le plus connu et utilisé dans la littérature pour la préparation des gels de silice selon l'approche de « chimie douce ». En effet, la première étape de cette synthèse consiste à hydrolyser des groupements alkoxy du TEOS en groupements silanols. Cette réaction s'effectue dans un milieu acide ou basique. Deuxièmement, les groupements silanols se condensent entre eux donnant lieu à la formation des ponts siloxanes (Si-O-Si), en libérant une molécule d'eau.

Ces réactions de polymérisation entraînent la formations des clusters de silice qui s'agrègent entre eux pour former une suspension colloïdale appelée sol. Un gel est alors formé lorsque ces particules interagissent entre elles donnant lieu à un réseau tridimensionnel interconnecté. La taille des particules formées, leur morphologie ainsi que leur agrégation dépend de la réactivité du précurseur utilisé ainsi que du pH du milieu réactionnel.

Après la formation du réseau polymérique, une étape de vieillissement ou de traitement hydrothermal est alors effectuée pour une condensation plus complète des silanols résiduels augmentant ainsi la solidité du matériau formé.

I.3- Silices mésoporeuses

I.3.1- Histoire des matériaux mésoporeux

En 1992, la firme Mobil Oil Company a publié l'invention d'une nouvelle classe de silices périodiques mésostructurées dénommée M41S.^{110,111} Ces matériaux ont remplacé les zéolithes qui sont des matériaux microporeux (ayant des pores de taille d'environ 1,5 nm) et, ne peuvent donc être utilisés que pour les petites molécules. En effet, des méthodes ont été développées pour augmenter la taille de leurs pores, mais les matériaux obtenus présentent plusieurs désavantages. Ils ne sont pas stables thermiquement et présentent des formes de tailles non uniformes et non adaptées pour les processus de catalyse.¹¹² A l'instar de ces matériaux, les matériaux M41S présentent un système poreux ordonné et une distribution de taille des pores

bien définie et possèdent de grandes surfaces spécifiques. Contrairement aux zéolithes cristallines, les M41S possèdent des murs amorphes et des pores de taille entre 2 et 4 nm. Les matériaux les plus connus de cette famille sont les silices mésoporeuses MCM-41, dont l'arrangement des pores est hexagonal 2D (P6mm), MCM-48 d'arrangement 3D cubique et MCM-50 de structure lamellaire (figure 23).¹¹³ En effet, cette synthèse a rapporté pour la première fois le concept de « template » par l'utilisation d'un surfactant comportant une tête polaire de type ammonium quaternaire. Les trois géométries différentes ont été obtenues en jouant sur le rapport surfactant/silicium.¹¹³

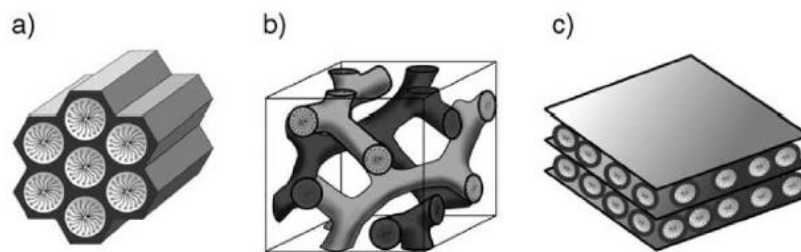


Figure 23. Structure des matériaux mésoporeux M41S : a) MCM-41 ; b) MCM-48 et c) MCM-50

Le processus de synthèse de ces matériaux a été étudié et résulte en deux mécanismes qui peuvent exister. Le premier est le processus appelé « liquid crystal templating » et le deuxième est appelé « auto-assemblage coopératif ».¹¹¹

a) Processus de « Liquid Crystal Templating »

Ce mécanisme illustré dans la figure 24 (voie a) consiste à condenser un précurseur de silice en milieu aqueux autour d'une solution micellaire formée à partir des molécules de surfactants seules à partir d'une concentration élevée dites concentration micellaire critique (CMC).

b) Processus de « auto-assemblage coopératif »

Ce mécanisme est basé sur les interactions entre les surfactants et les silicates pour former des systèmes mésostructurés. Il a été proposé que l'ajout du précurseur de silice conduit, par interaction avec les micelles formées avec les surfactants, à la formation d'une phase organisée hybride organique/inorganique analogue à la phase micellaire formée par le surfactant tout seul.

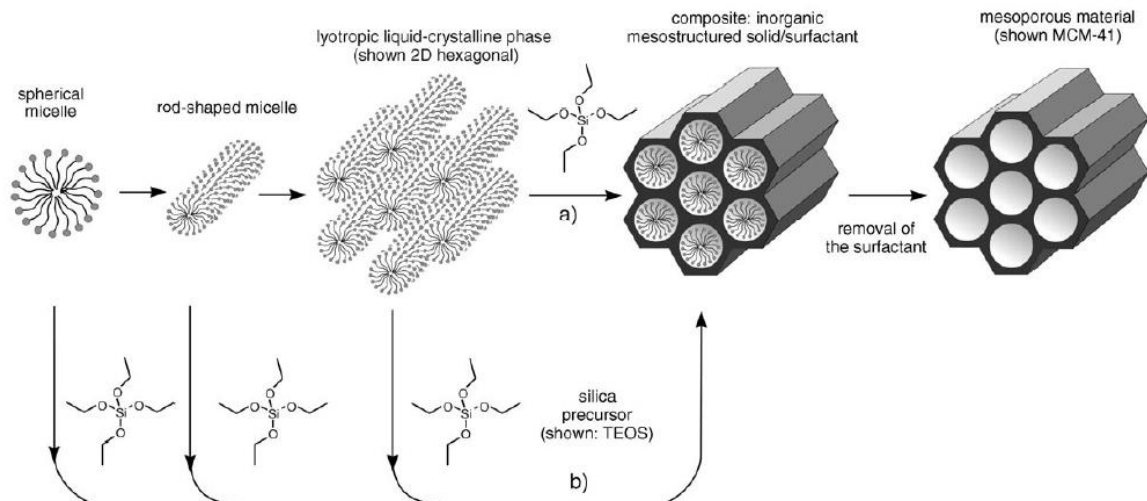


Figure 24. Processus de formation des silices mésoporeuses¹¹³

La silice mésoporeuse de structure hexagonale MCM-41 est la plus connue et étudiée de la famille de M41S. Elle présente une surface spécifique élevée et une distribution de taille des pores étroite (diamètre des pores entre 2 et 10 nm). En effet, de nombreuses recherches ont été effectuées sur la synthèse, la caractérisation et les applications potentielles de ce matériau dans divers domaines notamment la catalyse hétérogène pour supporter des nanoparticules métalliques actives.¹¹⁴ En revanche, ce matériau présente un inconvénient lié à l'épaisseur de ses murs qui est généralement compris entre 0,6 et 1nm. Ceci fait que ce matériau n'est pas très stable dans des milieux acides ou à des températures élevées et pourrait se dégrader lors de l'utilisation.

Un autre type de silice mésoporeuse a été inventé après la découverte de la MCM-41 (synthétisée en utilisant des surfactants cationiques). Il s'agit de la silice mésoporeuse de type SBA-15, synthétisée en présence d'un surfactant non ionique de type copolymère à bloc, nommé le pluronic P123 donc la structure est représentée dans le schéma 1.

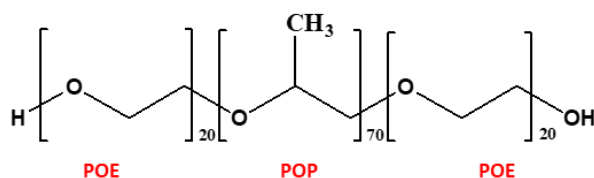


Schéma 1. Structure de pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀)

Les silices mésoporeuses de type SBA-15 ont été découvertes en 1998 par l'équipe de Galien Stucky¹¹⁵ à l'Université Santa Barbara en Californie. La préparation de ces matériaux est basée sur l'auto-assemblage coopératif entre les micelles du P123 et le précurseur de silice en lieu

acide dans l'eau. Des interactions de type liaison hydrogène s'établissent entre les silanols et les groupements hydroxyles du surfactant conduisant à la formation d'un matériau composite de type silice/surfactant. Le surfactant est éliminé soit par calcination ou par extraction pour donner lieu à une silice mésoporeuse sous forme de poudre blanche.

La taille des pores de la SBA-15 est d'environ 8nm. Sa surface spécifique et le volume des pores sont légèrement moins élevés que ceux des matériaux MCM-41. Cependant, l'épaisseur des murs est plus élevée allant jusqu'à 6.5 nm. Ceci fait que la stabilité hydrothermale de ces matériaux est meilleure, ce qui en fait des matériaux de choix pour diverses applications, notamment la catalyse hétérogène.¹¹⁶

Pour ces avantages, dans notre étude nous nous sommes intéressés à la synthèse de la silice mésoporeuse de type SBA-15 ordonnée pour une utilisation comme supports des quantum dots (QDs) pour une utilisation en catalyse hétérogène photo-assistée.

De manière intéressante, il est également possible d'ajuster la surface, la taille des pores et même la composition des murs des silices mésoporeuses pour favoriser l'interaction avec les nanoparticules et développer donc des catalyseurs actifs et robustes. La fonctionnalisation des surfaces de ces silices se fait par deux voies de synthèse différentes.

I.3.2- fonctionnalisation de la silice mésoporeuse

La combinaison des matériaux organiques et inorganiques dans un seul matériau a particulièrement attiré beaucoup d'attention grâce à la possibilité de combiner les fonctionnalités de la partie organique avec les avantages de la partie inorganique thermiquement stable et robuste. En effet, la symbiose des composants organiques et inorganiques peut conduire à des matériaux dont les propriétés diffèrent considérablement de celles de leurs composants individuels isolés grâce à une synergie. Ces matériaux suscitent un grand intérêt dans divers domaines d'application notamment la catalyse hétérogène.¹¹⁷

Dans la littérature, il existe deux méthodes pour synthétiser des matériaux hybrides poreux à base d'unités organosilicées. La première méthode consiste à modifier la surface des pores d'un matériau purement inorganique (SBA-15 par exemple) par la méthode dite de « post-greffage ». La deuxième méthode appelée « co-condensation » consiste à condenser simultanément une source de silice et un précurseur organosilicique en présence de l'agent structurant.¹¹³

I.3.2.1- fonctionnalisation par post-greffage

Le post-greffage consiste à modifier la surface interne des pores du matériau de silice préalablement synthétisé et extrait comme schématisé dans la figure 25.¹¹³ En effet, ce procédé s'effectue principalement par des réactions d'un organosilane de type $R-Si-(OR')_3$ avec les silanols externes du matériau. Il est également possible d'utiliser des chlorosilanes $R-SiCl_3$ ou des silazanes $HN-SiR_3$. L'avantage principal de cette méthode de fonctionnalisation est de garder intact la mésostructuration du matériau de départ. Elle s'accompagne d'une diminution du volume poreux puisque les groupements R occupent une partie de la surface. En revanche, cette méthode présente des inconvénients liés à la possible réaction de l'agent organosilicique avec les silanols situés à l'entrée des pores, ralentissant ainsi le processus de diffusion des molécules à l'intérieur. Ceci entraîne ensuite une distribution non homogène des fonctions greffées et dans les cas extrêmes, où la fonction est très encombrée, à un blocage des pores.

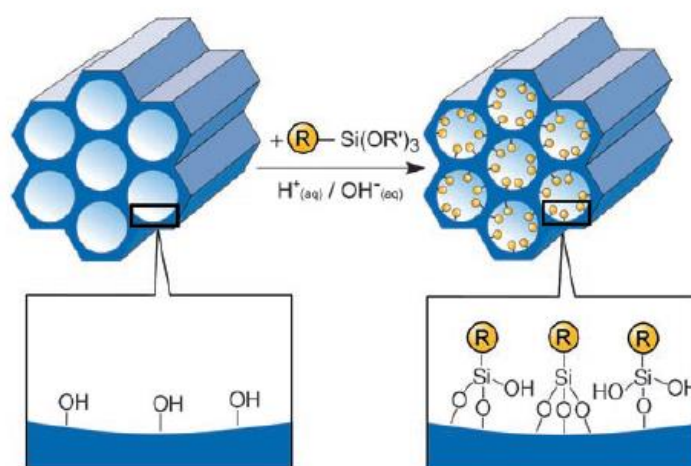


Figure 25. Fonctionnalisation de la silice mésoporeuse par post-greffage¹¹³

I.3.2.2- fonctionnalisation par co-condensation

Une méthode alternative pour synthétiser des phases de silice mésoporeuses organiquement fonctionnalisées est la méthode de co-condensation "one-pot".¹¹³ Cette méthode consiste en l'hydrolyse et la co-condensation du précurseur de silice, généralement le tétraéthoxysilane, et l'agent organosilicé en une seule étape en présence d'un agent structurant comme nous pouvons le constater sur la figure 26. En effet, cette méthode est appelée également méthode de synthèse directe des silices organo-modifiées, car la fonctionnalisation de la charpente inorganique s'effectue en même temps que la formation du réseau, contrairement à la méthode de fonctionnalisation dite « post-greffage ». De manière analogue à la méthode de « post-

greffage » et comme indiqué sur le schéma, les fonctions organiques sont localisées en surface des pores.

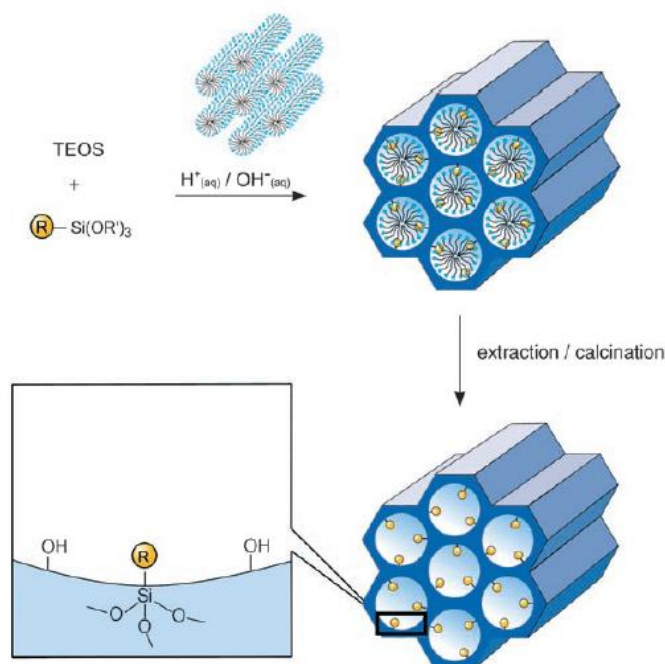


Figure 26. Fonctionnalisation de la silice mésoporeuse par co-condensation¹¹³

Comparée à la méthode de post-greffage, la voie de co-condensation présente l'avantage que les groupements fonctionnels incorporés sont généralement répartis de manière homogène. De plus, la diminution des pores est moins prononcée. Cependant, le problème principal de cette méthode réside dans la concentration limitée des précurseurs organosilicés : avec l'augmentation de la concentration de ce dernier, le degré d'ordre mésoscopique diminue rapidement. Cela s'explique par l'effet perturbateur de l'organosilane sur la micelle de l'agent de structuration. Dans des cas extrêmes, cela conduit à des matériaux complètement désordonnés. Par conséquent, les teneurs de fonctionnalisation sont relativement faibles. Un autre inconvénient lié à la méthode de co-condensation c'est que des précautions doivent être prises lors de l'élimination du surfactant pour ne pas détruire la fonction organique. Seules les méthodes d'extraction demeurent valables et la calcination n'est plus approprié dans ce cas.

Dans notre équipe, des travaux de fonctionnalisation de la silice mésoporeuse de type SBA-15 ont été réalisés en utilisant la méthode de co-condensation résultant en des matériaux hybrides mésostructurés pour une utilisation dans le domaine biologique. L'intérêt principal de ces silices fonctionnelles réside dans la présence de groupements réactifs (amino, thiol,

carboxy) capables d'interagir de manière covalente avec des médicaments à la surface du matériau (figure 27).¹¹⁸⁻¹¹⁹

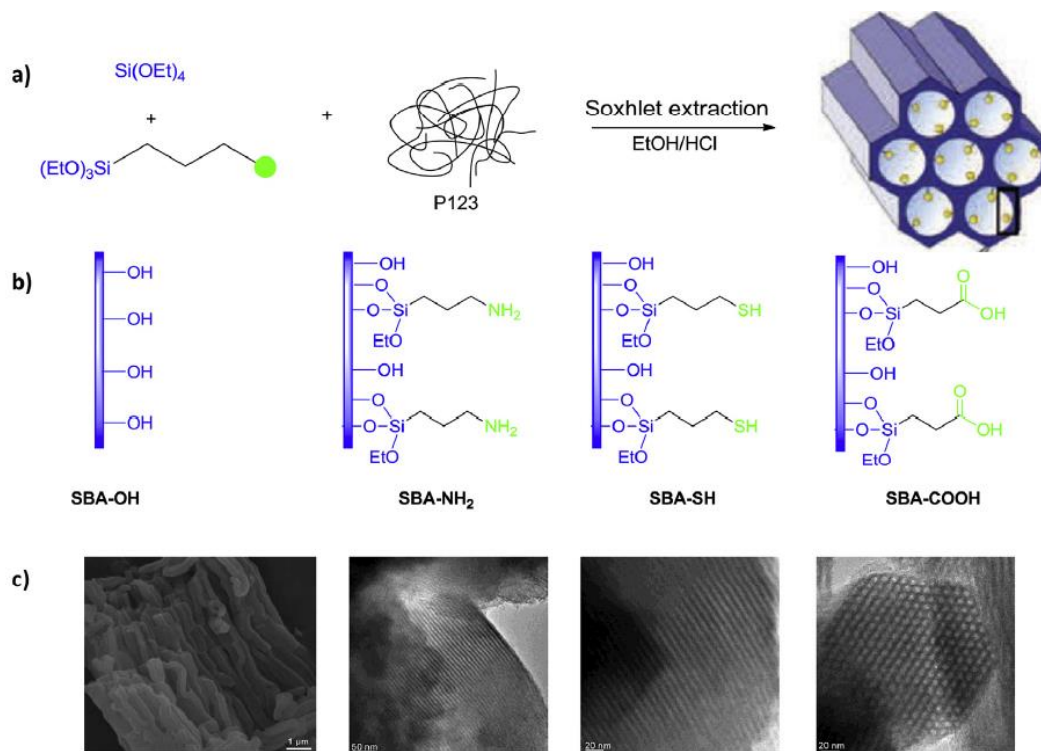


Figure 27. Fonctionnalisation de la SBA-15 par différentes fonctions organiques par co-condensation¹¹⁹

I.3.2.3- Matériaux mésoporeux périodiques organo-silylés « PMOs »

Les matériaux hybrides de type PMOs ont été découverts en 1999 dans l'équipe de Inagaki¹²⁰ et constituent une classe des matériaux fonctionnels avec une architecture bien définie à l'échelle mésoscopique. Ces matériaux sont préparés en utilisant un précurseur de silice ponté de type *bis*, trialcoxysilylés contenant des groupements rigides en présence d'un agent structurant, le P123 dans le cas des PMOs de type SBA-15 (figure 28).

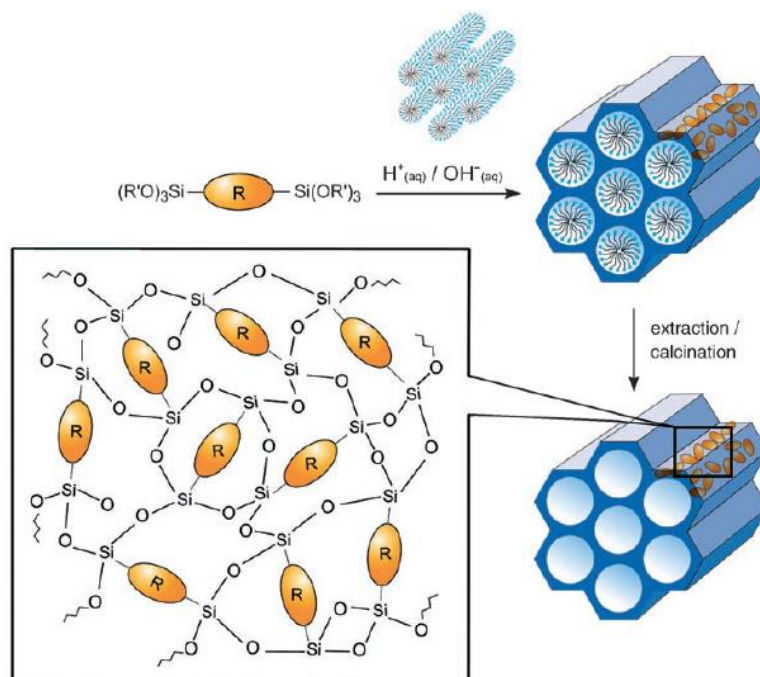


Figure 28. Processus de formation des PMOs¹¹³

En effet, la synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques par réactions d'hydrolyse et de polycondensation des précurseurs organosiliciés de type $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$ est connue pendant longtemps.¹²¹ L'aspect novateur dans cette synthèse est l'utilisation d'agents structurant qui permet d'obtenir des matériaux mésoporeux.

Contrairement aux matériaux de silice organiquement fonctionnalisés, qui sont obtenus par post-greffage ou par co-condensation, les unités organiques dans ce cas sont incorporées dans la structure du réseau tridimensionnel de la matrice de silice via deux ponts de siloxanes formés de part et d'autre, et donc réparties de manière totalement homogène dans les parois des pores. Ces matériaux présentent plusieurs caractéristiques qui les distinguent des silice organomodifiés par post-greffage ou par co-condensation : a) la surface spécifique et le volume des pores sont plus élevés, b) l'incorporation des groupements fonctionnels dans les murs des matériaux se fait de manière homogène, leur assurant ainsi des propriétés spécifiques. La polarité, l'hydrophobie et les propriétés thermiques de ces matériaux dépendent des groupements organiques incorporés.¹²²

II- OXYDE DE GRAPHENE

II.1- Propriétés du graphène

Le graphène est un allotrope de carbone caractérisé par une structure bidimensionnelle constituée d'atomes de carbone hybridés sp^2 . Ces derniers sont arrangés dans une structure sous

forme de nid d'abeille. Le carbone est l'élément constitutif d'autres allotropes de carbone : il peut être empilé pour former du graphite 3D, roulé pour former des nanotubes 1D et enveloppé pour former des fullerènes 0D (figure 29).¹²³ En 2004, Andre Geim et Konstantin Novoselov ont réussi à isoler une monocouche de graphène par clivage mécanique du graphite. En 2010, le prix Nobel de physique a d'ailleurs été remis à André Geim et Konstantin Novoselov suite à cette découverte.¹²⁴

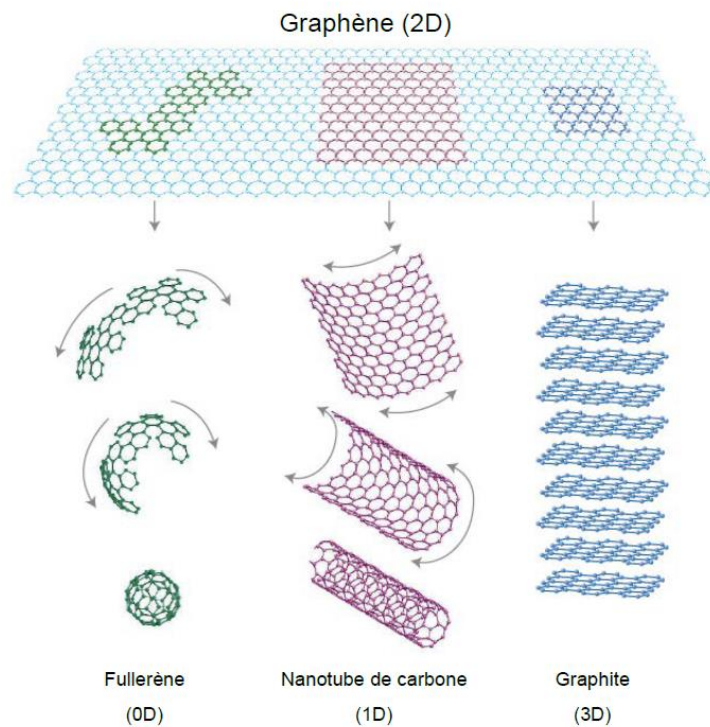


Figure 29. Diverses formes allotropiques du carbone¹²⁵

Le graphène présente de nombreuses propriétés thermiques, mécaniques et électriques exceptionnelles. Le graphène est le matériau le plus résistant mécaniquement avec un module de Young de 1 TPa et une résistance mécanique de 130GPa. Egalement, il a une bonne conductivité thermique et une très haute conductivité électrique. En outre, le graphène présente une grande surface spécifique (théoriquement de 2500 m²/g) et une grande imperméabilité aux gaz. Les propriétés les plus intéressantes du graphène sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2. Les propriétés principales d'un feuillet de graphène

Propriétés	Valeurs
Module de Young	~1 TPa
Résistance mécanique	~130 MPa
Conductivité thermique	$5 \cdot 10^3$ W/m. K
Conductivité électrique	$6 \cdot 10^3$ S/cm
Mobilité des charges	$\sim 2 \cdot 10^5$ cm.V ⁻¹ . s ⁻¹
Surface spécifique (théorique)	2600 m ² /g
Perméabilité aux gaz	Imperméable
Transmittance visible	97,7 %

Grace à ces propriétés exceptionnelles, le graphène a attiré beaucoup d'intérêt dans un grand nombre de domaines d'applications comme les cellules photovoltaïques, le stockage d'hydrogène, les capteurs, les batteries.

II.2- Méthodes d'obtention du graphène

Dans la littérature, le graphène peut être obtenu par deux voies de synthèse, l'une est dite ascendante « bottom-up » et l'autre descendante « top-down ». Les méthodes les plus connues et étudiées dans la littérature sont résumées dans la figure 30.¹²⁶

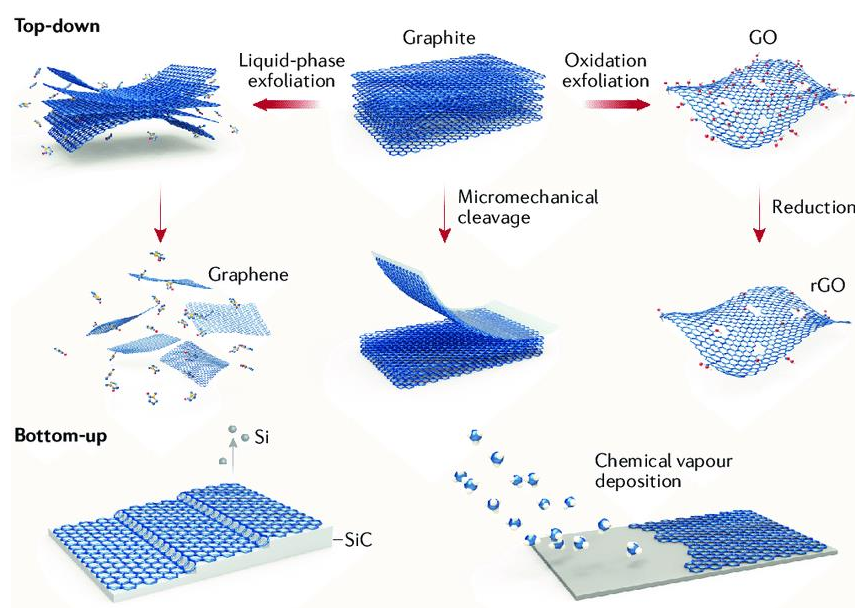


Figure 30. Principales méthodes de préparation du graphène à partir du graphite¹²⁷

II.2.1- Méthodes « bottom-up »

Dans les processus « Bottom-Up », le graphène peut être préparé selon plusieurs techniques expérimentales telles que : la technique de dépôt de vapeur chimique (CVD),¹²⁸ la croissance épitaxiale sur un substrat de SiC,¹²⁹ réduction du CO.¹³⁰ Les techniques les plus répandues sont la CVD et la croissance épitaxiale qui permettent la préparation de feuillets de graphène avec une large taille latérale et sans défauts de structure, mais en faible quantité.

II.2.2- Méthodes « top-down »

II.2.2.1- Microclivage mécanique

La méthode de microclivage est la première méthode expérimentale utilisée pour la préparation du graphène. En effet, c'est un processus simple qui consiste à utiliser un ruban adhésif pour délaminer des feuillets de graphène à partir de graphite. Bien qu'elle soit efficace, cette méthode n'est pas appropriée pour la production massive du graphène en large quantité (figure 31).

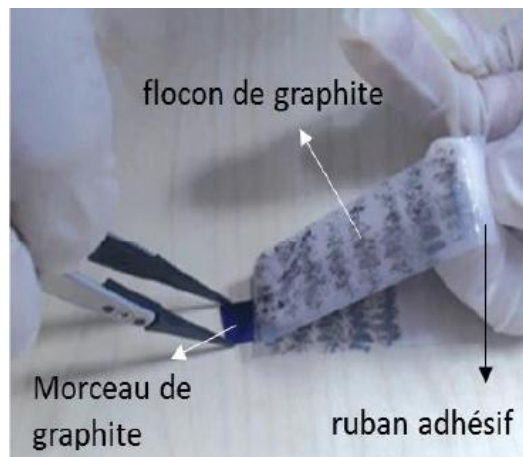


Figure 31. Méthode de clivage mécanique utilisée par Geim et Novoselov¹³¹

II.2.2.2- Exfoliation chimique du graphite

La méthode d'exfoliation de l'oxyde de graphite en oxyde de graphène suivi d'une réduction chimique ou thermique après son oxydation (figure 32). En effet, cette méthode permet la production d'une large quantité de feuillets de graphène. Le matériau obtenu par cette méthode est dénommé rGO (oxyde de graphène réduit). Cependant, ces méthodes donnent lieu à la formation de plus de défauts, ce qui peut être nuisible pour des applications spécifiques.

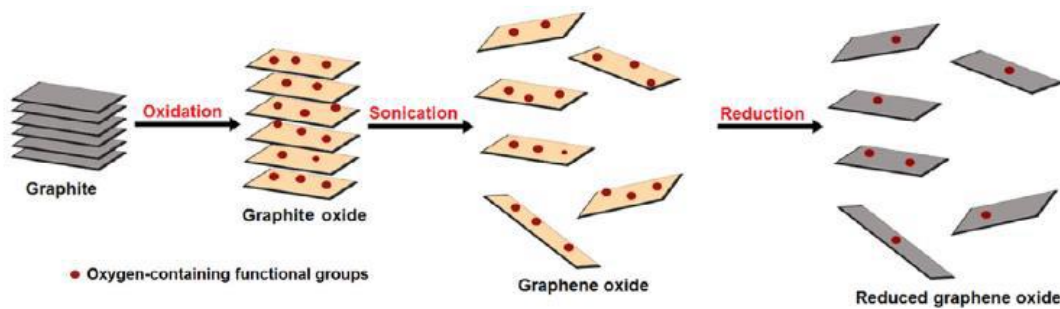


Figure 32. Préparation de l'oxyde de graphène par réduction du graphite oxydé

Du graphène de bonne qualité dérivé de la biomasse a été obtenu par dépôt de différents matières premières, telles que les biscuits, le chocolat, l'herbe et les plastiques sur une feuille de Cu suivi d'un traitement thermique. Le facteur clé pour obtenir un graphène de haute qualité réside dans l'incapacité de tous les composants du matériau de départ, en plus des atomes de carbone, à se dissoudre dans le métal et à migrer de l'autre côté de la feuille de Cu.¹³²

II.2- Oxyde de graphène

L'oxyde de graphène (GO) est un matériau bidimensionnel dérivé du graphène, comportant des liaisons covalentes C-O obtenu par oxydation chimique du graphite (schéma 2). L'oxyde de graphène (GO) a tiré beaucoup d'attention dans différents domaines notamment à la présence des groupements fonctionnels qui permettent sa dispersion dans les solvants polaires ainsi que la possibilité de fonctionnalisation pour apporter de nouvelles propriétés. Ainsi, le GO a été utilisé comme charge pour renforcer des polymères,¹³³ comme support catalytique,¹³⁴ et comme membrane pour le traitement des eaux.¹³⁵

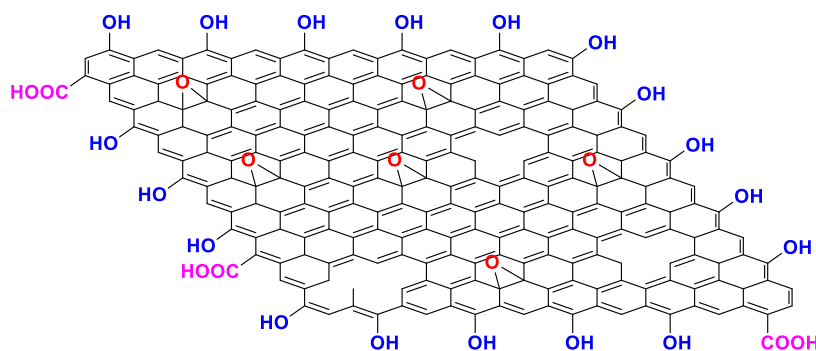


Schéma 2. Structure chimique de GO

La structure du GO dépend de plusieurs paramètres, tels que la méthode d'oxydation utilisée, le temps de l'oxydation, la température utilisée pour mener l'oxydation, etc... En effet, les principales méthodes d'oxydation du graphite ont été développées par Hummers,¹³⁶ Brodie¹³⁷ et Staudenmaier.¹³⁸ La méthode de Brodie est la plus ancienne et remonte à plus de 150 ans. Le

graphite est oxydé en utilisant un mélange d'acide nitrique fumant (HNO_3) et le chlorate de potassium (KClO_3).¹³⁷ Le matériau obtenu par cette voie se compose essentiellement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène avec les pourcentages suivants : 61% (C), 2% (H) et 37% (O). 40 ans plus tard, Staudenmaier¹³⁸ utilise le même protocole décrit par Brodie en ajoutant l'acide sulfurique au mélange réactionnel. Ces deux méthodes impliquent des temps de réaction très longs – jusqu'à plusieurs jours – et présentent certains risques d'auto-inflammation ou d'explosion. Pour ces raisons, la méthode d'Hummers a apparue 60 ans après celle de Staudenmaier.¹³⁶ C'est la méthode la plus utilisée jusqu'à présent et se distingue des autres par la nature des réactifs utilisés (acide sulfurique (H_2SO_4) associé au permanganate de potassium (KMnO_4)) et par la durée réduite de la réaction (figure 33). Une étape d'élimination des ions permanganate par le peroxyde d'hydrogène est généralement nécessaire. Des travaux antérieurs ont également révélé une meilleure efficacité de la méthode de Hummers par rapport aux autres méthodes d'oxydation, fournissant une plus grande fixation de l'oxygène et des rendements d'exfoliation plus élevés.¹⁴⁹

La présence des groupements fonctionnels en surface (fonctions hydroxyles, époxydes et acides carboxyliques) entraîne une augmentation de l'espace entre les feuilles comme nous pouvons le constater sur la figure 32. Ceci permet de faciliter l'exfoliation.

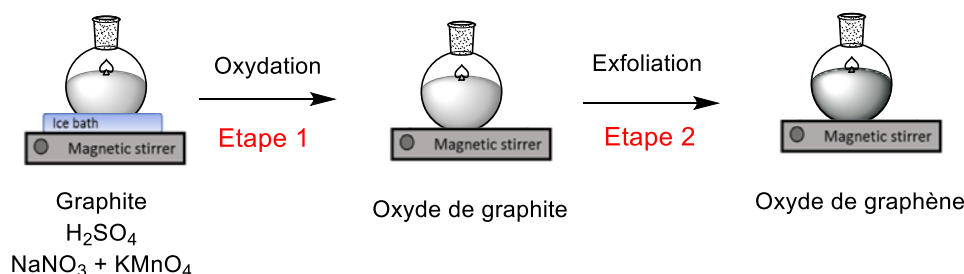


Figure 33. Préparation de GO : oxydation du graphite et exfoliation du graphite oxydé

Par la suite, les feuilles d'oxyde de graphène sont obtenues par exfoliation de l'oxyde de graphite. L'exfoliation est alors menée par sonication du graphite oxydé dans l'eau. L'exfoliation de l'oxyde de graphite est favorisée par la présence de groupements oxygénés.

II.3- Fonctionnalisation du graphène ou oxyde de graphène

Les matériaux carbonés comme le graphène sont généralement hydrophobes et ont une faible énergie de surface, ce qui les rend incompatibles avec les solvants polaires et limitent fortement leur utilisation. Par exemple en catalyse, les matériaux de graphène ont été largement utilisés pour supporter des nanoparticules et des clusters pour les utiliser en catalyse hétérogène.¹³⁴ Pour

immobiliser ces nanoparticules et espèces actives, leur dispersion dans le milieu réactionnel est indispensable. L'utilisation des molécules organiques ou inorganiques comme agent de modification permet de surmonter les problèmes de dispersion et d'agglomération. La modification chimique du graphène peut entraîner une altération des propriétés électroniques, chimiques et structurales, comme par exemple l'ouverture de sa bande interdite ou rendre la surface hydrophile.

Dans la littérature, il existe deux types de fonctionnalisation des matériaux de graphène classifiés selon le type d'interaction entre le graphène et l'agent de fonctionnalisation. Il s'agit de fonctionnalisation covalente et celle non covalente.¹³⁹

Dans le cas d'une fonctionnalisation non covalente, l'agent de fonctionnalisation interagit par des faibles interactions (interactions π - π , forces électrostatiques, interactions hydrophobes) avec la surface de graphène (figure 34). L'avantage de cette méthode réside dans la préservation du système π -conjugué sans changement de l'état d'hybridation des atomes de carbone (sp^2 en sp^3) et ainsi la conductivité électronique exceptionnelle du graphène peut être gardée. Ce type de fonctionnalisation pourrait être appliqué par l'adsorption des surfactants, des polymères ou des molécules aromatiques sur la surface de graphène.

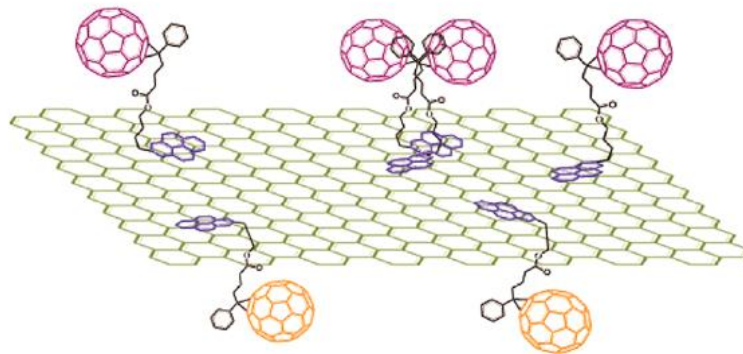


Figure 34. Fonctionnalisation non-covalente du graphène¹⁴⁰

Dans le deuxième, cas, des liaisons covalentes se forment entre le graphène et les molécules de fonctionnalisation (figure 35). Cette modification permet de greffer de nouvelles fonctions sur la surface du graphène et d'apporter ainsi de nouvelles propriétés. En effet, cette modification s'accompagne par la réhybridation des carbones sp^2 en sp^3 , ce qui conduit à la diminution de la conjugaison électronique et par conséquent de la conductivité. Des réactions d'addition peuvent s'effectuer donnant lieu au graphène modifié par liaisons covalentes carbone-carbone.¹³⁹

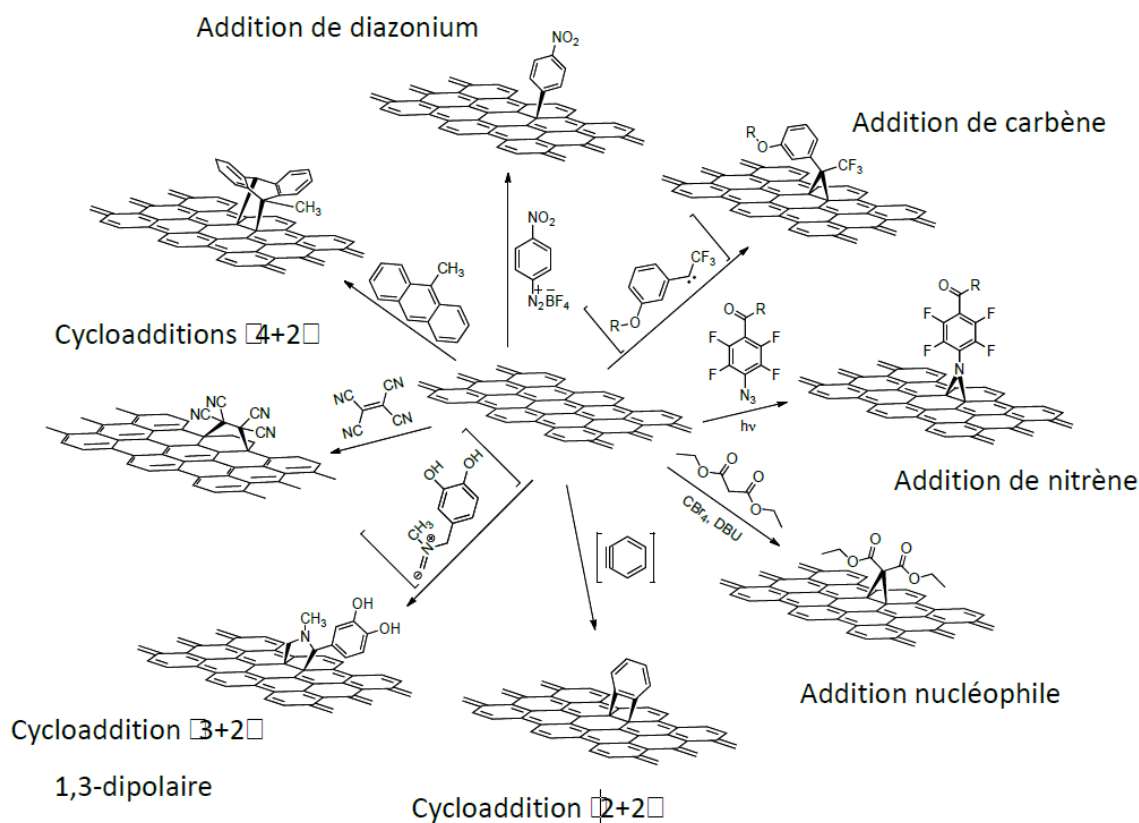


Figure 35. Fonctionnalisation covalente du graphène « exemples des réactions réalisées sur le graphène »¹⁴¹

Généralement, la fonctionnalisation des matériaux par des groupements fonctionnels dépend de la nature du matériau et de l'utilisation prévue de ce dernier. Contrairement au cas de graphène où l'absence des fonctions chimiques favorise la fonctionnalisation non-covalente pour ne pas altérer les propriétés électroniques du matériau en question, dans le cas de l'oxyde de graphène, la fonctionnalisation covalente est privilégiée en raison de la présence des groupements fonctionnels en surface, ce qui permet d'effectuer des réactions de substitution, d'addition ou d'ouverture de l'époxyde.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation covalente de l'oxyde de graphène pour lui conférer de nouvelles propriétés chimiques et thermiques très avantageuses, pour une utilisation ultérieure dans le domaine de la catalyse hétérogène.

A titre d'exemple, la phosphorylation permet d'améliorer les propriétés thermiques des matériaux dérivés de GO. Dans la littérature, la phosphorylation de GO a été largement étudiée pour préparer des matériaux fonctionnels appliqués dans différents domaines notamment en catalyse.

II.3.1- Phosphorylation de l'oxyde de graphène

Dans notre équipe, des travaux ont été réalisés sur la phosphorylation de divers matériaux destinés pour diverses applications. Nous pouvons citer l'exemple de la phosphorylation de la cellulose, des argiles et l'élaboration de nouveaux composites de type chitosane-phosphorylé (figure 36).¹⁴² Grâce à ces modifications, les matériaux en question ont présenté des meilleures propriétés thermiques et mécaniques par rapport aux matériaux de départ.

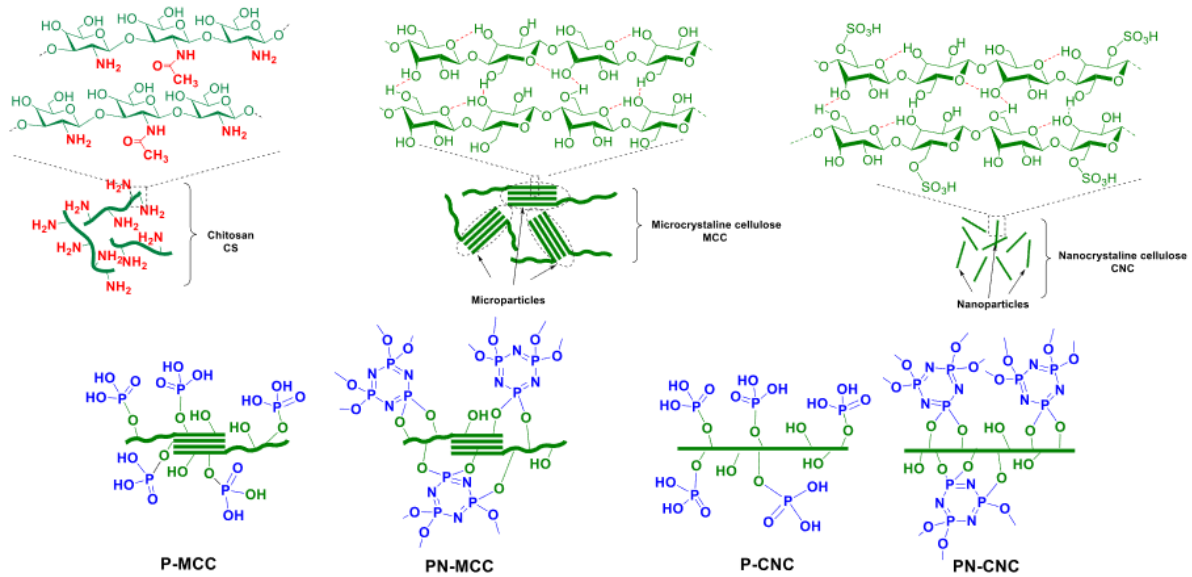


Figure 36. Phosphorylation de la cellulose¹⁴²

Dans le cas de l'oxyde de graphène, des travaux dans notre groupe ont été effectués en utilisant plusieurs agents de phosphorylation (figure 37).¹⁴³ Il a été montré que l'incorporation du phosphore dans la structure du GO lui confère une excellente stabilité thermique et chimique, contournant les limitations du GO notamment son instabilité thermique. De plus, Une nette amélioration a été observée quant à la stabilité des nanoparticules d'or formées par réduction chimique en surface du GO phosphorylé.

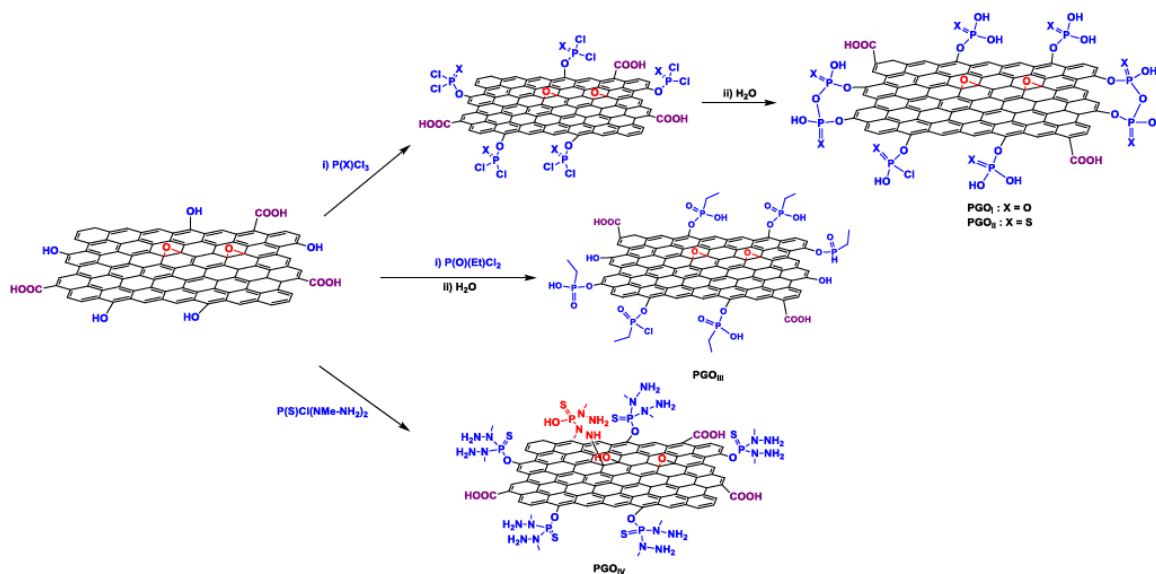


Figure 37. Phosphorylation de l'oxyde de graphène¹⁴³

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un état d'art sur les propriétés fondamentales des quantum dots dans une première partie. La deuxième partie est consacrée aux deux matériaux utilisés comme supports solides des QDs, il s'agit de la silice mésoporeuse de type SBA-15 et l'oxyde de graphène. Les propriétés électroniques et optiques des QDs sont discutées avant de s'intéresser à la synthèse des nanocristaux de phosphore d'indium, le matériau sélectionné pour cette étude du fait de l'absence des éléments toxiques comme le cadmium. Une petite introduction sur l'utilisation des QDs en photocatalyse souligne l'importance de la position des niveaux électroniques, ajustables avec la taille, et l'influence que peuvent avoir les ligands de surface.

La seconde partie de ce chapitre a été consacrée aux supports des QDs sélectionnés pour cette étude, à savoir la silice mésoporeuse et l'oxyde de graphène. La silice mésoporeuse, en particulier la SBA-15, est largement utilisée en catalyse hétérogène pour supporter les nanoparticules en raison de sa structure ordonnée, de sa surface spécifique élevée et de sa taille des pores adaptée. La fonctionnalisation de la silice mésoporeuse permet de moduler la porosité et les propriétés de surface du SBA-15, telles que la polarité. Enfin, la dernière partie de ce chapitre présente une synthèse bibliographique sur les matériaux dérivés du graphène, en mettant en évidence leur intérêt dans différents domaines tels que le renforcement de matrices polymères et la catalyse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. Kisch. Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications. WILEY-VCH. **2014**.
- [2] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals, *JETP Lett.*, **1981**, 34, 345- 349.
- [3] L. E. Brus. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem Phys.* **1984**, 80, 4403–4409.
- [4] V Biju, T Itoh, A Anas, A Sujith, M Ishikawa. Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: syntheses, optical properties, and biological applications. *Anal Bioanal Chem.* **2008**, 391, 2469–2495.
- [5] Q. Zhao, P. A. Graf, W. B. Jones, A. Franceschetti, J. Li, L. -W. Wang, K. Kim, Shape dependence of band-edge exciton fine structure in CdSe nanocrystals. *Nano Lett.* **2007**, 7, 3274-3280.
- [6] M. H. J. Oh, D. J. Gentleman, G. D. Scholes, Water soluble quantum dot nanoclusters: energy migration in artificial materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 5079-5085.
- [7] Y. Kobayashi, T. Nishimura, H. Yamaguchi, N. Tamai, Effect of surface defects on aufer recombination colloidal CdS quantum dots, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 1051-1055.
- [8] D. Dai, X. Guo, J. Fan, Identification of luminescent surface defect in SiC quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, 106, 053115.
- [9] Talapin, D.V.; Mekis, I.; Gotzinger, S.; Kornowski, A.; Benson, O.; Weller, H., CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core–Shell–Shell Nanocrystals *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, 108, 49, 18826-18831.
- [10] P. Reiss, M. Protière, L. Li, Core/Shell Semiconductor Nanocrystals, *Small*, **2009**, 2, 154-168
- [11] Haubold, S.; Haase, M.; Kornowski, A.; Weller, H., Strongly Luminescent InP/ZnS Core ± Shell Nanoparticles. *ChemPhysChem*, **2001**, 2, 331–334.
- [12] Murray, C. B., Norris, D. J., and Bawendi, M. G., Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 19, pp. 8706–8715. 29
- [13] S. Tamang; C. Lincheneau; Y. Hermans; S. Jeong and P. Reiss. Chemistry of InP Nanocrystal Syntheses. *Chem. Mater.* **2016**, 28, 2491-2506
- [14] Guzelian, A. A.; Katari, J. E. B.; Kadavanich, A. V.; Banin, U.; Hamad, K.; Juban, E.; Alivisatos, A. P.; Wolters, R. H.; Arnold, C. C.; Heath, J. R. Synthesis of Size-Selected, Surface-Passivated InP Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100 (17), 7212–7219.
- [15] A. Cros-Gagneux, F. Delpech, C. Nayral, A. Cornejo, Y. Coppel, and B. Chaudret. Surface Chemistry of InP Quantum Dots: A Comprehensive Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**. 132, 51, 18147–18157.
- [16] Xie, R.; Battaglia, D.; Peng, X. Colloidal InP Nanocrystals as Efficient Emitters Covering Blue to Near-Infrared. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (50), 15432–15433
- [17] LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72 (11), 4847-4854.
- [18] Healy, M. D. et al The reaction of indium(III) chloride with tris(trimethylsilyl)phosphine: a novel route to indium phosphide. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 359–360.
- [19] Micic, O. I.; Curtis, C. J.; Jones, K. M.; Sprague, J. R.; Nozik, A. J. Synthesis and Characterization of InP Quantum Dots. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4966-4969.
- [20] Battaglia, D.; Peng, X. Formation of High Quality InP and InAs Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent. *Nano Lett.* **2002**, 2, 1027- 1030
- [21] Lucey, D. W.; MacRae, D. J.; Furis, M.; Sahoo, Y.; Cartwright, A. N.; Prasad, P. N. *Chem. Mater.* **2005**, 17 (14), 3754-3762.

- [22] E. A. Baquero, H. Virieux, R. A. Swain, A. Gillet, A. Cros-Gagneux, Y. Coppel, B. Chaudret, C. Nayral, and F. Delpech. Synthesis of Oxide-Free InP Quantum Dots: Surface Control and H₂-Assisted Growth. *Chem. Mater.* **2017**, 29, 22, 9623–9627
- [23] Allen, P. M.; Walker, B. J.; Bawendi, M. G. Mechanistic Insights into the Formation of InP Quantum Dots. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 760-762.
- [24] Joung, S.; Yoon, S.; Han, C.-S.; Kim, Y.; Jeong, S. Facile synthesis of uniform large-sized InP nanocrystal quantum dots using tris(tert-butyldimethylsilyl)phosphine. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, 7, 93. 30
- [25] Harris, D. K.; Bawendi, M. G. Improved Precursor Chemistry for the Synthesis of III-V Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20211-20213
- [26] Gary, D. C.; Glassy, B. A.; Cossairt, B. M. Investigation of Indium Phosphide Quantum Dot Nucleation and Growth Utilizing Triarylsilylphosphine Precursors. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1734-1744
- [27] D. C. Gary, M. W. Terban, S. J. L. Billinge, and B. M. Cossairt. Two-Step Nucleation and Growth of InP Quantum Dots via Magic-Sized Cluster Intermediates. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 4, 1432–1441.
- [28] M. D. Tessier, D. Dupont, K. De Nolf, J. De Roo, and Z. Hens. Economic and Size-Tunable Synthesis of InP/ZnE (E = S, Se) Colloidal Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 13, 4893–4898.
- [29] Matsumoto, T.; Maenosono, S.; Yamaguchi, Y. Organometallic Synthesis of InP Quantum Dots Using Tris(Dimethylamino)Phosphine as a Phosphorus Source. *Chem. Lett.* **2004**, 33 (11), 1492–1493.
- [30] Song, W.-S.; Lee, H.-S.; Lee, J. C.; Jang, D. S.; Choi, Y.; Choi, M.; Yang, H. Amine-Derived Synthetic Approach to Color-Tunable InP/ZnS Quantum Dots with High Fluorescent Qualities. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, 15 (6), 1750.
- [31] Chen, O.; Zhao, J.; Chauhan, V. P.; Cui, J.; Wong, C.; Harris, D. K.; Wei, H.; Han, H.-S.; Fukumura, D.; Jain, R. K.; et al. Compact High-Quality CdSe–CdS Core–Shell Nanocrystals with Narrow Emission Linewidths and Suppressed Blinking. *Nat. Mater.* **2013**, 12 (5), 445–451.
- [32] Steckel, J. S.; Zimmer, J. P.; Coe-Sullivan, S.; Stott, N. E.; Bulović, V.; Bawendi, M. G. Blue Luminescence from (CdS)ZnS Core–Shell Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43 (16), 2154–2158.
- [33] Li, L.; Reiss, P. One-Pot Synthesis of Highly Luminescent InP/ZnS Nanocrystals without Precursor Injection. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (35), 11588–11589.
- [34] Won, Y.-H.; Cho, O.; Kim, T.; Chung, D.-Y.; Kim, T.; Chung, H.; Jang, H.; Lee, J.; Kim, D.; Jang, E. Highly Efficient and Stable InP/ZnSe/ZnS Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Nature* 2019, 575 (7784), 634–638
- [35] H. Virieux, M. L. Troedec, A. Cros-Gagneux, W.S. Ojo, F. Delpech, C. Nayral, H. Martinez, and B. Chaudret, InP/ZnS Nanocrystals: Coupling NMR and XPS for Fine Surface and Interface Description, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 48, 19701–19708.
- [36] R. Yadav, Y. Kwon, C. Rivaux, C. Saint-Pierre, W. L. Ling, and P. Reiss, Narrow Near-Infrared Emission from InP QDs Synthesized with Indium(I) Halides and Aminophosphine. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 5970–5981.
- [37] García de Arquer, F. P.; Talapin, D. V.; Klimov, V. I.; Arakawa, Y.; Bayer, M.; Sargent, E. H. Semiconductor Quantum Dots: Technological Progress and Future Challenges. *Science*, **2021**, 373 (6555), 8541.
- [38] Lee, Y.-L.; Lo, Y.-S. Highly Efficient Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell Based on Co-Sensitization of CdS/CdSe. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19 (4), 604–609
- [39] Saeboe, A. M.; Nikiforov, A. Yu.; Toufanian, R.; Kays, J. C.; Chern, M.; Casas, J. P.; Han, K. Piryatinski, A.; Jones, D.; Dennis, A. M. Extending the Near-Infrared Emission Range

- of Indium Phosphide Quantum Dots for Multiplexed In Vivo Imaging. *Nano Lett.* **2021**, 21 (7), 3271–3279.
- [40] Li, Jing-Yu, LI, Yue-Hua, QI, Ming-Yu, et al. Selective organic transformations over cadmium sulfide-based photocatalysts. *ACS Catalysis*, **2020**, 10, 11, 6262–6280.
- [41] Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322–5363.
- [42] Skubi, K. L.; Blum, T. R.; Yoon, T. P. Dual Catalysis Strategies in Photochemical Synthesis. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10035–10074.
- [43] Cheng, W.-M.; Shang, R. Transition Metal-Catalyzed Organic Reactions under Visible Light: Recent Developments and Future Perspectives. *ACS Catal.* **2020**, 10, 9170–9196.
- [44] White, J. L.; Baruch, M. F.; Pander, J. E.; Hu, Y.; Fortmeyer, I. C.; Park, J. E.; Zhang, T.; Liao, K.; Gu, J.; Yan, Y.; et al. Light-Driven Heterogeneous Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 12888–12935.
- [45] Banerjee, T.; Gottschling, K.; Savasci, G.; Ochsenfeld, C.; Lotsch, B. V. H₂ Evolution with Covalent Organic Framework Photocatalysts. *ACS Energy Lett.* **2018**, 3, 400–409.
- [46] Wang, L.; Fan, H.; Bai, F. Porphyrin-Based Photocatalysts for Hydrogen Production. *MRS Bull.* **2020**, 45, 49–56.
- [47] LU, Haipeng, HUANG, Zhiyuan, MARTINEZ, Marissa S., et al. Transforming energy using quantum dots. *Energy & Environmental Science*, **2020**, 13, 5, 1347–1376
- [48] Vokhmintcev, K. V., Samokhvalov, P. S., & Nabiev, I. Charge transfer and separation in photoexcited quantum dot-based systems. *Nano Today*, **2016**, 11(2), 189–211.
- [49] Smith, Andrew M. et Nie, Shuming. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. *Accounts of chemical research*, **2010**, 43, 2, 190–200.
- [50] D. A. Wheeler and J. Z. Zhang, Exciton dynamics in semiconductor nanocrystals, *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 2878–2896.
- [51] F.-K. Shang, M.-Y. Qi, C.-L. Tan, Z.-R. Tang and Y.-J. Xu, Nanoscale Assembly of CdS/BiVO₄ Hybrids for Coupling Selective Fine Chemical Synthesis and Hydrogen Production under Visible Light, *ACS. Phys. Chem. Au*, **2022**, 2, 216–224.
- [52] X. Lin, S.-H. Li, K.-Q. Lu, Z.-R. Tang and Y.-J. Xu, Constructing film composites of silicon nanowires@ CdS quantum dot arrays with ameliorated photocatalytic performance, *New J. Chem.*, **2018**, 42, 14096–14103
- [53] M.-H. Sun, M.-Y. Qi, Z.-R. Tang and Y.-J. Xu, Dual cocatalysts decorated CdS nanoparticles for efficient dehydrocoupling of thiols into disulfides, *Appl. Catal., B*, **2023**, 321, 122019
- [54] S. V. Kilina, P. K. Tamukong and D. S. Kilin, Surface chemistry of semiconducting quantum dots: Theoretical perspectives, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, 49, 2127–2135
- [55] S. Chen, Y. Qi, C. Li, K. Domen and F. Zhang, Surface Strategies for Particulate Photocatalysts toward Artificial Photosynthesis, *Joule*, **2018**, 2, 2260–2288.
- [56] E. Hofman, R. J. Robinson, Z.-J. Li, B. Dzikovski and W. Zheng, Controlled dopant migration in CdS/ZnS core/shell quantum dots, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 8878–8885
- [57] S. K. Haram, A. Kshirsagar, Y. D. Gujarathi, P. P. Ingole, O. A. Nene, G. B. Markad and S. P. Nanavati, Quantum confinement in CdTe quantum dots: investigation through cyclic voltammetry supported by density functional theory (DFT), *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 6243–6249.
- [58] Weiss, E. A. Designing the surfaces of semiconductor quantum dots for colloidal photocatalysis. *ACS Energy Letters*, **2017**, 2, 5, 1005–1013
- [59] A. Nag, D. S. Chung, D. S. Dolzhnikov, N. M. Dimitrijevic, S. Chattopadhyay, T. Shibata and D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 13604–13615.

- [60] X.-B. Li, B. Liu, M. Wen, Y.-J. Gao, H.-L. Wu, M.-Y. Huang, Z.-J. Li, B. Chen, C.-H. Tung and L.-Z. Wu, *Adv. Sci.*, **2016**, 3, 1500282.
- [61] P. R. Brown, D. Kim, R. R. Lunt, N. Zhao, M. G. Bawendi, J. C. Grossman and V. Bulović, *ACS Nano*, **2014**, 8, 5863–5872.
- [62] M. A. Boles, D. Ling, T. Hyeon and D. V. Talapin, The surface science of nanocrystals, *Nat. Mater.*, 2016, 15, 141–153
- [63] T. X. Ding, J. H. Olshansky, S. R. Leone and A. P. Alivisatos, Efficiency of hole transfer from photoexcited quantum dots to covalently linked molecular species, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 2021–2029.
- [64] J. H. Olshansky, T. X. Ding, Y. V. Lee, S. R. Leone and A. P. Alivisatos, Hole transfer from photoexcited quantum dots: the relationship between driving force and rate, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 15567–15575.
- [65] Z. Zhang, K. Edme, S. Lian and E. A. Weiss, Enhancing the rate of quantum-dot-photocatalyzed carbon–carbon coupling by tuning the composition of the dot's ligand shell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 4246–4249
- [66] X. Wu, S. Xie, C. Liu, C. Zhou, J. Lin, J. Kang, Q. Zhang, Z. Wang and Y. Wang, Ligand-controlled photocatalysis of CdS quantum dots for lignin valorization under visible light, *ACS Catal.*, **2019**, 9, 8443–8451.
- [67] X.-B. Fan, S. Yu, X. Wang, Z.-J. Li, F. Zhan, J.-X. Li, Y.-j. Gao, A.-D. Xia, Y. Tao, X.-B. Li, L.-P. Zhang, C.-H. Tung and L.-Z. Wu, Susceptible surface sulfide regulates catalytic activity of CdSe quantum dots for hydrogen photogeneration, *Adv. Mater.*, **2019**, 31, 1804872.
- [68] A. Li, W. Zhu, C. Li, T. Wang and J. Gong, Rational design of yolk–shell nanostructures for photocatalysis, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48, 1874–1907.
- [69] F.-K. Shang, Y.-H. Li, M.-Y. Qi, Z.-R. Tang and Y.-J. Xu, Photocatalytic materials for sustainable chemistry via cooperative photoredox catalysis, *Catal.Today*, **2023**, 410, 85–101
- [70] Wang, D. Y., Yin, Y. Y., Feng, C. W., & Shen, Y. M. Advances in homogeneous photocatalytic organic synthesis with colloidal quantum dots. *Catalysts*, **2021**, 11(2), 275.
- [71] Yuan, Y., Jin, N., Saghy, P., Dube, L., Zhu, H., & Chen, O. Quantum dot photocatalysts for organic transformations. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2021**, 12(30), 7180-7193.
- [72] S. C. Jensen, S. Bettis Homan and E. A. Weiss, Photocatalytic conversion of nitrobenzene to aniline through sequential proton-coupled one-electron transfers from a cadmium sulfide quantum dot, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 1591–1600.
- [73] P. Wang, X. Li, J. Fang, D. Li, J. Chen, X. Zhang, Y. Shao and Y. He, A facile synthesis of CdSe quantum dots-decorated anatase TiO₂ with exposed {0 0 1} facets and its superior photocatalytic activity, *Appl. Catal., B*, **2016**, 181, 838–847
- [74] M.-H. Huang, X.-C. Dai, T. Li, Y.-B. Li, Y. He, G. Xiao and F.-X. Xiao, Stimulating charge transfer over quantum dots via ligand-triggered layer-by-layer assembly toward multifarious photoredox organic transformation, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 9721–9734.
- [75] S. Hou, M.-H. Huang, Y.-B. Li, S. Xu, X. Lin, X.-Y. Fu and F.-X. Xiao, Confinement of Quantum Dots in between Monolayered Graphene Nanosheets for Arousing Boosted Multifarious Photoredox Selective Organic Transformation, *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 16654–16664.
- [76] A. W. Mureithi, Y. Sun, T. Mani, A. R. Howell and J. Zhao, Impact of hole scavengers on photocatalytic reduction of nitrobenzene using cadmium sulfide quantum dots, *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2022**, 3, 100889.

- [77] P. Wang, X. Zhou, Y. Shao, D. Li, Z. Zuo and X. Liu, CdS quantum dots-decorated InOOH: Facile synthesis and excellent photocatalytic activity under visible light, *J. Colloid Interface Sci.*, **2021**, 601, 186–195
- [78] G. Palmisano, E. Garc'ia-L'opez, G. Marc'i, V. Loddo, S. Yurdakal, V. Augugliaro and L. Palmisano, Advances in selective conversions by heterogeneous photocatalysis, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7074–7089
- [79] G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro and L. Palmisano, Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry, *Chem. Commun.*, **2007**, 3425–3437
- [80] M. Zhang, Q. Wang, C. Chen, L. Zang, W. Ma and J. Zhao, Oxygen Atom Transfer in the Photocatalytic Oxidation of Alcohols by TiO₂: Oxygen Isotope Studies, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 6081–6084.
- [81] L.-M. Zhao, Q.-Y. Meng, X.-B. Fan, C. Ye, X.-B. Li, B. Chen, V. Ramamurthy, C.-H. Tung and L.-Z. Wu, Photocatalysis with quantum dots and visible light: selective and efficient oxidation of alcohols to carbonyl compounds through a radical relay process in water, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2017**, 56, 3020–3024
- [82] M.-Y. Qi, Y.-H. Li, M. Anpo, Z.-R. Tang and Y.-J. Xu, Efficient photoredox-mediated C–C coupling organic synthesis and hydrogen production over engineered semiconductor quantum dots, *ACS Catal.*, **2020**, 10, 14327–14335.
- [83] K. P. McClelland and E. A. Weiss, Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde or C–C coupled products by visible-light-absorbing quantum dots, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, 2, 92–96
- [84] Q. Guo, F. Liang, X.-B. Li, Y.-J. Gao, M.-Y. Huang, Y. Wang, S.-G. Xia, X.-Y. Gao, Q.-C. Gan, Z.-S. Lin, C.-H. Tung and L.-Z. Wu, Efficient and selective CO₂ reduction integrated with organic synthesis by solar energy, *Chem*, **2019**, 5, 2605–2616
- [85] X.-B. Fan, S. Yu, X. Wang, Z.-J. Li, F. Zhan, J.-X. Li, Y.-j. Gao, A.-D. Xia, Y. Tao, X.-B. Li, L.-P. Zhang, C.-H. Tung and L.-Z. Wu, Susceptible surface sulfide regulates catalytic activity of CdSe quantum dots for hydrogen photogeneration, *Adv. Mater.*, **2019**, 31, 1804872.
- [86] S. Yu, Z.-J. Li, X.-B. Fan, J.-X. Li, F. Zhan, X.-B. Li, Y. Tao, C.-H. Tung and L.-Z. Wu, Vectorial Electron Transfer for Improved Hydrogen Evolution by Mercaptopropionic-Acid-Regulated CdSe Quantum-Dots–TiO₂–Ni(OH)₂ Assembly, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 642–649
- [87] QI, Ming-Yu, CONTE, Marco, TANG, Zi-Rong, et al. Engineering Semiconductor Quantum Dots for Selectivity Switch on High-Performance Heterogeneous Coupling Photosynthesis. *ACS nano*, **2022**, 16, 10, 17444–17453
- [88] X.-B. Li, Z.-J. Li, Y.-J. Gao, Q.-Y. Meng, S. Yu, R. G. Weiss, C.-H. Tung and L.-Z. Wu, Mechanistic insights into the interface-directed transformation of thiols into disulfides and molecular hydrogen by visible-light irradiation of quantum dots, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, 53, 2085–2089.
- [89] J. A. Caputo, L. C. Frenette, N. Zhao, K. L. Sowers, T. D. Krauss and D. J. Weix, General and efficient C–C bond forming photoredox catalysis with semiconductor quantum dots, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 4250–4253.
- [90] C. Huang, J. Qiao, R.-N. Ci, X.-Z. Wang, Y. Wang, J.-H. Wang, B. Chen, C.-H. Tung and L.-Z. Wu, Quantum dots enable direct alkylation and arylation of allylic C (sp³)–H bonds with hydrogen evolution by solar energy, *Chem*, **2021**, 7, 1244–1257.
- [91] R. S. J. Proctor and R. J. Phipps, Recent advances in minisci-type reactions, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2019**, 58, 13666–13699
- [92] Q.-J. Yao and B.-F. Shi, Quantum-dot-photocatalyzed production of allylic C–C products with hydrogen evolution, *Chem*, **2021**, 7, 1405–1406

- [93] G. Liang, J.-H. Wang, T. Lei, Y.-Y. Cheng, C. Zhou, Y.-J. Chen, C. Ye, B. Chen, C.-H. Tung and L.-Z. Wu, Direct C–H thiolation for selective cross-coupling of arenes with thiophenols via aerobic visible-light catalysis, *Org. Lett.*, **2021**, 23, 8082–8087
- [94] C. Huang, R.-N. Ci, J. Qiao, X.-Z. Wang, K. Feng, B. Chen, C.-H. Tung and L.-Z. Wu, Direct Allylic C(sp³)–H and Vinylic C(sp²)–H Thiolation with Hydrogen Evolution by Quantum Dots and Visible Light, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2021**, 60, 11779–11783.
- [95] M.-Y. Qi, M. Conte, M. Anpo, Z.-R. Tang and Y.-J. Xu, Cooperative coupling of oxidative organic synthesis and hydrogen production over semiconductor-based photocatalysts, *Chem. Rev.*, **2021**, 121, 13051–13085
- [96] D. W. Wakerley, M. F. Kuehnel, K. L. Orchard, K. H. Ly, T. E. Rosser and E. Reisner, Solar-driven reforming of lignocellulose to H₂ with a CdS/CdOx photocatalyst, *Nat. Energy*, **2017**, 2, 17021
- [97] X. Wu, X. Fan, S. Xie, J. Lin, J. Cheng, Q. Zhang, L. Chen and Y. Wang, Solar energy-driven lignin-first approach to full utilization of lignocellulosic biomass under mild conditions, *Nat. Catal.*, **2018**, 1, 772–780
- [98] Ragauskas, Arthur J., Beckham, Gregg T., Bidy, Mary J., et al. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. *Science*, **2014**, 344, 6185,1246843.
- [99] X. Wu, N. Luo, S. Xie, H. Zhang, Q. Zhang, F. Wang and Y. Wang, Photocatalytic transformations of lignocellulosic biomass into chemicals, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49, 6198–6223
- [100] N. Luo, M. Wang, H. Li, J. Zhang, H. Liu and F. Wang, Photocatalytic oxidation–hydrogenolysis of lignin β-O-4 models via a dual light wavelength switching strategy, *ACS Catal.*, **2016**, 6, 7716–7721
- [101] I. Bosque, G. Magallanes, M. Rigoulet, M. D. Karkas and C. R. J. Stephenson, Redox catalysis facilitates lignin depolymerization, *ACS Cent. Sci.*, **2017**, 3, 621–628.
- [102] M. J. Enright, K. Gilbert-Bass, H. Sarsito and B. M. Cossairt, Photolytic C–O bond cleavage with quantum dots, *Chem. Mater.*, **2019**, 31, 2677–2682
- [103] Chakraborty, Indra Narayan, Roy, Soumendu, Devatha, Gayathri, et al. InP/ZnS quantum dots as efficient visible-light photocatalysts for redox and carbon–carbon coupling reactions. *Chem Mater*, **2019**, 31, 7, 2258–2262.
- [104] Yu, Shan, Fan, Xiang-Bing, Wang, Xian, et al. Efficient photocatalytic hydrogen evolution with ligand engineered all-inorganic InP and InP/ZnS colloidal quantum dots. *Nature communications*, **2018**, 9, 1, 4009.
- [105] Do, Khai H., Kumar, D. Praveen, Rangappa, A. Putta, et al. Indium phosphide quantum dots integrated with cadmium sulfide nanorods for photocatalytic carbon dioxide reduction. *ChemCatChem*, **2020**, 12, 18, 4550–4557.
- [106] D. Mark E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, **2002**, 417, 6891, 813–821.
- [107] Parlett, MA, Wilson, Karen, and Adam F. Hierarchical porous materials: catalytic applications. *Chemical Society Reviews*, **2013**, 42, 9, 3876–3893.
- [108] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry*, **1985**, 57, 603–619.
- [109] Livage, J., Henry, M., & Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in solid state chemistry*, **1988**, 18(4), 259–341.
- [110] KRESGE, CT, LEONOWICZ, M. E., ROTH, W. Jelal, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *nature*, **1992**, 359, 6397, 710–712.
- [111] BECK, J. Scott, VARTULI, Jo C., ROTH, W. Jelal, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 27, 10834–10843.

- [112] WECKHUYSEN, Bert M. et YU, Jihong. Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chemical Society Reviews*, **2015**, 44, 20, 7022-7024.
- [113] HOFFMANN, Frank, CORNELIUS, Maximilian, MORELL, Jürgen, Michael Fröba. Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, 45, 20, 3216-3251.
- [114] Yu, X., & Williams, C. T. Recent Advances in the Applications of Mesoporous Silica in Heterogenous Catalysis. *Catalysis Science & Technology*. **2022**, 12, 5765-5794
- [115] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science*. **1998**, 279, 548.
- [116] GALARNEAU, Anne, DESPLANTIER-GISCARD, Delphine, DI RENZO, Francesco, *et al.* Thermal and mechanical stability of micelle-templated silica supports for catalysis. *Catalysis Today*, **2001**, 68,1-3,191-200
- [117] ATTARD, George S., GLYDE, Joanna C., et GÖLTNER, Christine G. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. *Nature*, **1995**, 378, 6555, 366-368.
- [118] Ferenc, M., Katir, N., Miłowska, K., Bousmina, M., Majoral, J. P., Bryszewska, M., & El Kadib, A. Haemolytic activity and cellular toxicity of SBA-15-type silicas: elucidating the role of the mesostructure, surface functionality and linker length. *Journal of Materials Chemistry B*, **2015**, 3(13), 2714-2724.
- [119] Ferenc, M., Katir, N., Miłowska, K., Bousmina, M., Brahmi, Y., Felczak, A., ... & El Kadib, A. Impact of mesoporous silica surface functionalization on human serum albumin interaction, cytotoxicity and antibacterial activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, 231, 47-56.
- [120] Inagaki, S., Guan, S., Fukushima, Y., Ohsuna, T., & Terasaki, O. Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121(41), 9611-9614.
- [121] Loy, D. A., & Shea, K. J. Bridged polysilsesquioxanes. Highly porous hybrid organic-inorganic materials. *Chemical Reviews*, **1995**, 95(5), 1431-1442.
- [122] Hoffmann, F., & Fröba, M. Vitalising porous inorganic silica networks with organic functions—PMOs and related hybrid materials. *Chemical Society Reviews*, **2011**, 40(2), 608-620.
- [123] Allen, M. J., Tung, V. C., & Kaner, R. B. (2010). Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical reviews*, **2010**, 110(1), 132-145.
- [124] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, **2004**, 306, 666-669
- [125] Geim, A. K., & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature materials*, **2007**, 6(3), 183-191.
- [126] Inagaki, M., Kim, Y. A., & Endo, M. Graphene: preparation and structural perfection. *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, 21(10), 3280-3294.
- [127] Wang, X. Y., Narita, A., & Müllen, K. Precision synthesis versus bulk-scale fabrication of graphenes. *Nature Reviews Chemistry*, **2017**. 2(1), 0100.
- [128] Chen, X., Zhang, L., & Chen, S. Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals*, **2015**. 210, 95-108.
- [129] Mishra, N., Boeckl, J., Motta, N., & Iacopi, F. Graphene growth on silicon carbide: A review. *physica status solidi (a)*, 2016, 213(9), 2277-2289.
- [130] Kim, C. D., Min, B. K., & Jung, W. S. Preparation of graphene sheets by the reduction of carbon monoxide. *Carbon*, 2009, 47(6), 1610-1612.
- [131] Van Noorden, R. Production: Beyond sticky tape. *Nature*, 2012, 483(7389), S32-S33.

- [132] Ruan, G., Sun, Z., Peng, Z., & Tour, J. M. Growth of graphene from food, insects, and waste. *ACS nano*, 2011, 5(9), 7601-7607.
- [133] Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., & Ruoff, R. S. Graphene-based composite materials. *nature*, 2006, 442, 282-286.
- [134] Navalon, S., Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., & Garcia, H. Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 312, 99-148.
- [135] Boretti, A., Al-Zubaidy, S., Vaclavikova, M., Al-Abri, M., Castelletto, S., & Mikhalovsky, S. Outlook for graphene-based desalination membranes. *npj Clean Water*, 2018, 1(1), 5.
- [136] Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80(6), 1339-1339.
- [137] Brodie, B. C. XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, 1859, (149), 249-259.
- [138] Staudenmaier, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1898, 31(2), 1481-1487.
- [139] Georgakilas, V., Otyepka, M., Bourlinos, A. B., Chandra, V., Kim, N., Kemp, K. C., & Kim, K. S. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chemical reviews*, 2012. 112(11), 6156-6214.
- [140] Georgakilas, V., Tiwari, J. N., Kemp, K. C., Perman, J. A., Bourlinos, A. B., Kim, K. S., & Zboril, R. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications. *Chemical reviews*, 2016, 116(9), 5464-5519.
- [141] Yu, W., Sisi, L., Haiyan, Y., & Jie, L. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. *RSC advances*, 2020, 10(26), 15328-15345.
- [142] Blilid, S., Kędzierska, M., Miłowska, K., Wrońska, N., El Achaby, M., Katir, N., and El Kadib, A. Phosphorylated micro- and nanocellulose-filled chitosan nanocomposites as fully sustainable, biologically active bioplastics. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(50), 18354-18365.
- [143] Anouar, A., Katir, N., Mamede, A. S., Aboulaich, A., Draoui, K., Royer, S., & El Kadib, A. Synthesis and multifaceted use of phosphorylated graphene oxide: growth of titanium dioxide clusters, interplay with gold nanoparticles and exfoliated sheets in bioplastics. *Materials Chemistry Frontiers*, 2019, 3(2), 242-250.
- [144] J. McMurry, Organic Chemistry, 7th Edition edn., 2008.
- [145] D. C. DeJongh, T. Radford, J. D. Hribar, S. Hanessian, M. Bieber, G. Dawson and C. C. Sweeley, Analysis of trimethylsilyl derivatives of carbohydrates by gas chromatography and mass spectrometry, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 1728-1740.
- [146] J.-S. Chen, Y.-F. Ke, H.-Y. Lin, W. Lin, W.-C. Yen, H.-R. Wu and S.-Y. J. S. Luo, Development of a Novel Method for Trimethylsilylation of Saccharides, *Synthesis*, 2021, 53, 2000-2006
- [147] Y. Matsuo, T. Tabata, T. Fukunaga, T. Fukutsuka and Y. Sugie, Preparation and characterization of silylated graphite oxide, *Carbon*, 2005, 43, 2875-2882.
- [148] Wrońska, N., Anouar, A., El Achaby, M., Zawadzka, K., Kędzierska, M., Miłowska, K., & Lisowska, K. Chitosan-functionalized graphene nanocomposite films: interfacial interplay and biological activity. *Materials*, 2020, 13(4), 998.
- [149] Lu, K. Q., Li, Y. H., Tang, Z. R., & Xu, Y. J. Roles of graphene oxide in heterogeneous photocatalysis. *ACS Materials Au*, 2021, 1(1), 37-54.

Chapitre 2 : Synthèse des nanocristaux semi-conducteurs, caractérisations, échange de ligand et photocatalyse en phase homogène

Table des matières

I- Introduction	55
II – Synthèse et caractérisation des QDs cœur/coquille	55
II.1- Synthèse des QDs cœurs coquilles (InP/ZnS)	55
II.1.1- A partir de InCl_3	55
II.1.2- A partir de InI_3	56
II.2- Caractérisation de la partie inorganique des QDs InP/ZnS	57
II.2.1- Caractérisations optiques	57
II.2.2- Caractérisation de la morphologie et la taille	59
II.2.3- Caractérisation par diffraction des rayons X	60
II.2.4- Analyses élémentaires	60
II.2.5- RMN ^{31}P à l'état solide	61
II.3- Caractérisation de la sphère de coordination des QDs	62
II.3.1- Infrarouge	62
II.3.2- RMN ^{13}C à l'état solide	63
III- Echange de ligand à la surface des QDs	64
III.1- Acide 11-mercaptopundécanoïque	65
III.2- Acide mercaptoacétique	66
III.3- Acide mercaptopropanoïque	68
III.4- Acide mercaptobenzoïque	72
IV- Quantum Dots en Photocatalyse homogène	75
IV.1- Réaction de couplage carbone-carbone	75
IV.1.1- Optimisation des conditions de la réaction	77
IV.1.2- Effet de solvant	78
IV.2- Réduction du ferricyanure de potassium	81
IV.2.1- Essais préliminaires	82
IV.2.2- Effet du ligand (longueur de la chaîne carbonée et effets électroniques)	83
IV.2.3- Effet de la concentration des QDs	86

IV.2.4- Effet de la taille des QDs.....	87
V- Conclusion	88
Références bibliographiques	89

I- Introduction

Dans ce chapitre, nous allons détailler la synthèse des quantum dots (QDs) de phosphore d'indium enrobés par une couche de sulfure de zinc que nous utiliserons par la suite en photocatalyse.

Nous avons commencé cette étude par la synthèse des quantum dots InP/ZnS stabilisés par des ligands à longue chaîne carbonée. Puis, l'utilisation des QDs pour faire des réactions de photocatalyse dans l'eau sera décrite après un échange préalable des ligands à leur surface.

II – Synthèse et caractérisation des QDs cœur/coquille

Les synthèses des QDs de InP les plus connues dans la littérature sont celles qui utilisent la tris(triméthylsilyl)phosphine (PTMS) comme précurseur de phosphore.¹ Pourtant, ce précurseur est pyrophorique, très réactif et cher, ce qui rend cette voie de synthèse très coûteuse pour la production à grande échelle. Une méthode alternative de synthèse repose sur l'utilisation d'un autre précurseur de phosphore, la tris(diéthylamino)phosphine (P(NEt₂)₃).² Cette synthèse a été choisie dans ce travail pour sa robustesse, sa mise en œuvre aisée, sa reproductibilité, mais aussi car elle est peu onéreuse.

II.1- Synthèse des QDs cœurs coquilles (InP/ZnS)

La synthèse des cœurs d'InP se fait à partir de trihalogénures d'indium (III) (InX₃, X = Cl, Br, I) et la tris(diéthylamino)phosphine en présence du chlorure de zinc (II) dans un solvant coordonnant, l'oléylamine qui intervient également en tant que réactif dans la synthèse.

II.1.1- A partir de InCl₃

En boîte à gants dans un ballon tricol, InCl₃ et le chlorure de zinc (II) sont mélangés dans l'oléylamine, le mélange est porté à 120°C sous vide pendant 1 heure. Le réacteur est ensuite mis sous argon et la température est augmentée à 180°C. Le précurseur de phosphore est ensuite rapidement injecté et la solution change de couleur pour devenir brune. Le chauffage est maintenu pendant 30 minutes (schéma 1).

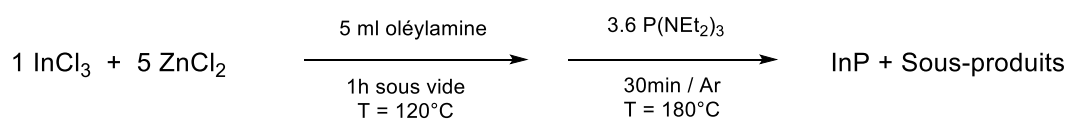


Schéma 1. Synthèse des QDs d'InP

La formation de la coquille de sulfure de zinc se fait par additions lentes successives et alternées de sulfure de trioctylphosphine (TOP-S) et de stéarate de zinc ($\text{Zn}(\text{stéarate})_2$) dans l'octadéc-1-ène (ODE) en utilisant un pousse seringue (figure 1). La température est augmentée par paliers de 180°C à 260°C (schéma 2).

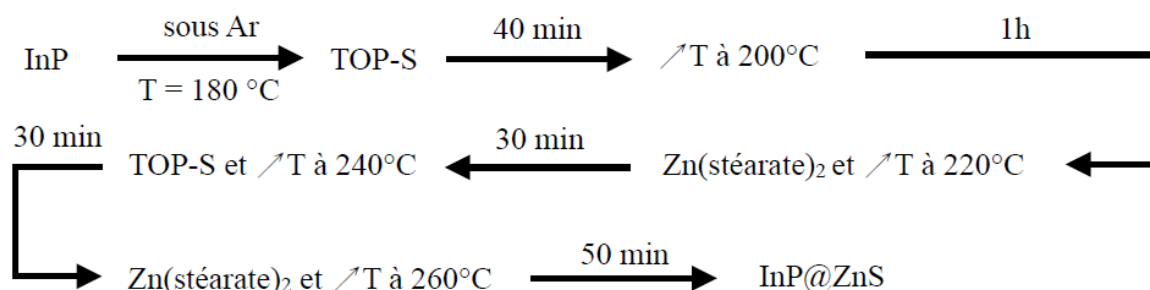


Schéma 2. Protocole d'enrobage des QDs d'InP par ZnS

Tout au long de la formation de la coquille de ZnS, la couleur de la solution devient rouge plus claire. Les QDs sont ensuite lavés trois fois sous argon avec un mélange de solvant (chloroforme) – et de contre solvant (éthanol) et récupérés par centrifugation sous forme de poudre rouge. Enfin, les QDs sont séchés sous vide pendant une heure et conservés en boîte à gants.



Figure 1. Injections lentes pour la formation de la coquille ZnS

II.1.2- A partir de InI_3

Le protocole utilisé est identique, seules les observations changent, la couleur de la solution devient orange après l'injection de la tris(diéthylamino)phosphine. Cette méthode permet d'obtenir des QDs de plus petites tailles comme nous allons le voir dans la partie suivante.

II.2- Caractérisation de la partie inorganique des QDs InP/ZnS

II.2.1- Caractérisations optiques

Les spectres d'absorption et d'émission des deux échantillons sont présentés dans la figure 2. Les spectres d'absorption présentent un pic excitonique à 508 nm (pour les QDs préparés à partir de InI_3) et 584 nm (pour les QDs préparés à partir de InCl_3), et une couleur respectivement verte et rouge. Ils seront appelés dans la suite de ce manuscrit : QDs_{508} (QDs verts) et QDs_{584} (QDs rouges). De plus, un épaulement large à des énergies plus hautes (427 nm pour les QDs verts et 501 nm pour les QDs rouges) correspondant à un deuxième état excitonique.

Les spectres de photoluminescence présentent un maximum d'émission à 555 nm et 630 nm pour les QDs_{508} (QDs verts) et QDs_{584} (QDs rouge) respectivement correspondant aux pics excitoniques. La largeur à mi-hauteur est similaire (65-68 nm) quelle que soit la taille des QDs comme montré sur la figure 2. L'absence d'un deuxième pic à des longueurs d'ondes plus élevées (entre 700 et 800 nm) confirme la passivation parfaite de la surface des cœurs d'InP par la couche de ZnS. Les rendements quantiques obtenus pour les QDs_{584} est de 52%, tandis que celui des QDs_{508} est de 48%. Ces valeurs sont les mêmes que ceux décrits dans la littérature pour la synthèse des QDs en utilisant cette approche.²

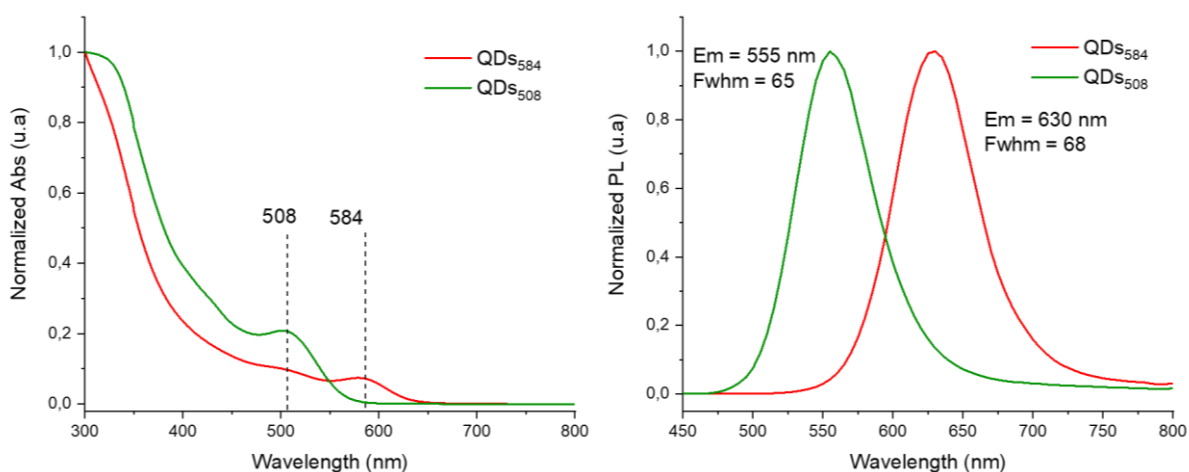


Figure 2. Spectres d'Absorption (Abs) et de photoluminescence (PL) des QDs InP/ZnS en solution

Tous les résultats des propriétés optiques obtenus dans cette étude sont en parfait accord avec les valeurs et données reportés dans la littérature.² Ce qui montre la reproductibilité de

cette méthode de synthèse et elle semble donc, être adéquate pour une application dans le domaine de la catalyse.

Pour comprendre la dynamique de l'émission et obtenir des informations sur les temps de vie de photoluminescence des QDs, des analyses de photoluminescence résolues dans le temps ont été réalisées. L'analyse est effectuée sur les deux échantillons QDs₅₀₈ et QDs₅₈₄ et les allures obtenues sont présentées dans la figure 3.

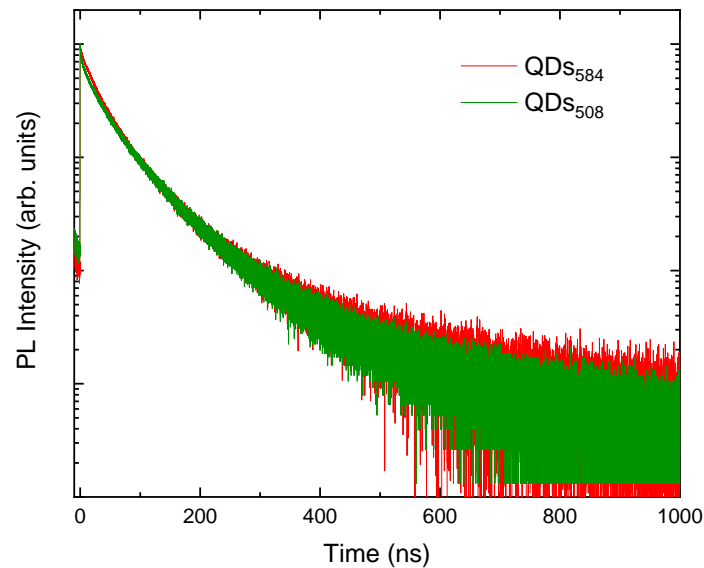


Figure 3. Spectres de photoluminescence résolue dans le temps des deux tailles des QDs

Pour les deux échantillons, les formules extraites des deux courbes obtenues sont bi-exponentielles révèlent deux chemins de recombinaison différents. Les valeurs des temps de vie, d'amplitude et de contributions sont résumés dans le tableau 1. Nous remarquons que le déclin est similaire sur les deux solutions malgré la différence de taille entre les deux types de QDs. Ces résultats sont en accord avec les études réalisées par Biadala et al. sur des QDs préparés selon cette même méthode de synthèse. Elles montrent l'existence de deux types de recombinaison, l'une radiative dont la décroissance est de l'ordre de 20-40 ns et l'autre non radiative due aux liaisons pendantes (centaines de ns).²¹ Dans une étude d'influence de la durée de formation des cœurs d'InP sur la durée de vie de l'exciton, les auteurs ont montré l'existence de deux types de recombinaison avec les mêmes temps de vie de l'exciton que ceux que nous avons obtenus, 40 ns pour la première recombinaison et 130 ns pour la deuxième recombinaison.²²

Tableau 1. Durées de vie et amplitudes d'émission résolues dans le temps calculées pour les deux échantillons

Échantillons	τ_1 (ns)	A ₁	τ_2 (ns)	A ₂
QDs ₅₀₈	44	0,85	130	0,15
QDs ₅₈₄	40	0,85	130	0,15

II.2.2- Caractérisation de la morphologie et la taille

Les images TEM (figure 4) montrent des nanoparticules de forme sphérique. Les QDs₅₀₈ (QDs verts) ont un diamètre de 2.4 ± 0.3 nm. Les QDs₅₈₄ (QDs rouge) présentent un diamètre de 3.5 ± 0.4 nm. La difficulté pour les observer réside dans leur petite taille et surtout leur faible contraste.

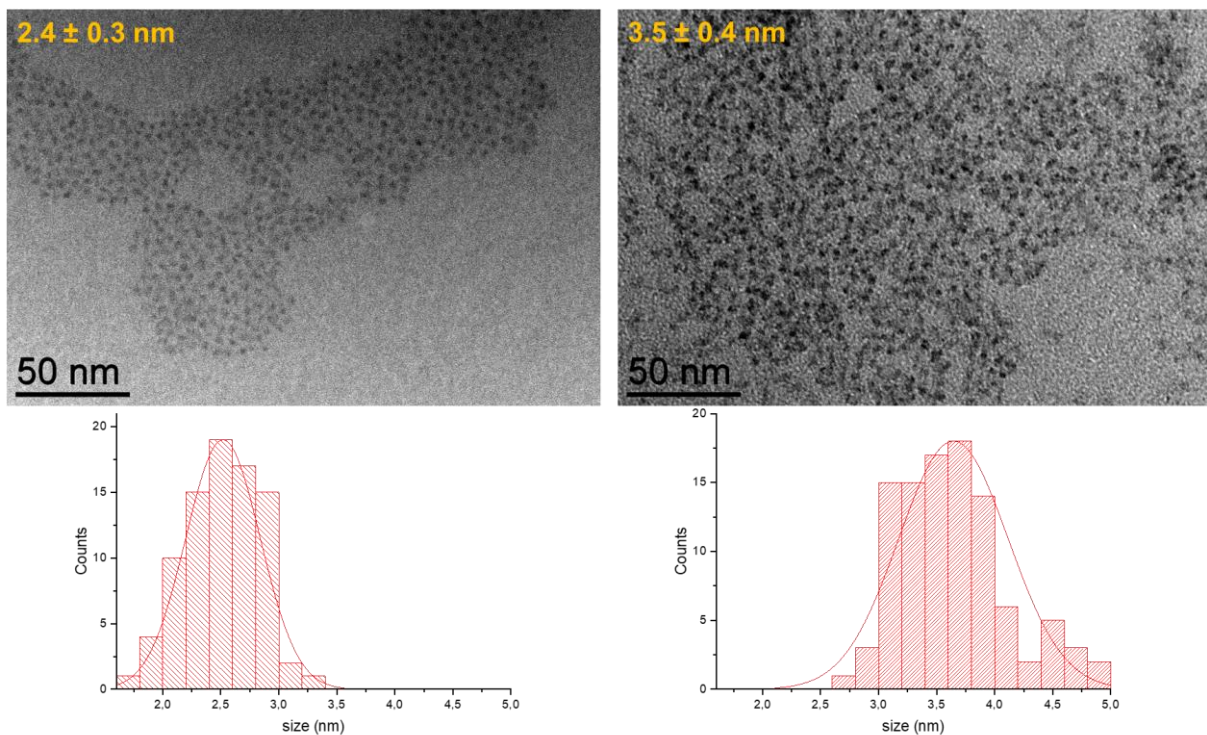


Figure 4. Images TEM des QDs₅₀₈ (à gauche) et QDs₅₈₄ (à droite) et histogrammes présentant les distributions de taille

II.2.3- Caractérisation par diffraction des rayons X

Sur les diffractogrammes (figure 5), pour les deux tailles des QDs, cinq pics larges d'intensité variables sont identifiés qui correspondent aux références des pics d'InP (en noir). Les pics des plus petits quantum dots sont plus larges que ceux des QDs rouges, ce qui est cohérent avec des tailles de cristallites plus petites.

Les pics des quantum dots d'InP pour les plans (111), (220) et (311) sont légèrement décalés par rapport à ceux d'InP massif vers les pics de ZnS massif (en gris). Cela témoigne donc de la réussite de l'enrobage.

Ce décalage est issu de la déformation de la maille originelle d'InP, suite au désaccord de mailles entre les cœurs d'InP et la coquille de ZnS (7.8%).³ Il s'agit d'un phénomène systématiquement observé dans la préparation de structure cœur/coquille InP/ZnS.⁴

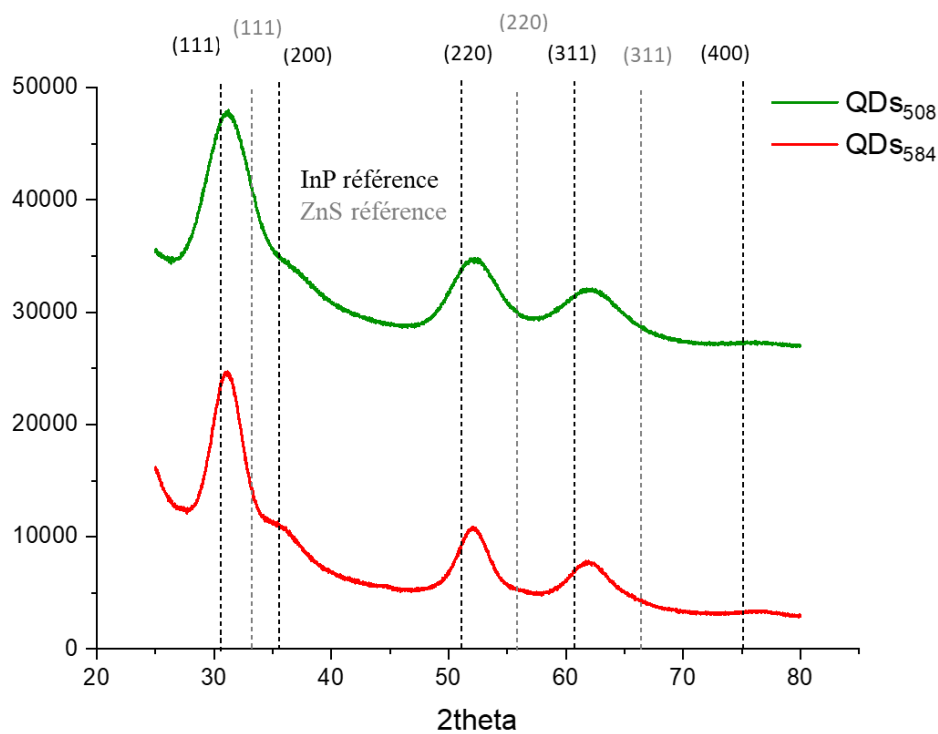


Figure 5. Diffractogrammes des QDs InP/ZnS

II.2.4- Analyses élémentaires

Des microanalyses ont été effectuées pour identifier les rapports relatifs de chaque élément constitutif du noyau inorganique pour les deux tailles des QDs. Les résultats sont présentés dans le tableau 2. Le rapport In:P est de 1:1 (précisément : 1,01:1 pour les deux tailles des QDs). Le rendement chimique calculé à partir de cette stœchiométrie est de 85 % (l'indium étant le réactif

limitant). Ces résultats sont en parfait accord avec ceux décrits dans la littérature.² Concernant l'analyse des éléments de la coquille, nous observons clairement un excès de zinc. L'excès de métal est souvent observé⁵ et rationalisé par le fait qu'il est souvent considéré que nous terminons par une couche de métal et donc un excès de métal.

Tableau 2. Analyses élémentaires des deux tailles des QDs InP/ZnS

	Elément	In	P	Zn	S
QDs ₅₀₈	Pourcentage massique (%)	10,04	6,04	20,95	4,42
	Pourcentage atomique (%)	0,2	0,2	0,3	0,13
QDs ₅₈₄	Pourcentage massique (%)	19,11	11,55	14,48	7,07
	Pourcentage atomique (%)	0,39	0,38	0,22	0,22

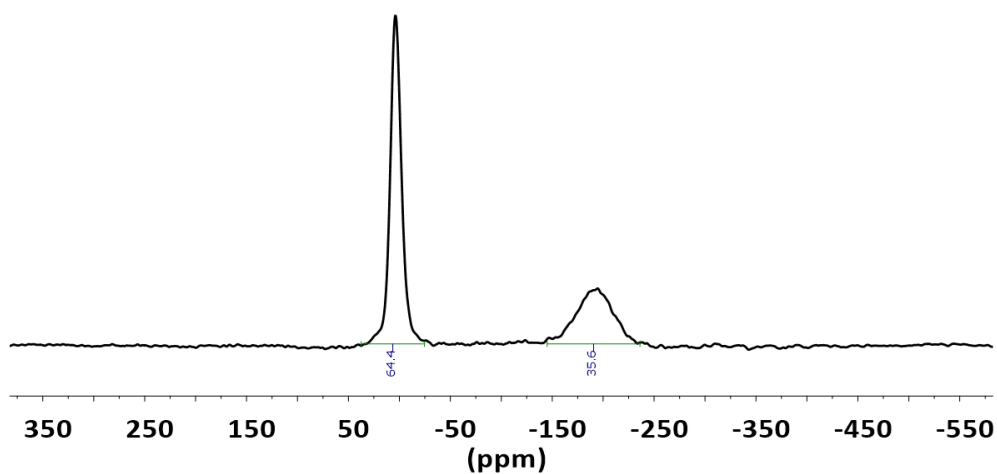
II.2.5- RMN 31P à l'état solide

La RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ permet d'observer et de quantifier tous les types de phosphores présents dans la nanoparticule, tandis que la RMN CP-MAS $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ permet d'exacerber les signaux des phosphores proches de la surface des nanoparticules (jusqu'à 0,5 nm environ).

Sur les spectres de RMN MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ présenté dans la figure 6, deux pics sont identifiés, l'un à 0 ppm et le deuxième à -202 ppm. Le premier correspond à des phosphores oxydés, plus précisément à des phosphores de type InPO_4 . Le pic à -202 ppm représente des phosphores de type phosphure InP .⁶ L'aire du signal est proportionnelle à leurs quantités respectives. Il est alors possible d'en déduire un taux d'oxydation de 64%. Dans notre équipe, nous avons étudié l'oxydation des QDs synthétisés en utilisant les aminophosphines, les résultats obtenus montrent un pourcentage d'oxydation 60%.⁶ Les résultats sont donc cohérents avec les travaux antérieurs.

Sur le spectre CP-MAS $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$, les mêmes pics sont identifiés. Les pics caractéristiques des phosphores oxydés sont beaucoup plus intenses pour ce spectre, prouvant que l'oxyde se situe à la périphérie du cœur d' InP .

MAS ^{31}P : QDs₅₈₄



CP-MAS ^1H - ^{31}P : QDs₅₈₄

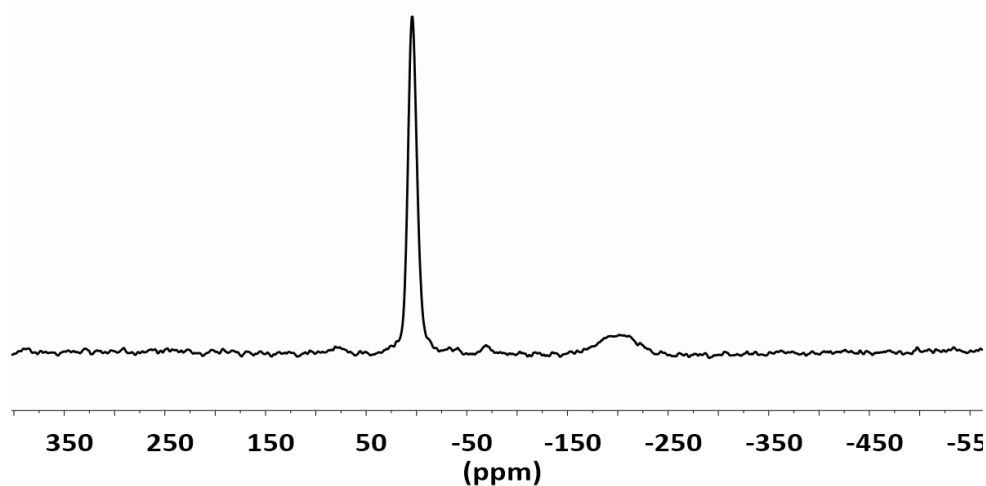


Figure 6. Spectres RMN MAS ^{31}P et CP-MAS ^1H - ^{31}P des QDs InP/ZnS

II.3- Caractérisation de la sphère de coordination des QDs

II.3.1- Infrarouge

Une caractérisation IR a été réalisée pour étudier les ligands stabilisants les QDs (figure 7). Des bandes de vibrations, en parfait accord avec l'oléylamine sont observées.^{7,8} En effet, deux bandes de vibrations centrées à 1569 et 1325 cm^{-1} correspondant respectivement à des liaisons C=C et N-C sont identifiées. Deux signaux intenses à 2923 et 2846 cm^{-1} attribués aux vibrations des liaisons -CH₂ de la longue chaîne carbonée de l'oléylamine. Une contribution des N-H vers 3400 cm^{-1} est observée. Une bande de faible intensité est également identifiée à 3006 cm^{-1}

correspondante à la vibration de la liaison =C-H. Egalement, une bande est identifiée à 1456 cm^{-1} et attribuée à la déformation de la liaison $-\text{CH}_2$.

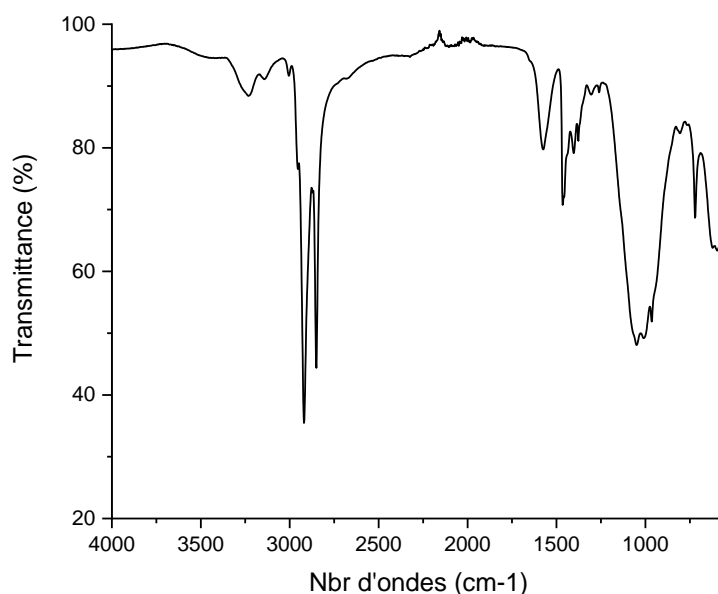


Figure 7. Spectre IR des QDs-OLA

II.3.2- RMN ^{13}C à l'état solide

Pour la RMN MAS ^{13}C et CP-MAS ^{13}C en phase solide (figure 8), les signaux identifiés sont en accord avec ceux de l'oléylamine.⁶ Dans le spectre RMN ^1H - ^{13}C CP MAS, la résonance de l'alcène apparaît à 129 ppm, tandis que les signaux $-\text{CH}_2$ en alpha de la fonction amine et les 14 groupes CH_2 restant de l'oléylamine sont visibles à 42 et 31-27 ppm, respectivement. Les signaux du groupe méthyle et du méthylène voisin sont à peine visibles à 14 ppm et 22 ppm, respectivement. L'intensité de la résonance des $-\text{CH}_2$ en alpha de la fonction amine est réduite dans le spectre de polarisation directe ^{13}C (figure 8a), en raison d'un long temps de relaxation dus à la forte interaction de l'amine du ligand à la surface des QDs. En revanche, l'intensité du signal des protons de la fonction alcène, du méthylène terminal ainsi que des groupes méthyle augmente en raison de leur mobilité accrue.

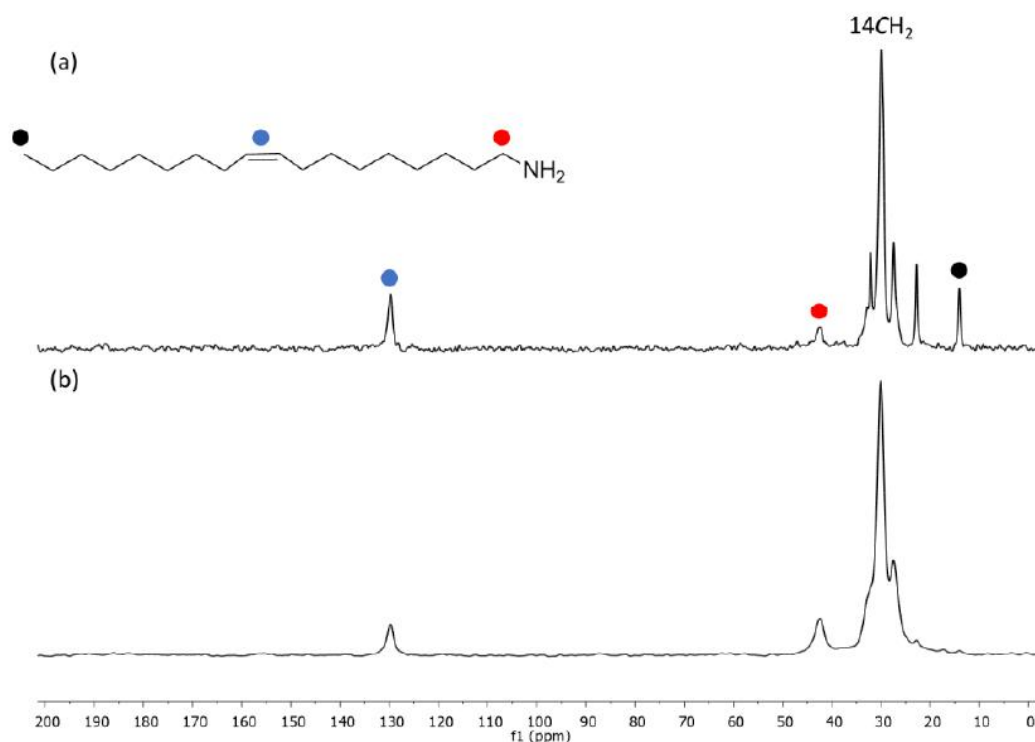


Figure 8. Spectres RMN MAS ^{13}C (a) et CP-MAS ^{13}C (b) des QDs

III- Echange de ligand à la surface des QDs

Pour pouvoir utiliser les QDs comme catalyseur opérant dans l'eau, il est nécessaire d'y assurer leur dispersion et leur stabilité colloïdale. Ces dernières sont déterminées par la nature de leurs ligands stabilisants. Dans notre cas, les ligands présents à la surface à la fin de la synthèse des QDs est l'oléylamine réputé hydrophobe et ne se dispersant pas dans l'eau. La méthode d'échange de ligand classiquement utilisée implique un transfert dans un milieu biphasique.⁹⁻¹¹

Cette méthode permet le déplacement des ligands hydrophobes présents à la surface des QDs par des ligands hydrophiles. Les ligands hydrophiles sont généralement bifonctionnels (voire multifonctionnels). Ils comportent une fonction d'ancrage qui va interagir fortement avec la surface des QDs et une tête hydrophile (acide, amine, alcool) qui permettrait la dispersion des QDs en milieu aqueux.^{9,12}

Nous avons choisi de faire un échange de ligand en exploitant différents ligands bifonctionnels de type acide mercaptocarboxylique en se basant sur le protocole décrit par Pillai

et al.¹² Dans la suite de cette partie, les échanges de ligands sont décrits pour les QDs₅₈₄ mais la même méthode a été utilisée avec succès pour les QDs₅₀₈.

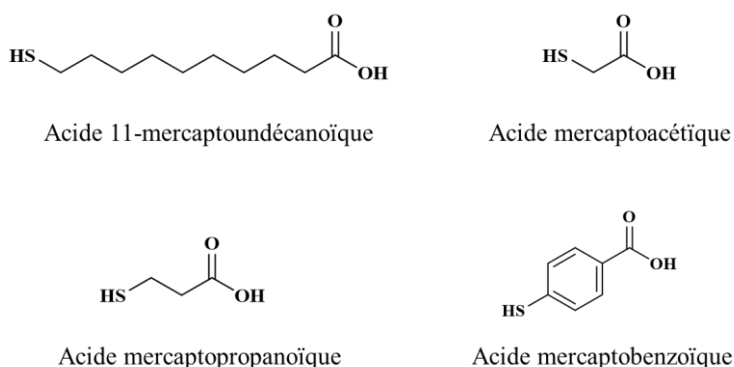


Schéma 3. Les différents ligands bifonctionnels utilisés

III.1- Acide 11-mercaptoundécanoïque

Une solution de l'acide 11-mercaptoundécanoïque dans un mélange eau : méthanol (1 : 3) de pH = 12 a été préparée. Le pH a été ajusté en utilisant l'hydroxyde de tétraméthylammonium ($\text{Me}_4\text{N}^+ \text{OH}^-$) (25%). Une solution de QDs stabilisés par l'oléylamine dans du chloroforme est ajoutée et le mélange réactionnel est mis sous forte agitation (schéma 4). Le transfert de phase des QDs est clairement observé par un changement de couleur de la phase aqueuse (incolor e à orange) et de la phase organique (orange à incolore). La phase aqueuse est ensuite récupérée et les QDs stabilisés par l'acide 11-mercaptoundécanoïque sont précipités et lavés pour une utilisation ultérieure.

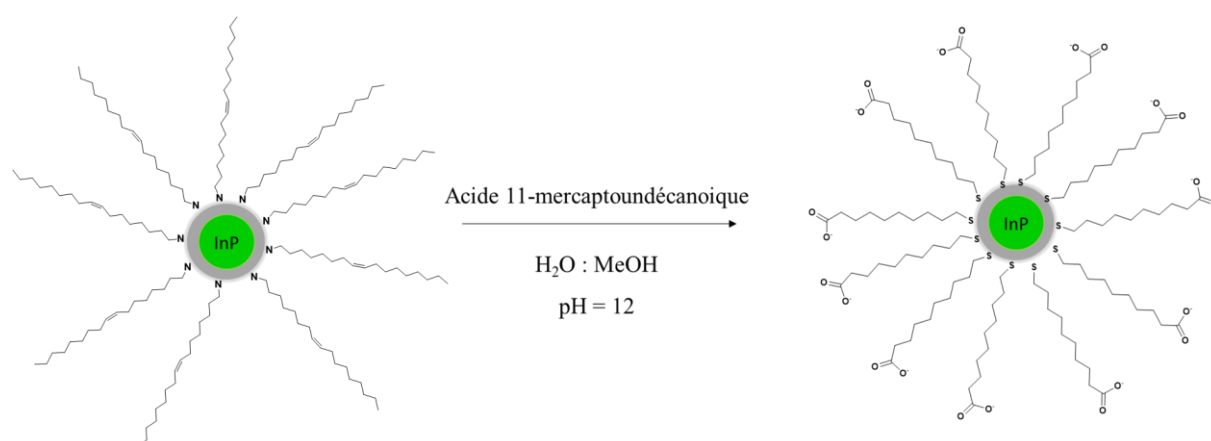


Schéma 4. Echange de ligand (oléylamine) avec de l'acide 11-mercaptoundécanoïque

Concernant les propriétés optiques, des analyses d'absorption et de photoluminescence sont effectuées avant (dans le chloroforme) et après (dans l'eau) l'échange de ligand (figure 9). Le

transfert se fait totalement (décoloration totale de la phase organique) avec conservation des propriétés optiques des QDs : les QDs après l'échange de ligand absorbent à la même longueur d'onde signifiant qu'il n'y a pas eu de changement de taille ou de forte oxydation. Le spectre d'émission des QDs après l'échange de ligand a le même profil et la même largeur à mi-hauteur mais il est décalé d'environ 20 nm. Ce décalage pourrait s'expliquer par la différence de constante diélectrique des solvants : constante diélectrique de l'eau est de 80^{13} et celle du chloroforme est de 4.7.¹⁴

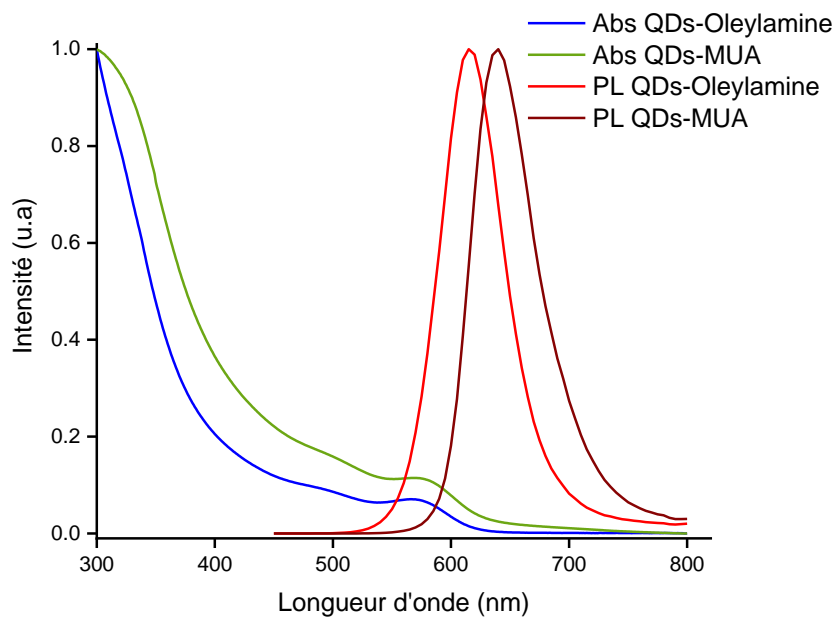


Figure 9. Abs et PL des QDs dispersés dans l'eau et le chloroforme

La stabilité colloïdale est toutefois réduite puisque les QDs précipitent après environ 4 jours. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la longue chaîne carbonée du ligand qui apporte une certaine hydrophobie diminuant ainsi la solubilité dans l'eau. L'utilisation d'autres ligands présentant une chaîne carbonée plus courte a donc été envisagée.

III.2- Acide mercaptoacétique

En reproduisant le même protocole d'échange de ligand que dans le cas de l'acide 11-mercaptoundécanoïque (schéma 5), le transfert se fait totalement (la phase organique ne brille pas sous la lampe UV signifiant qu'il n'y a plus de QDs dedans) avec une conservation des propriétés optiques (figure 10).

De manière analogue au cas de l'acide 11-mercaptoundécanoïque (MUA), le spectre d'absorption des QDs échangés avec le mercaptoacétique est inchangé et celui d'émission légèrement décalée vers le rouge.

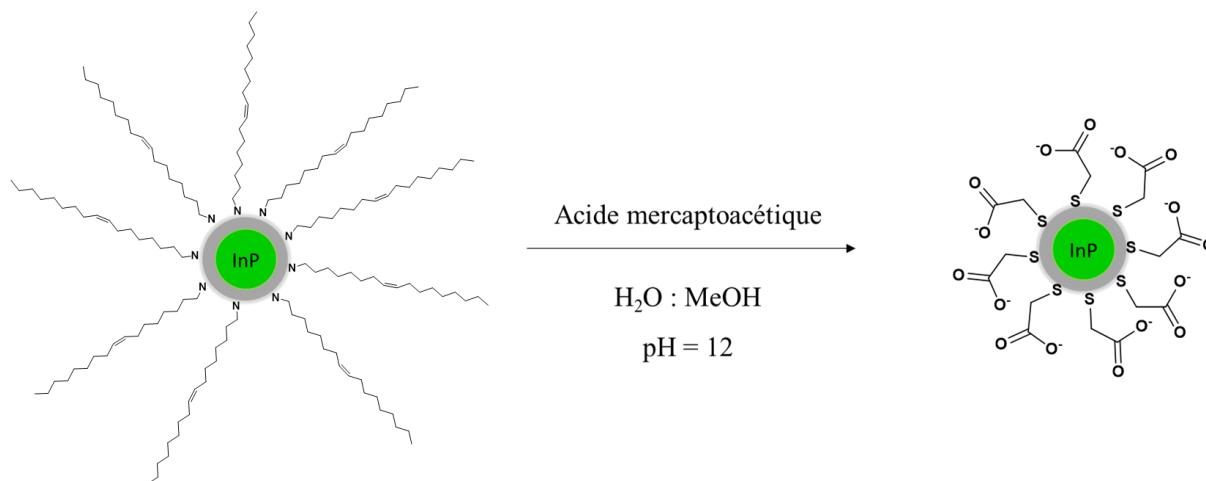


Schéma 5. Echange de ligand (oléylamine) avec de l'acide mercaptoacétique

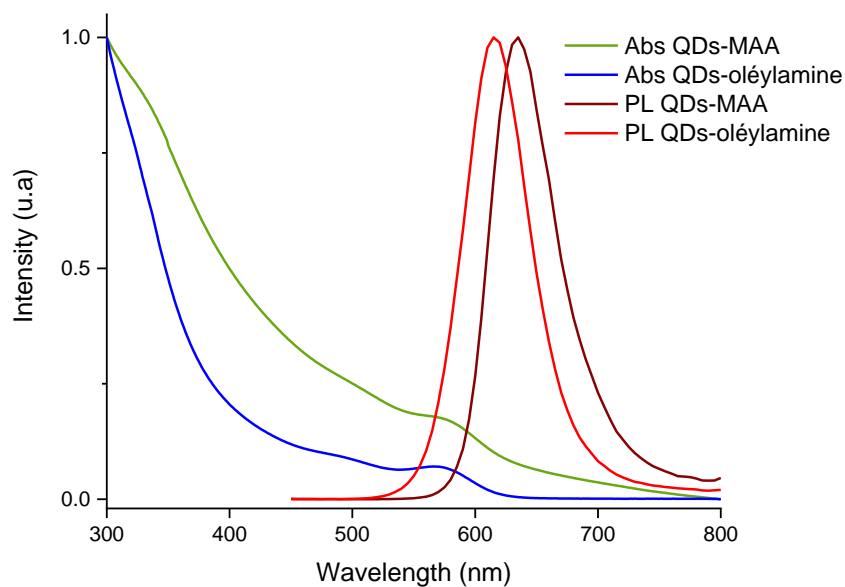


Figure 10. Abs et PL des QDs avant et après échange de ligand avec l'acide mercaptoacétique

Néanmoins, la solution aqueuse des QDs change progressivement de couleur en quatre jours après l'échange de ligand (orange à jaune).

Ceci pourrait être dû à des phénomènes d'oxydo-réduction (oxydation des thiols) comme cela a été déjà observé par Reiss et al. sur différents types de nanocristaux (CdSe/CdS/ZnS QDs, CuInS₂/ZnS QDs, nanobâtonnets de CdSe ainsi que des nanobâtonnets de CdSe/CdS) après échange de ligand.⁹

III.3- Acide mercaptopropanoïque

En suivant le même protocole d'échange de ligand par transfert de phase décrit dans le cas de l'acide 11-mercaptopundécanoïque, l'oléylamine a été totalement échangée avec l'acide mercaptopropanoïque (schéma 6).

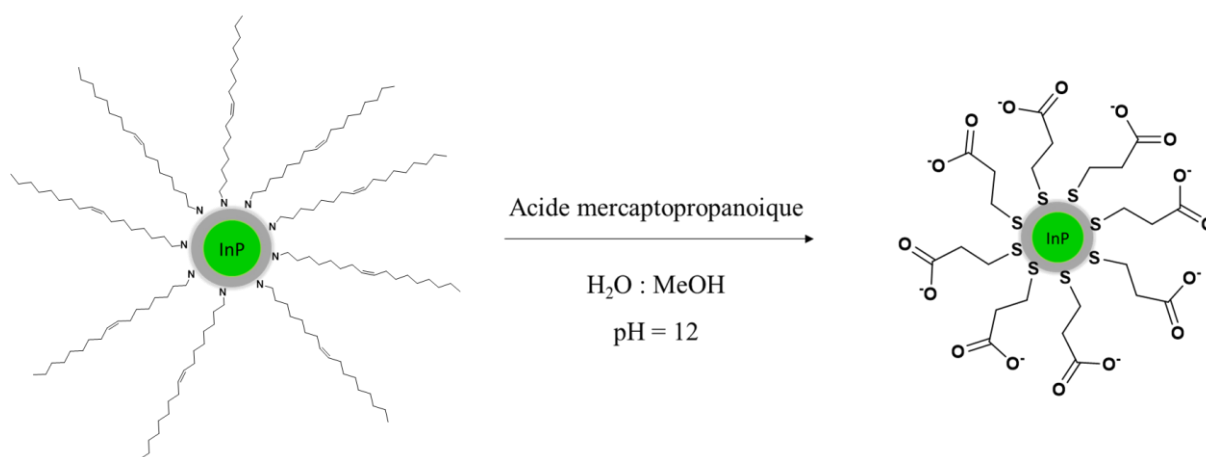


Schéma 6. Echange de ligand (oléylamine) avec de l'acide mercaptopropanoïque

Les QDs stabilisés par l'acide mercaptopropanoïque InP/ZnS-MPA ont été caractérisés avec des techniques spectroscopiques et microscopiques. Des analyses d'absorption et de photoluminescence sont effectuées avant et après l'échange de ligand (figure 11). Le spectre d'absorption des QDs-MPA est le même qu'avant l'échange de ligand. Le spectre d'émission présente le même profil après l'échange de ligand sans apparition des défauts de surface. Pourtant, le spectre est déplacé de 10 nm dans le rouge à cause du changement du solvant.

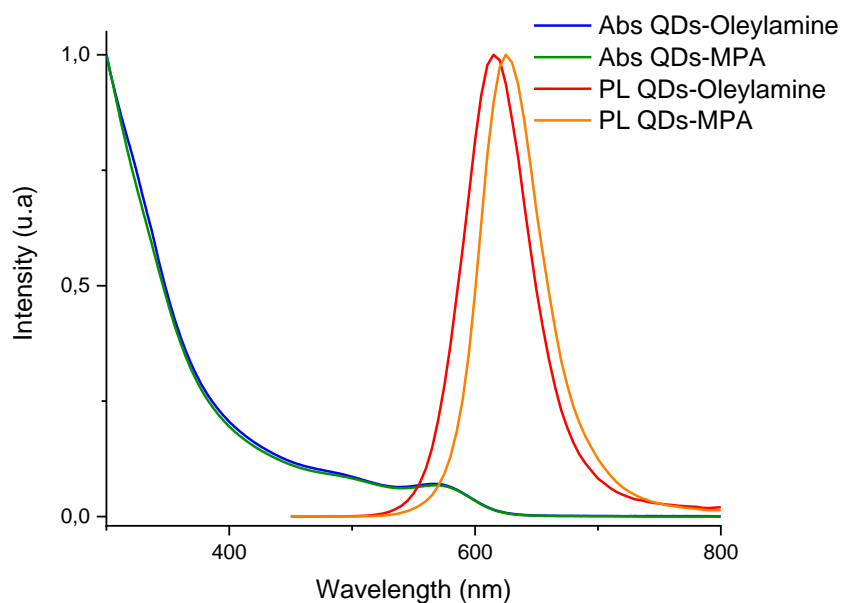


Figure 11. Spectres d’Abs et de PL des QDs avant et après échange de ligand

Des images au microscope électronique à transmission à basse résolution sont présentées dans la figure 12 et montrent des particules sphériques mieux contrastées que les QDs stabilisés par l’oléylamine à cause de la plus courte chaîne carbonée. Les particules de taille de 3.5 ont tendance à s’associer.

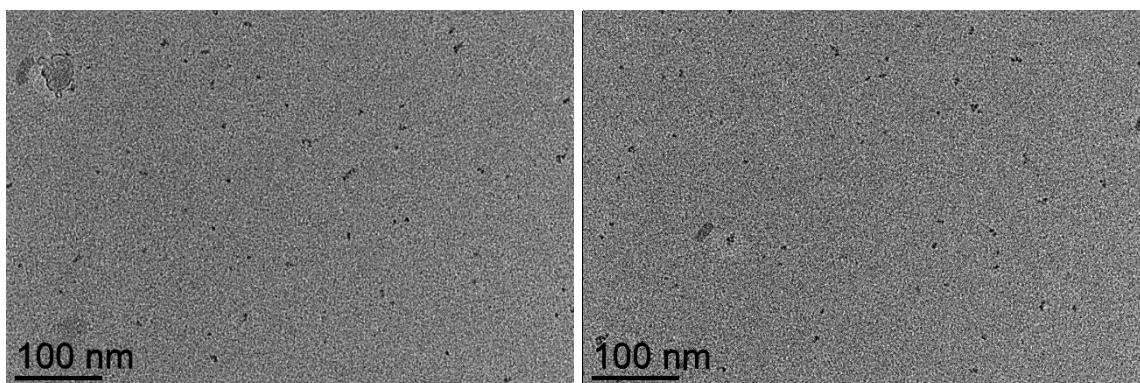


Figure 12. Image TEM à basse résolution des QDs InP/ZnS-MPA.

L’échange de ligand a été confirmé par spectroscopie infrarouge (figure 13), la disparition des deux bandes intenses à 2923 et 2846 cm^{-1} attribués aux vibrations C-H de la longue chaîne carbonée de l’oléylamine ainsi que du pic à 1569 cm^{-1} correspondant à la double liaison C=C confirment l’absence de l’oléylamine après l’échange de ligand.

D'autre part, le spectre infrarouge du MPA pur présente une large bande centrée à 3030 cm^{-1} attribuée à l'élongation de la fonction O-H, deux bandes à 2945 et 2906 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations C-H, deux pics à 2670 et 2568 cm^{-1} correspondent aux étirement S-H et deux bandes à 1695 et 1403 cm^{-1} (modes d'élongation asymétrique et symétrique de la fonction CO_2H) (figure 14). La vibration de la liaison S-H n'est plus visible, ce qui confirme que le MPA est lié à la surface des QDs InP/ZnS via la fonction thiolate. Les vibrations asymétriques et symétriques du groupe carboxylate CO_2^- apparaissent respectivement à 1553 et 1375 cm^{-1} pour les QDs. Une large bande vers 3300 cm^{-1} est identifiée dans les cas des QDs correspond à l'élongation de O-H de l'eau (la poudre des QDs contient de l'eau). Ces résultats montrent que le ligand MPA est ancré à la surface des QDs.

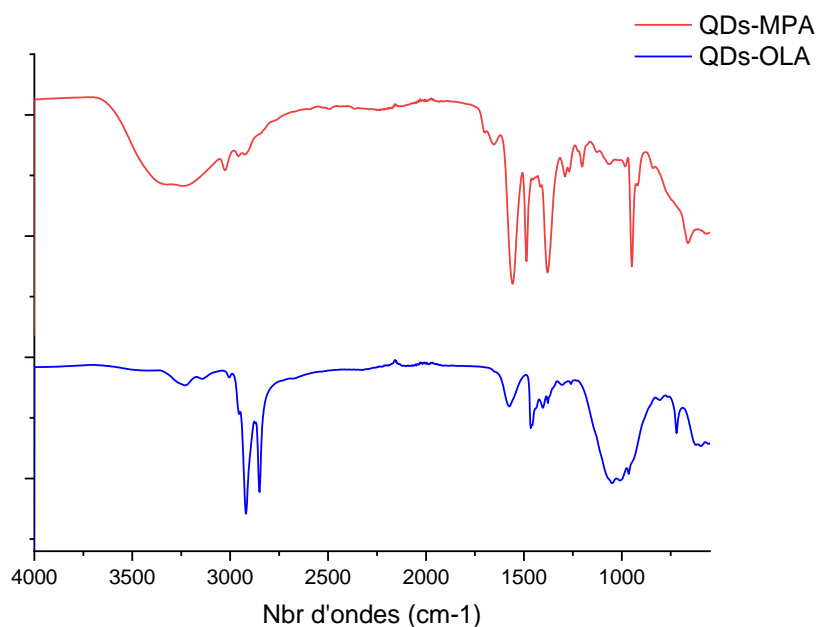


Figure 13. Superposition des spectres ATR-IR des QDs-oléylamine et QDs-MPA

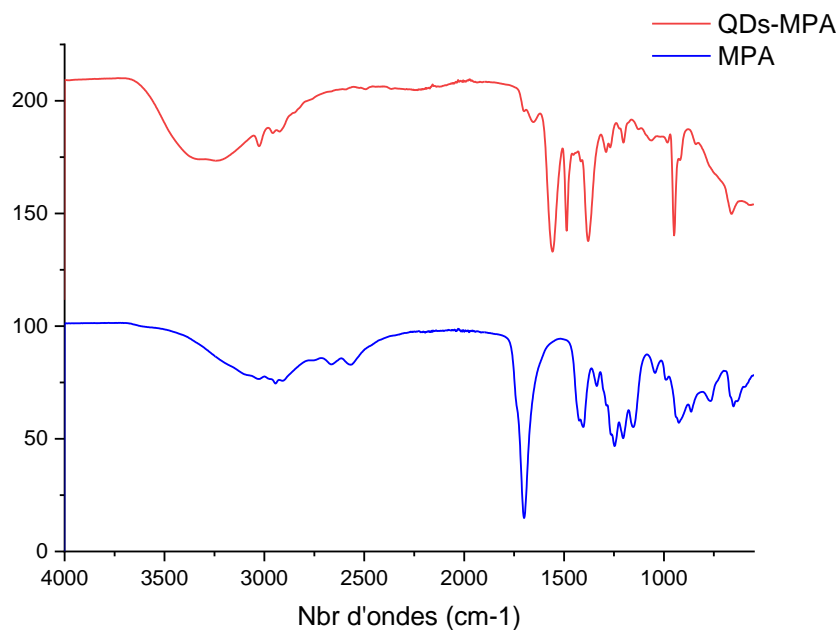


Figure 14. Spectres ATR-IR des QDs-MPA et de MPA pur

La solution aqueuse des QDs stabilisés par l'acide mercaptopropanoïque montre une bonne stabilité chimique et colloïdale dans le temps. Des analyses d'absorption et de photoluminescence ont été effectuées un mois après l'échange de ligand (figure 15). Les résultats montrent qu'il n'y a pas de décalage de la longueur d'onde d'absorption ce qui signifie qu'il n'y a pas d'évolution de la taille des QDs. Le spectre d'émission est également inchangé (maximum à la même longueur d'ondes et même largeur à mi-hauteur sans apparition des défauts de surface entre 700 et 800 nm). Ces résultats montrent que la chaîne intermédiaire de l'acide mercaptopropanoïque constitue un bon compromis et conduit donc à des QDs stables et parfaitement adaptés pour une utilisation en catalyse en phase aqueuse.

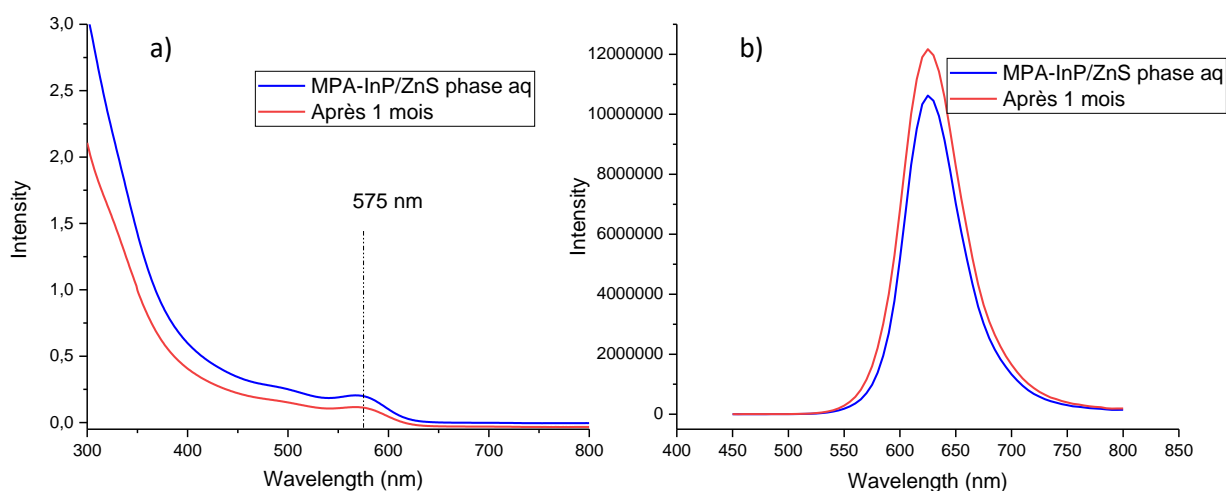


Figure 15. Conservation des propriétés optiques a) absorption et b) photoluminescence des QDs après 1 mois dans l'eau

III.4- Acide mercaptobenzoïque

En suivant le même protocole d'échange de ligand par transfert de phase décrit précédemment dans le cas de l'acide 11-mercaptoundécanoïque (schéma 7), l'échange de l'oléylamine par l'acide mercaptobenzoïque (MBA) s'est fait totalement et est confirmé par la décoloration de la phase organique (chloroforme) et la coloration de la phase aqueuse.

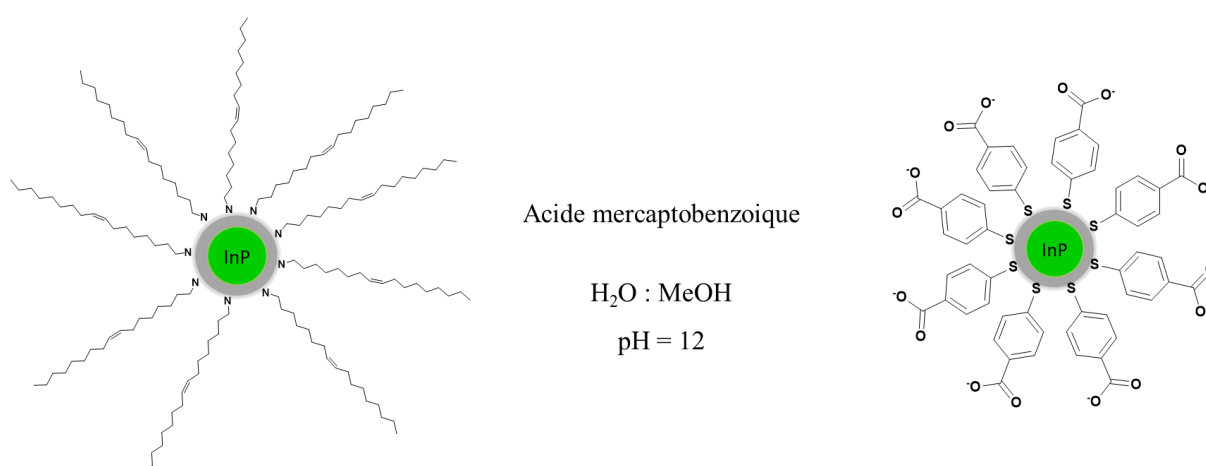


Schéma 7. Echange de ligand (oléylamine) avec de l'acide mercaptobenzoïque

En termes de propriétés optiques, la figure 16 ne montre aucun décalage du pic excitonique dans le spectre d'absorption après échange de ligand, signifiant que la taille des particules n'a pas changé avant et après l'échange. En revanche, l'intensité de photoluminescence a chuté

après l'échange de ligand. Pour comprendre ce phénomène, des mesures de PL résolue dans le temps ont été effectuées et seront présentées dans la partie de photocatalyse de la réaction de réduction de ferricyanure de potassium.

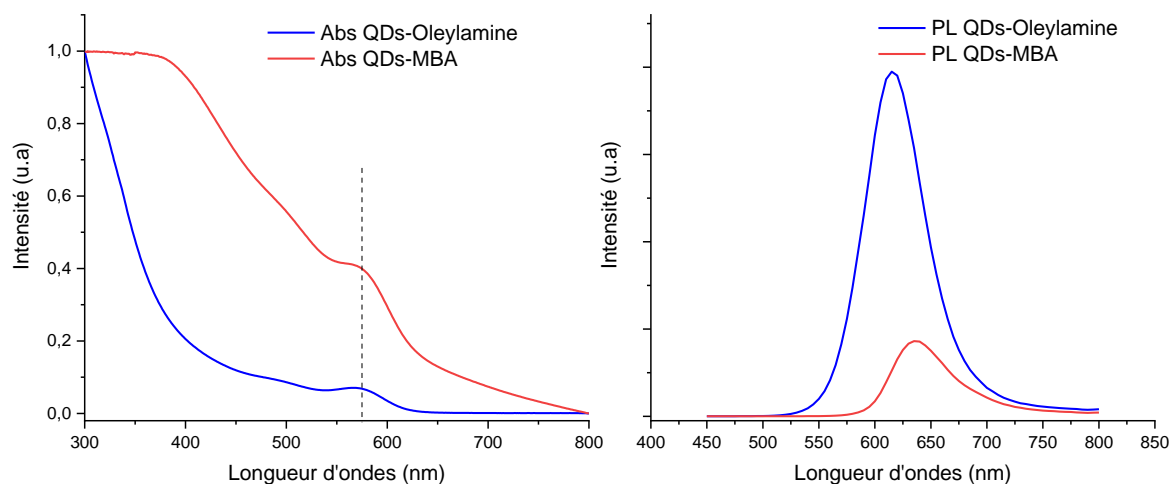


Figure 16. Spectres d'Abs et de PL des QDs avant et après échange de ligand par l'acide mercaptobenzoïque

Des images TEM des QDs stabilisés par l'acide mercaptobenzoïque sont présentées dans la figure 17 et montrent des nanoparticules agglomérées.

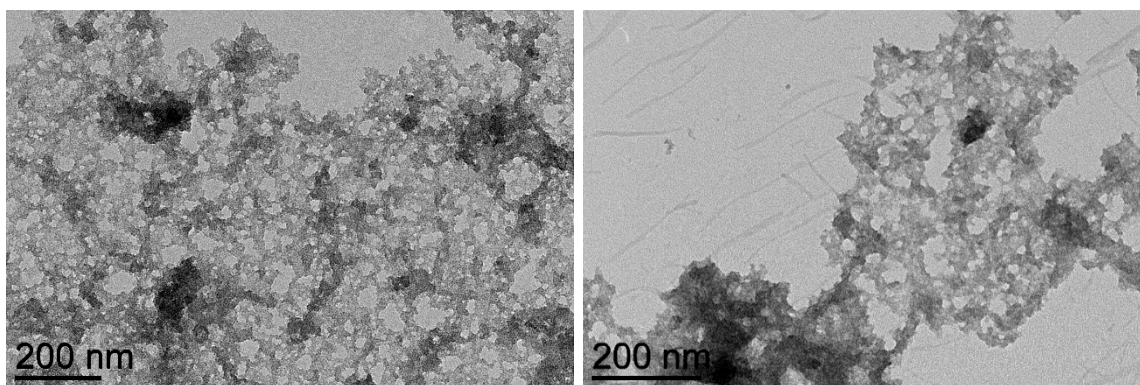


Figure 17. Images TEM des QDs-MBA

L'échange de ligand a été confirmé par spectroscopie infrarouge (figures 18 et 19). Comme dans le cas de l'acide mercaptopropanoïque, la disparition des bandes caractéristiques de l'oléylamine, notamment la double liaison C=C et les liaisons C-H de la chaîne carbonée, a confirmé son remplacement par l'acide mercaptobenzoïque.

Pour confirmer l'ancrage de l'acide mercaptobenzoïque sur la surface des QDs, une caractérisation infrarouge du ligand pur et des QDs stabilisés par ce ligand a été réalisée (figure 21). Le spectre infrarouge de MBA représente une bande à 3030 cm^{-1} attribuée à l'élongation O-H, deux bandes à 2557 et 2676 cm^{-1} correspondent à l'élongation de la liaison S-H, des bandes des C=C aromatiques entre 1450 et 1650 cm^{-1} , et deux bandes à 1672 cm^{-1} correspondant à l'élongation de la fonction CO_2H .¹⁵

La stabilisation des QDs par l'acide mercaptobenzoïque a été confirmée par la disparition des deux bandes correspondantes à la liaison S-H. Les vibrations asymétriques et symétriques du groupement carboxylate CO_2^- apparaissent respectivement à 1575 et 1480 cm^{-1} pour les QDs-MBA.¹⁵ Tous ces résultats montrent que les QDs sont stabilisés par le MBA via la fonction thiolate.

Les échantillons des QDs-MBA contiennent des traces d'eau, d'où la présence d'une large bande vers 3300 cm^{-1} sur le spectre infrarouge.

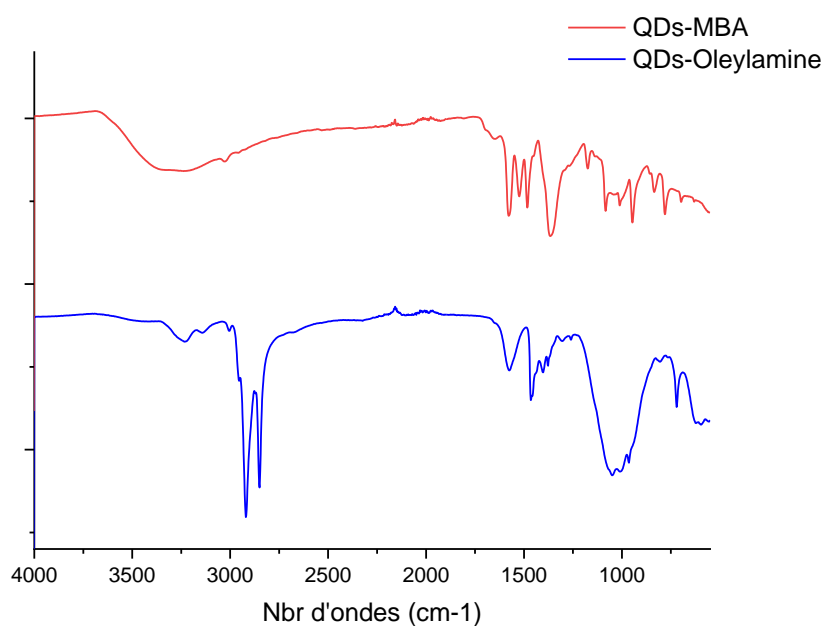


Figure 18. Superpositions des spectres ATR-IR des QDs-Oléylamine et QDs-MBA

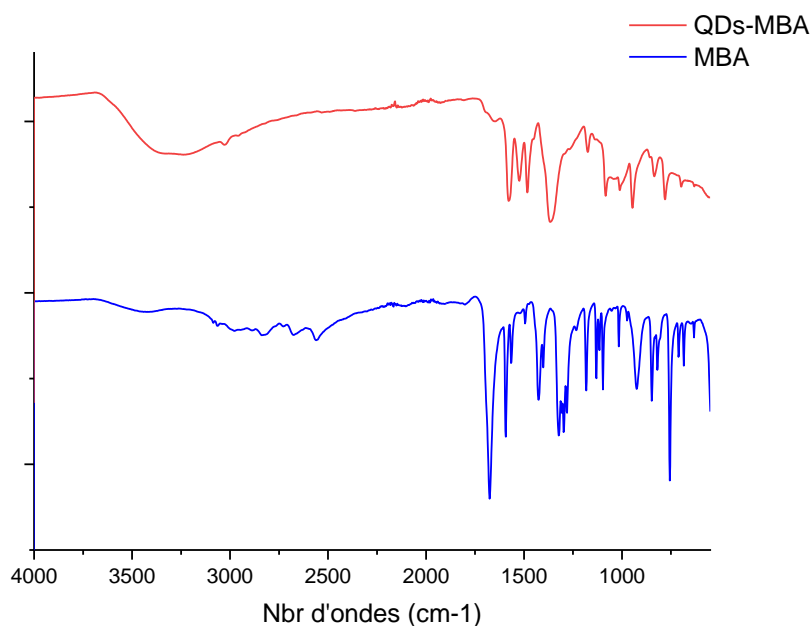


Figure 19. Spectre ATR-IR des QDs-MBA et MBA pur

IV- Quantum Dots en Photocatalyse homogène

Les nanocristaux semi-conducteurs ont des propriétés optiques et chimiques attrayantes dépendantes de la taille qui leur permettent de photocatalyser efficacement de nombreux types de réactions pertinentes pour la conversion d'énergie et la synthèse organique.¹⁶⁻¹⁷ Les QDs de sulfure de cadmium (CdS) sont les plus connus et les plus étudiés en photocatalyse en raison de leur large bande interdite modulable et de leur rendement quantique élevé. Cependant, leur toxicité et l'interdiction de l'utilisation du cadmium dans l'Union Européen ont motivé le développement des alternatives respectueuses de l'environnement.¹⁸

Les QDs de phosphore d'indium sont particulièrement prometteurs grâce à leur faible toxicité intrinsèque et leur bande interdite ajustable dans la gamme de longueurs d'onde du visible. Toutefois, les QDs d'InP n'ont été utilisés comme photocatalyseur que dans une seule publication¹² décrivant d'une part, la réaction de couplage C-C entre la 1-phénylpyrrolidine et la phényl(trans-styryl)sulfone et d'autre part, la réduction du ferricyanure en ferrocyanure.

Dans ce travail, nous avons choisi de reprendre ces réactions modèles pour cette étude, en particulier pour évaluer l'impact des ligands.

IV.1- Réaction de couplage carbone-carbone

Dans un premier temps, nous avons tenté de reproduire la réaction décrite par Pillai et al. En utilisant les mêmes conditions que celles décrites dans la littérature (schéma 8).¹² Pour ce faire,

nous avons utilisé les QDs InP/ZnS stabilisés avec l'oléylamine à une concentration de 5 μM dans 1 ml de toluène en présence d'une base qui est l'acétate de césium. Le mélange réactionnel a été irradié pendant 8 heures à une puissance de 30 mW/cm^2 à 450 nm à température ambiante. Ensuite, le solvant a été évaporé sous vide et le résidu a été solubilisé dans le chloroforme deutéré CDCl_3 .

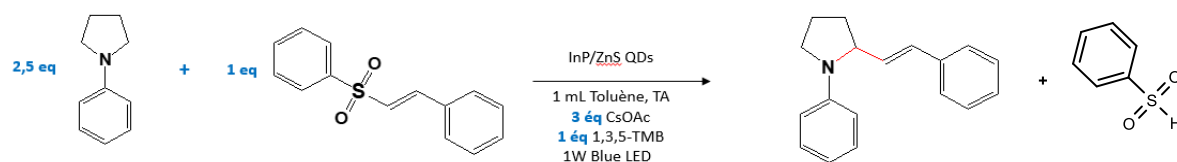


Schéma 8. Réaction de couplage carbone – carbone catalysée par les QDs

Une analyse RMN du proton est effectuée pour chaque échantillon pour pouvoir identifier tous les pics du mélange réactionnel. A titre d'illustration, les spectres sont montrés dans la figure 20. Le 1,3,5-triméthoxybenzène a été utilisé comme standard référence interne pour pouvoir calculer le rendement de la réaction.

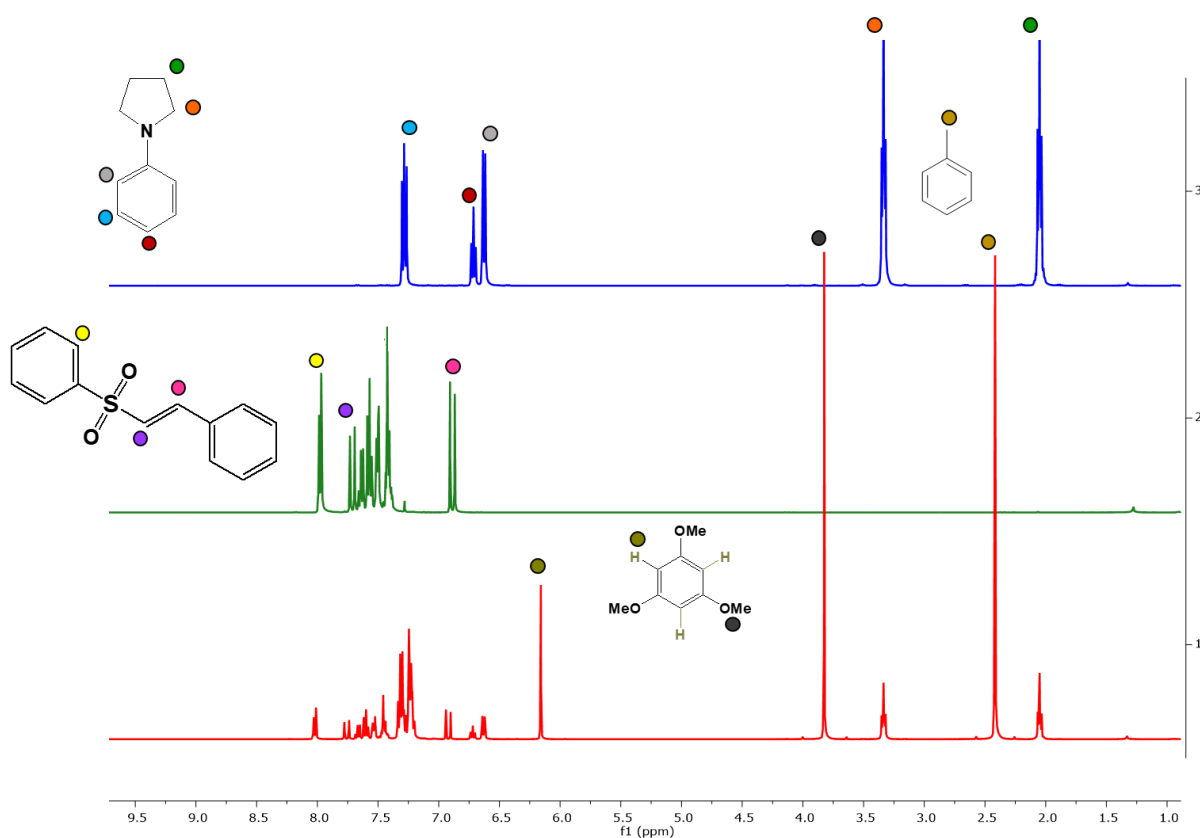


Figure 20. Spectres RMN ^1H de : (bleu) la 1-phényl pyrrolidine, (vert) de la phényl(trans-styryl) sulfone, et (rouge) du mélange réactionnel après 8 heures d'irradiation en présence de $5\mu\text{M}$ des QDs

Dans ce premier essai et contrairement aux résultats décrits par Pillai et al, le produit désiré n'a pas été formé. Sur le spectre RMN ^1H présenté dans la figure 21, les deux massifs caractéristiques attendus à environ 6,25 et 6,5 ppm ne sont pas observés. De ce fait, une étude d'optimisation des conditions de la réaction a été effectuée.

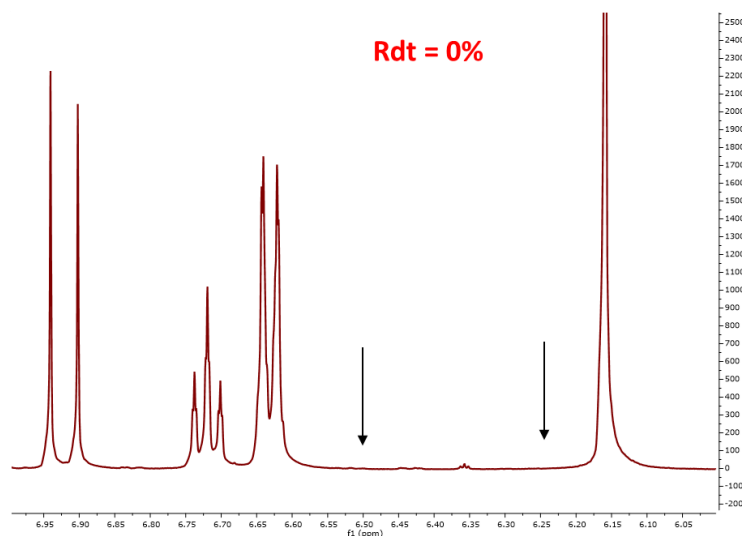


Figure 21. Zoom sur le spectre RMN ^1H entre 6 et 7 ppm

IV.1.1- Optimisation des conditions de la réaction

Dans cette première phase, un travail sur 3 paramètres a été réalisé : la durée d'irradiation (mettre les différentes durées), l'intensité de puissance d'irradiation ($30\text{ mW}/\text{cm}^2$ à $300\text{ mW}/\text{cm}^2$) et la concentration des QDs (mettre les différentes valeurs). Les résultats de ces essais sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3. Optimisation des conditions expérimentales de la réaction

Entrée	Durée d'irradiation (h)	Intensité de puissance (mW/cm ²)	Concentration des QDs (μM)	Rendement (%)
1	8	30	5	0
2	16	30	5	~ 3
3	10	30	5	Traces < 2
4	10	150	5	5
5	24	150	10	17
6	24	150	20	12
7	24	300	20	18
8	24	300	10	16

Le meilleur compromis durée/puissance/concentration est obtenu avec une durée de 24 heures, une puissance de 150 mW/cm² et une concentration de 10 μM. Un rendement de 17% est ainsi obtenu. A titre d'illustration le spectre RMN ¹H du milieu réactionnel est présenté dans la figure 22.

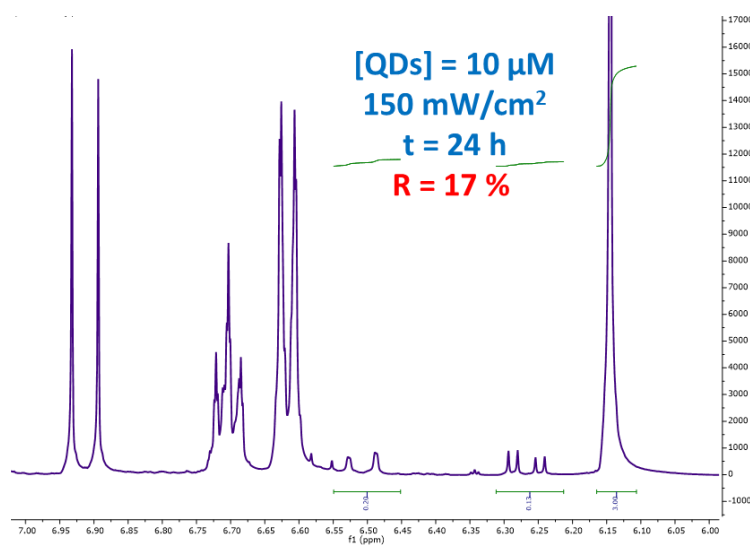


Figure 22. Spectre ¹H montrant la formation du produit à 17%

IV.1.2- Effet de solvant

a) Utilisation de solvants polaires

Dans cette réaction, l'utilisation d'une base (l'acétate de césium) est indispensable pour arracher le proton en alpha de l'azote de la 1-phénylpyrrolidine. De façon surprenante, le benzène est utilisé comme solvant par Pillai et al. alors que l'acétate de césium n'est que

partiellement soluble dans les solvants apolaires comme le toluène. Nous avons donc choisi de changer de solvant et d'étudier son effet dans cette réaction. Nous avons testé le DMF (diméthylformamide) et le DCE (dichloroéthane) qui sont deux solvants polaires dans lesquels la base est soluble. Les résultats sont montrés dans la figure 23 et le tableau 4.

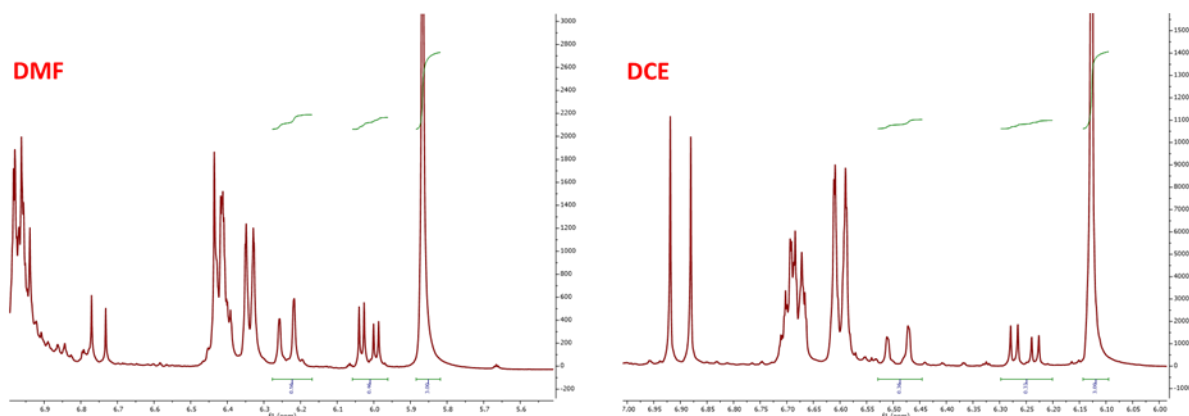


Figure 23. Suivi de l'effet de solvant sur la réaction

Tableau 4. Effet de solvant sur la réaction

Entrée	Durée d'irradiation (h)	Intensité de puissance (mW/cm ²)	Concentration des QDs (µM)	Solvant	Rendement (%)
1	24	150	10	Toluène	17
2	24	150	10	DMF	52
3	24	150	10	DCE	35

Comme nous pouvons le remarquer dans le tableau, le solvant a un impact significatif sur le rendement de la réaction. En remplaçant le toluène par le DMF, le rendement est amélioré de 17% à 52%. Dans le DCE, un rendement de 35% a été obtenu. Ceci pourrait s'expliquer par la polarité du solvant qui favorise la séparation des charges et assure ainsi la solubilité de la base. L'hydrosulfonylbenzène est un sous-produit et il est donc important dans le bilan thermodynamique de la réaction, rationalisant ainsi l'impact de la solubilisation de la base.

b) Solubilisation des QDs

Bien que le rendement de la réaction soit amélioré en utilisant le DMF (52% au lieu de 17% dans le toluène), les QDs ne s'y dispersent pas bien. La quantité de QDs introduite dans le milieu réactionnel est donc inférieure à la quantité nominale, faussant ainsi le résultat. En effet, les QDs sont dispersés dans une étape préliminaire dans le solvant avant d'être introduit dans la cuvette où la réaction catalytique est suivie.

Afin de résoudre ce problème, nous avons dispersé les QDs d'abord dans le pentane avec la concentration nominale. Ensuite, 1 mL de la solution a été ajouté dans la cuvette et séchée sous vide (en utilisant la rampe à vide). Par la suite, les réactifs ont été ajoutés avec 1mL de DMF. La solubilisation des QDs n'est pas complète mais ce procédé assure une saturation en QDs de la solution pendant toute la durée de la réaction. Cette modification de protocole permet une amélioration significative du rendement à 78 % (figure 24 et tableau 5).

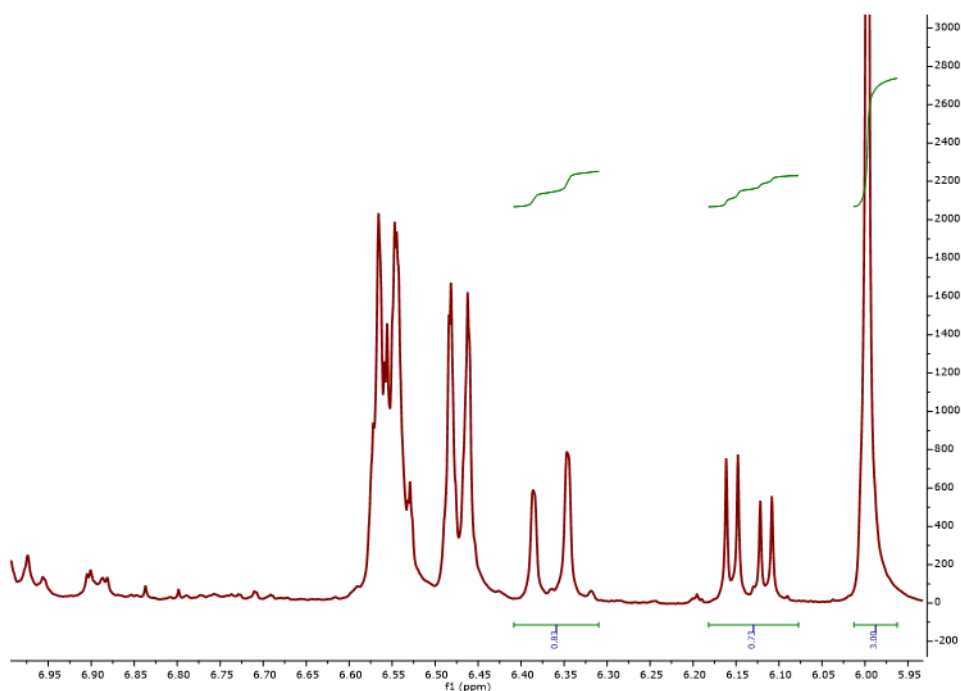


Figure 24. Spectre RMN 1H du mélange réactionnel (en passant par le pentane pour corriger la concentration des QDs)

Tableau 5. Effet de la concentration des QDs dans DMF

	Durée d'irradiation (h)	Intensité de puissance (mW/cm ²)	Concentration des QDs (μM)	Solvant	Rdt (%)
Dans DMF	24	150	10	DMF	52
En passant par le pentane	24	150	10	DMF	78

c) Réactions de contrôle dans le DMF

Afin d'étudier l'implication des QDs dans la réaction de formation C-C, des réactions de contrôle ont été réalisés sans irradiation et sans QDs. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6. Résultats des réactions de contrôle

Expérience	Durée d'irradiation (h)	Intensité de puissance (mW/cm ²)	Concentration des QDs (μM)	Solvant	R (%)
QDs sans irradiation	-	-	10	DMF	0
Sans QDs (exp n°1)	24	150	-	DMF	50
Sans QDs (exp n°2)	24	150	-	DMF	49

Ces résultats montrent que l'irradiation est une condition indispensable pour observer le couplage C-C puisque sans elle et même en présence de QDs, il y a 0% de conversion. Par contre et de façon inattendue, l'irradiation du mélange réactionnel sans les QDs permet d'obtenir environ 50% de rendement. Ce résultat a été confirmé par la répétition de l'expérience. Ceci signifie donc que la lumière est suffisante pour déclencher la réaction. Même si les QDs permettent d'augmenter significativement les rendements de couplage C-C, nous avons décidé de stopper cette étude et de se concentrer sur une autre réaction test : la réduction du ferricyanure en milieu aqueux.

IV.2- Réduction du ferricyanure de potassium

La réaction de réduction du complexe ferrique par les QDs InP@ZnS se produit via le transfert d'un électron de la bande de conduction des QDs excités au ferricyanure de potassium en présence de l'éthanol qui sera oxydé en éthanal pour compléter le cycle photocatalytique (schéma 9). La réaction a été suivie par spectroscopie UV-visible. La réduction des ions ferriques en ions ferreux se traduit par la diminution de l'intensité du pic d'absorption des ions Fe³⁺ à 420 nm. La formation des ions Fe²⁺ a été confirmée par la formation du bleu de Prusse en ajoutant au milieu réactionnel d'une solution de trichlorure de fer FeCl₃ fraîchement préparée.

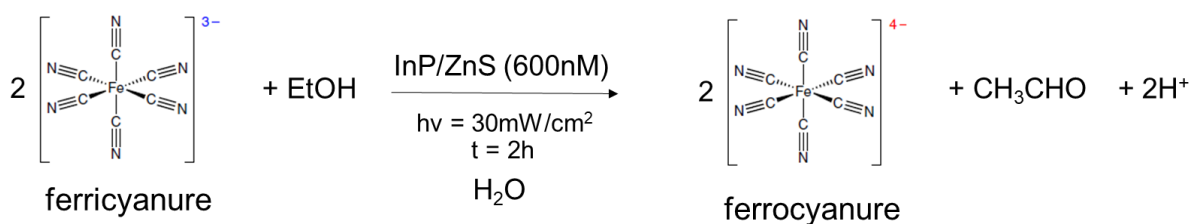


Schéma 9. Réaction de réduction du ferricyanure en ferrocyanure

Le rendement de conversion du réactif est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Pourcentage de conversion}_{420\text{nm}} = \frac{(A_{t=0} - A_{2h})}{A_{t=0}} \times 100$$

$A_{t=0}$ est l'absorbance initiale du ferricyanure à 420 nm dans le milieu réactionnel et A_{2h} indique l'absorbance à 420 nm après 2h d'irradiation.

IV.2.1- Essais préliminaires

Nous avons dans un premier temps étudié la photostabilité de notre catalyseur (QDs-MUA). Nous avons irradié la solution des QDs dans de l'éthanol aqueux à une concentration de 5M en absence du complexe ferrique à une intensité de puissance de 30 mW/cm². Comme illustré sur la figure, nous n'observons pas de variation significative des propriétés optiques après 2h d'irradiation (figure 25).

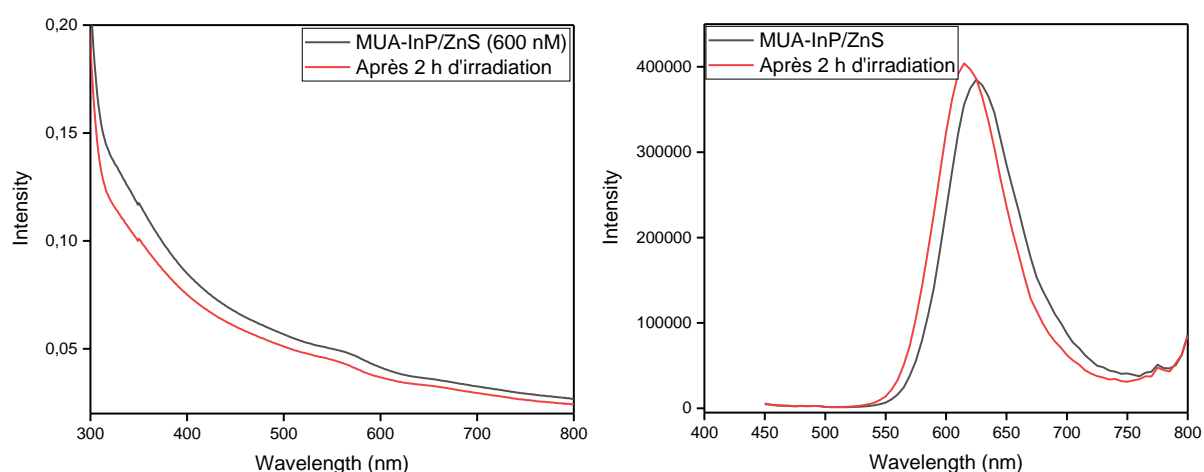


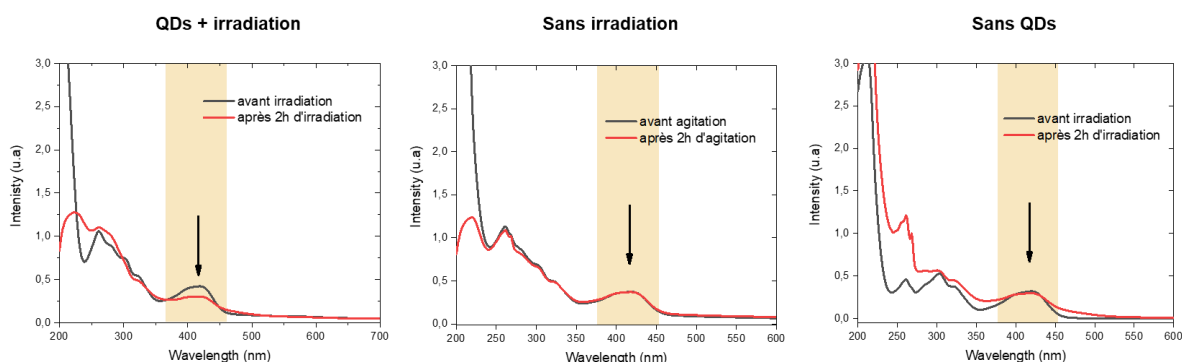
Figure 25. Suivi des propriétés optiques des QDs – MUA avec l'irradiation

Nous avons ensuite testé la réaction dans les conditions expérimentales du travail de Pillai et al¹² (concentration des QDs, puissance d'irradiation, durée d'irradiation ainsi que le ligand stabilisant des QDs identiques).

Tableau 7. Réactions de contrôle de la réaction

Ligand	Concentration des QDs	Puissance d'irradiation	Conversion
Acide 11-mercaptoundécanoïque	600 nM	30 mW/cm ²	28%
Acide 11-mercaptoundécanoïque	600 nM	-	0
-	-	30 mW/cm ²	Traces (7%)

L'irradiation du complexe ferrique en présence des QDs (600 nM) a permis leur réduction avec un pourcentage de conversion de 28 %. Des réactions de contrôle ont été effectuées pour confirmer l'implication des QDs dans la réaction (figure 26). L'irradiation du complexe ferrique en l'absence des QDs ne conduit qu'à quelques pourcentages de conversion non significatifs des ions ferriques. De même, l'utilisation des QDs sans irradiation n'a pas permis non plus la réduction du complexe ferrique. Ces deux tests confirment que les QDs catalysent la réaction sous irradiation.

**Figure 26.** Réactions de contrôle

IV.2.2- Effet du ligand (longueur de la chaîne carbonée et effets électroniques)

Nous avons étudié l'impact des trois ligands précédemment présentés : l'acide 11-mercaptoundécanoïque (MUA), l'acide mercaptopropanoïque (MPA) et l'acide mercaptobenzoinique (MBA) (tableau 9). Dans les mêmes conditions, lorsque MUA est substitué par MPA, le pourcentage de conversion a augmenté de 28% à 42%, alors que l'utilisation de MBA se traduit par une conversion totale.

L'augmentation de la conversion en présence de MPA pourrait s'expliquer par un accès plus facile du substrat (le complexe ferrique) à la surface des QDs à la fois pour des questions d'encombrement stérique²⁰ et d'hydrophobie des QDs comme le suggère leur stabilité

colloïdale limitée. Toutefois, la différence observée entre les QDs fonctionnalisés par MPA (42%) et MBA (100%) est plus surprenante sur la base de ces arguments.

Dans le but de comprendre l'effet du ligand dans cette réaction photocatalytique, et donc l'effet de ligand sur le transfert de charge, des mesures de photoluminescence résolue dans le temps ont été réalisées pour les QDs584 stabilisés par MPA et MBA. Ces mesures ont été réalisées à la longueur d'onde correspondante au maximum d'émission des nanocristaux. Les résultats sont présentés dans les figures 27 dans le cas des QDs-MPA et 28 dans le cas des QDs-MBA.

Dans le cas des QDs-MPA, les formules extraites des deux courbes obtenues sont tri-exponentielles révélant trois chemins de recombinaison différents avec des constantes de temps et des contributions résumées dans le tableau 8.

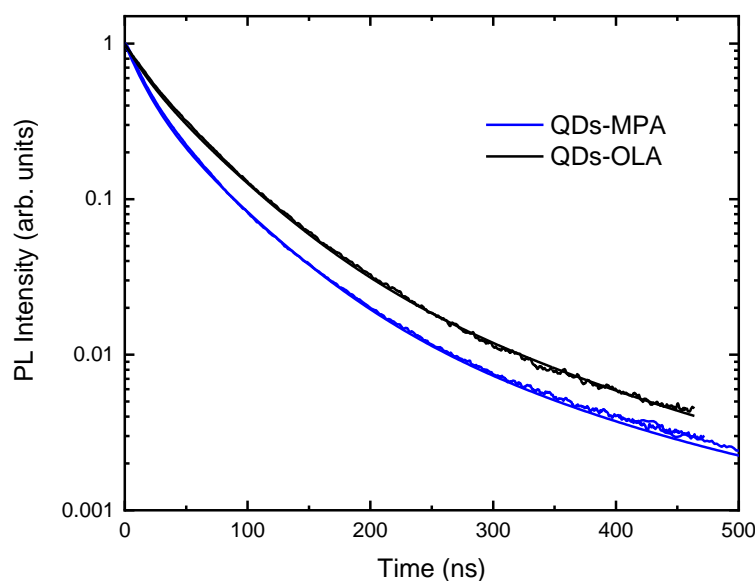


Figure 27. Spectres de photoluminescence résolue dans le temps des QDs-OLA et QDs-MPA

La figure 27 montre les données de TR-PL des QDs-OLA et QDs-MPA. Concernant les QDs-OLA, les trois composants ont des durées de vie de 15 ns (τ_1), 50 ns (τ_2) et 150 ns (τ_3) avec des contributions de 27%, 66% et 7%, respectivement (tableau 8). Pour les QDs-MPA, les trois temps de vie restent exactement les mêmes (15, 50 et 150ns) mais leurs contributions changent. La contribution des temps de vie 15 ns (τ_1), augmente de 0,27 à 0,51, celle du temps

de vie 50 ns (τ_2) diminue de 0,66 à 0,45 et celle du temps de vie 150 ns (τ_3) reste quasiment stable.

Tableau 8. Durées de vie et amplitudes de TR-PL calculées pour les deux échantillons

Échantillons	τ_1 (ns)	A ₁	τ_2 (ns)	A ₂	τ_3 (ns)	A ₃
QDs-OLA	15	0,27	50	0,66	150	0,07
QDs-MPA	15	0,51	50	0,45	150	0,04

Concernant les QDs-MBA, les allures obtenues sont illustrées sur la figure 28. La courbe de couleur noire correspond aux QDs stabilisés avec l'oléylamine et dispersés dans le toluène, alors que les courbes de couleur bleue et orange correspondent aux QDs stabilisés par MBA et par MBA à concentration divisée par 2, respectivement et dispersés dans l'eau.

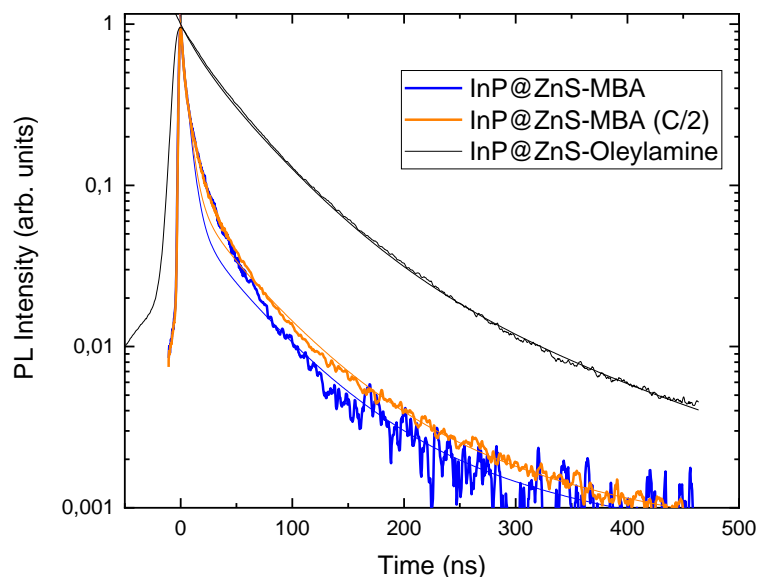


Figure 28. Spectres de PL résolue dans le temps des QDs-OLA et QDs-MBA

De manière surprenante en comparant les deux échantillons, nous remarquons que dans le cas des QDs-MBA nous pouvons distinguer deux chemins de recombinaison différents. Le premier déclin correspond à un temps extrêmement court. Le calcul de ce temps a été possible grâce à la formule extraite à partir des courbes. La formule est présentée dans le schéma 10, et montre un déclin de poids relatif de 90% par rapport aux déclins des QDs. Comme nous l'avons illustré sur le schéma 10, ce déclin correspond au transfert de charges photogénérés vers MBA

stabilisants les QDs dans un temps de 5ns, et les 10% des porteurs de charge subissent une recombinaison radiative avec les mêmes temps de vie et les mêmes contributions des QDs-OLA.

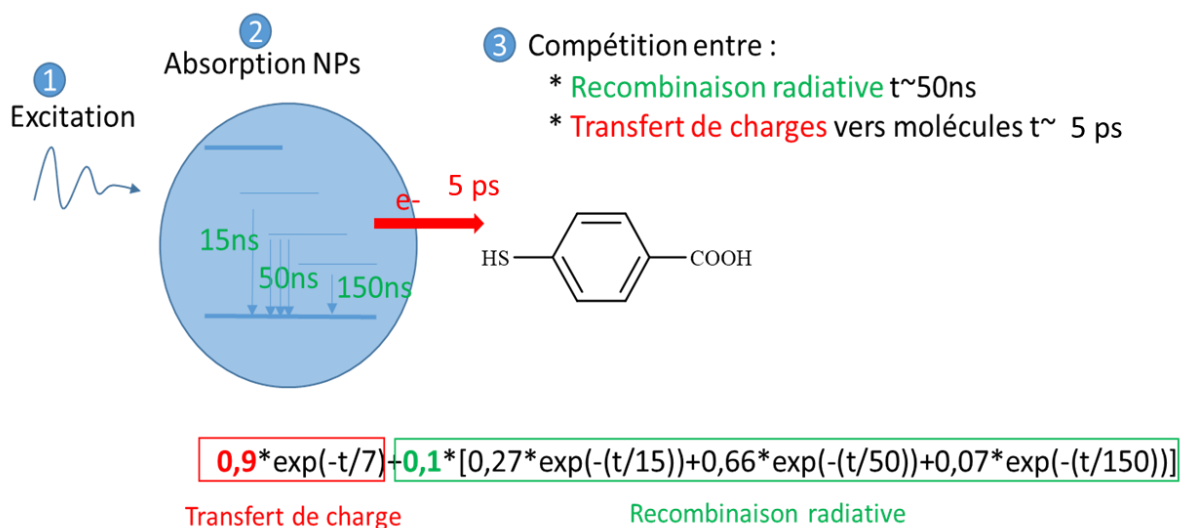


Schéma 10. Illustration du transfert de charge entre les QDs et MBA

Le résultat le plus surprenant c'est qu'un pourcentage de conversion de 100% a été atteint dans le cas de l'acide mercaptobenzoïque dans les mêmes conditions expérimentales. Ceci est expliqué par le transfert d'électrons très rapide de la bande de conduction des QDs après excitation au ligand MBA.

Tableau 9. Effet du ligand sur la réaction

Ligand	Concentration des QDs	Puissance mW/cm ²	Conversion (%)
Acide 11-mercaptoundécanoïque	600 nM	30	28%
Acide mercaptopropanoïque	600 nM	30	42%
Acide mercaptobenzoïque	600 nM	30	100%

IV.2.3- Effet de la concentration des QDs

Pour étudier l'effet de la concentration des QDs, différentes concentrations ont été testées. Les résultats sont présentés dans le tableau 10. Ils montrent qu'il n'y a pas d'augmentation

significative du rendement en augmentant la concentration jusqu'à 4 fois en utilisant les QDs stabilisés par l'acide mercaptopropanoïque.

Tableau 10. Effet de la concentration des QDs-MPA sur la réaction

Ligand	Concentration des QDs	Puissance mW/cm ²	Conversion (%)
Acide mercaptopropanoïque	600 nM	30	42%
	1.25 μM	30	45%
	2.5 μM	30	48%
	5 μM	30	35%

IV.2.4- Effet de la taille des QDs

Ensuite, nous avons étudié l'effet de taille des QDs dans cette réaction. Tous les essais précédents ont été effectués avec les QDs de taille de 3.5 nm : QDs₅₈₄. Ici, nous avons testé les QDs de taille de 2.4 nm (QDs₅₀₈) stabilisés avec le même ligand (MPA) et à la même concentration. Les résultats sont montrés dans le tableau 11, le pourcentage de conversion a augmenté de 42 % à 100 % dans le cas des QDs les plus petits. Ceci pourrait s'expliquer par la bande interdite qui est plus large que celle des QDs de plus grande taille, et donc le transfert d'électrons vers le complexe ferrique se fait plus facilement. Egalement, la plus grande surface spécifique des QDs de plus petite taille pourrait être à l'origine de cette augmentation du rendement de la réaction. Les plus petits QDs sont donc beaucoup plus actifs.

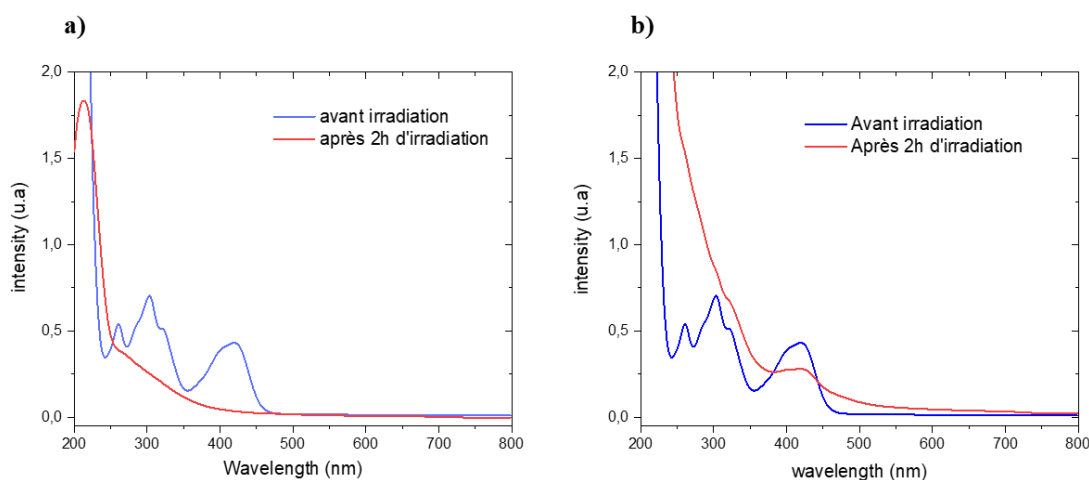


Figure 27. Suivi de la réduction du complexe ferrique en présence des a) QDs₅₀₈ et b) QDs₅₈₄

Tableau 11. Effet de la taille des QDs sur la réaction

Taille des QDs	Ligand	Concentration	Puissance mW/cm ²	Conversion (%)
QDs ₅₈₄ 3.5 nm	Acide mercaptopropanoïque	600 nM	30	42
QDs ₅₀₈ 2.4 nm		600 nM	30	100

V- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse des QDs de phosphore d'indium enrobés par une couche de sulfure de zinc selon une méthode décrite dans la littérature. Cette méthode avait été choisie pour sa facilité de mise en œuvre, son faible coût ainsi que pour sa reproductibilité. Par la suite, nous avons discuté l'échange de ligand entre l'oléylamine initialement présent en surface des QDs et des ligands de type acide mercaptocarboxylique. Nous avons montré que cette étape a permis la dispersion des QDs dans l'eau sans altération de leurs propriétés optiques. Nous avons par la suite utilisé ces QDs dans une réaction de réduction des ions ferriques en ions ferreux. L'effet du ligand sur la réaction photocatalytique a été étudié : des conversions de 28%, 42% et 100% ont été obtenus en utilisant les QDs stabilisés respectivement par l'acide 11-mercaptopundécanoïque, l'acide mercaptopropanoïque et l'acide mercaptobenzoïque. Des études de TR-PL réalisés sur ces QDs ont prouvé qu'un transfert d'électrons se fait de la bande de conduction des QDs vers le ligand. Ce transfert de charge a permis une réduction du complexe ferrique à 100%.

D'autre part, nous avons présenté les résultats obtenus en utilisant les QDs en photocatalyse dans deux réactions : la première est une réaction de couplage carbone-carbone et une réaction de réduction de ferricyanure de potassium en ferrocyanure de potassium. Quant à la réaction de couplage carbone-carbone, une étude d'optimisation de concentration des QDs, de durée d'irradiation et de solvant a été réalisée. Toutefois, nous avons trouvé que la lumière est suffisante pour déclencher la réaction. Même si les QDs permettent d'augmenter significativement les rendements de la réaction, nous avons décidé de stopper cette étude.

Références bibliographiques

- [1] Tamang, S., Lincheneau, C., Hermans, Y., Jeong, S., & Reiss, P. Chemistry of InP nanocrystal syntheses. *Chem. Mater.*, **2016**, 28(8), 2491-2506.
- [2] Tessier, M. D., Dupont, D., De Nolf, K., De Roo, J., & Hens, Z. Economic and Size-Tunable Synthesis of InP/ZnE (E= S, Se) Colloidal Quantum Dots. *Chem. Mater.*, **2015**, 27(13), 4893-4898.
- [3] Rafipoor, M.; Dupont, D.; Tornatzky, H.; Tessier, M. D.; Maultzsch, J.; Hens, Z.; Lange, H. Strain Engineering in InP/(Zn,Cd)Se Core/Shell Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2018**, 30 (13), 4393–4400.
- [4] Haubold, S.; Haase, M.; Kornowski, A.; Weller, H., Strongly Luminescent InP/ZnS Core ± Shell Nanoparticles. *ChemPhysChem*, **2001**, 2, 331–334.
- [5] Cros-Gagneux, A., Delpech, F., Nayral, C., Cornejo, A., Coppel, Y., & Chaudret, B. Surface chemistry of InP quantum dots: a comprehensive study. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(51), 18147-18157.
- [6] Tessier, M. D., Baquero, E. A., Dupont, D., Grigel, V., Bladt, E., Bals, S., Coppel, Y., Hens, Z., Nayral, C and Delpech, F. Interfacial oxidation and photoluminescence of InP-based core/shell quantum dots. *Chem Mater*, **2018**, 30(19), 6877-6883.
- [7] Monfared, A. H., Zamanian, A., Beygzadeh, M., Sharifi, I., & Mozafari, M. A rapid and efficient thermal decomposition approach for the synthesis of manganese-zinc/oleylamine core/shell ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, **2017**, 693, 1090-1095
- [8] Klokkenburg, M., Hilhorst, J., & Erne, B. H. Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane solutions of oleic acid and oleylamine. *Vibrational Spectroscopy*, **2007**, 43(1), 243-248.
- [9] Tamang, S., Beaune, G., Texier, I., & Reiss, P. Aqueous phase transfer of InP/ZnS nanocrystals conserving fluorescence and high colloidal stability. *ACS nano*, **2011**, 5(12), 9392-9402.
- [10] Heyne, B., Arlt, K., Geßner, A., Richter, A. F., Döblinger, M., Feldmann, J., ... & Wedel, A. Mixed Mercaptocarboxylic Acid Shells Provide Stable Dispersions of InPZnS/ZnSe/ZnS Multishell Quantum Dots in Aqueous Media. *Nanomaterials*, **2020**, 10(9), 1858.
- [11] Devatha, G., Roy, S., Rao, A., Mallick, A., Basu, S., & Pillai, P. P. Electrostatically driven resonance energy transfer in “cationic” biocompatible indium phosphide quantum dots. *Chemical Science*, **2017**, 8(5), 3879-3884.
- [12] Chakraborty, I. N., Roy, S., Devatha, G., Rao, A., & Pillai, P. P. InP/ZnS quantum dots as efficient visible-light photocatalysts for redox and carbon–carbon coupling reactions. *Chem Mater*, **2019**, 31(7), 2258-2262.
- [13] Fumagalli, L., Esfandiar, A., Fabregas, R., Hu, S., Ares, P., Janardanan, A., ... & Geim, A. K. Anomalously low dielectric constant of confined water. *Science*, **2018**, 360(6395), 1339-1342.
- [14] Campbell, A. N., & Gieskes, J. M. T. M. The dielectric behavior of the system: Acetic acid–chloroform–water at 25 C. *Canadian Journal of Chemistry*, **1964**, 42(6), 1379-1387.
- [15] Barriet, D., Yam, C. M., Shmakova, O. E., Jamison, A. C., & Lee, T. R. 4-mercaptophenylboronic acid SAMs on gold: Comparison with SAMs derived from thiophenol, 4-mercaptophenol, and 4-mercaptobenzoic acid. *Langmuir*, 2007, 23(17), 8866-8875.
- [16] Wu, K.; Lian, T. Quantum confined colloidal nanorod heterostructures for solar-to-fuel conversion. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45 (14), 3781–3810

- [17] Caputo, J. A.; Frenette, L. C.; Zhao, N.; Sowers, K. L.; Krauss, T. D.; Weix, D. J. General and Efficient C-C Bond Forming Photoredox Catalysis with Semiconductor Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4250-4253.
- [18] Reiss, P., Carriere, M., Lincheneau, C., Vaure, L., & Tamang, S. Synthesis of semiconductor nanocrystals, focusing on nontoxic and earth-abundant materials. *Chemical reviews*, **2016**, *116*(18), 10731-10819.
- [19] Li, Z., Zhang, L., Liu, Y., Shao, C., Gao, Y., Fan, F., ... & Li, C. Surface-Polarity-Induced Spatial Charge Separation Boosts Photocatalytic Overall Water Splitting on GaN Nanorod Arrays. *Angewandte Chemie*, **2020**, *132*(2), 945-952.
- [20] Smith, A. M., Quantitative analysis of metal nanoparticle ligand shells, PhD thesis, University of Pittsburgh, 2017.
- [21] Biadala, L., Siebers, B., Beyazit, Y., Tessier, M. D., Dupont, D., Hens, Z., ... & Bayer, M. Band-edge exciton fine structure and recombination dynamics in InP/ZnS colloidal nanocrystals. *ACS nano*, **2016**, *10*(3), 3356-3364.
- [22] Yang, Z., Lin, G., Bai, J., Li, L., Zhu, Y., He, L., and Li. Inkjet-printed blue InP/ZnS/ZnS quantum dot light-emitting diodes. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, *450*, 138413.

Chapitre 3 : InP/ZnS QDs supportés sur des silices mésoporeuses de type SBA-15 : préparation, caractérisation, et utilisation en photocatalyse hétérogène

Table des matières

I- Introduction	93
II- Synthèse et caractérisation de la silice mésoporeuse de type SBA-15.....	94
II.1- Synthèse de la silice mésoporeuse SBA-15.....	94
II.2- Caractérisations structurales et morphologiques	96
II.2.1- Infrarouge.....	96
II.2.2- Analyse thermogravimétrique.....	97
II.2.3- RMN de ¹³ C à l'état solide.....	99
II.2.4- RMN de ²⁹ Si à l'état solide	102
II.2.5- Diffraction des rayons-X aux petits angles	104
II.2.6- Adsorption – désorption d'azote	105
II.2.7- Microscopie électronique à balayage.....	106
II.2.8- Microscopie électronique en transmission.....	110
II.3- Imprégnation par les QDs et caractérisations	112
II.3.1- Imprégnation de la silice par les QDs	112
II.3.2- Caractérisations par DRX des QDs@silices	114
II.3.3- Caractérisations texturales et de porosité des QDs@silice	115
II.3.4- Propriétés thermiques des systèmes QDs@silice	115
II.3.5- Analyses élémentaires.....	116
II.3.6- Spectroscopie des rayons X à énergie dispersive (EDX).....	117
II.3.7- Caractérisations morphologiques des systèmes QDs@silice.....	118
III- Préparation des silices de type SBA-15 organo-modifiés.....	119
III.1- Synthèse par co-condensation	120
III.2- Caractérisations structurales et morphologiques.....	122
III.2.1- Infrarouge	122
III.2.2- Analyse thermogravimétrique	124
III.2.3- Diffraction des rayons-X aux petits angles.....	125
III.2.4- Porosité et propriétés texturales.....	126
III.2.5- Microscopie électronique à balayage.....	128

III.2.6- Microscopie électronique en transmission.....	129
III.3- Imprégnation par les QDs et caractérisations.....	131
III.3.1- Imprégnation de la silice par les QDs ₅₀₈ verts et les QDs ₅₈₄ rouges.....	131
III.3.2- Caractérisations texturales et de porosité des systèmes QDs@silice	139
V- Photocatalyse hétérogène.....	141
V.1- Essais préliminaires.....	141
V.2- Effet de la concentration du photocatalyseur	144
V.3- Recyclage du photocatalyseur à concentration plus élevée.....	144
V.4- Effet du ligand en photocatalyse hétérogène.....	145
V- Conclusion	146
Références bibliographiques	148

I- Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à développer des catalyseurs hétérogènes à base de QDs de phosphore d'indium supportés. Notre approche consiste à préparer des supports précédemment décrits dans la littérature et de les imprégner par les QDs préalablement synthétisés. Grâce à leur structure ordonnée, leur surface spécifique élevée et leur diamètre des pores approprié, les silices mésoporeuses ont été largement utilisées en catalyse pour supporter des nanoparticules métalliques. La silice mésoporeuse de type SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) présente de nombreux avantages par rapport aux autres types de silices mésoporeuses, notamment son analogue de type MCM-41. La SBA-15 présente en effet des pores plus larges et des parois plus épaisses que la MCM-41. Pour ces raisons, nous avons choisi de synthétiser des silices mésoporeuses de type SBA-15 et d'y confiner les QDs pour une utilisation en photocatalyse hétérogène.

Dans ce chapitre, nous présenterons la synthèse et la caractérisation de la silice mésoporeuse de type SBA-15 avant et après l'imprégnation par les QDs.

Dans une première partie, nous avons étudié l'influence de la présence de groupements benzéniques pontants (entre deux silicium) dans la silice sur l'interaction avec les QDs. La proportion de ces groupements a été variée pour obtenir des silices présentant des caractères hydrophobes/hydrophiles différents.

Dans une seconde partie, nous avons ensuite préparé des SBA-15 fonctionnalisées par co-condensation en utilisant un mélange de précurseurs permettant d'introduire dans la silice différents groupements fonctionnels terminaux (acide carboxylique, thiol et amine) pour évaluer leurs capacités d'interaction avec les QDs.

L'effet de taille des QDs a été également étudié en comparant deux tailles différentes (les QDs₅₅₅ verts et les QDs₅₈₄ rouges). Des études de photophysique ont été réalisées pour comprendre l'impact des différents supports sur les propriétés optiques des QDs notamment la photoluminescence.

Par la suite, les systèmes QDs@silice ont été utilisés comme photocatalyseurs hétérogènes dans la réaction de réduction de ferricyanure de potassium décrite dans le chapitre précédent. La superposition des résultats des deux chapitres permettra ainsi de confirmer l'efficacité des catalyseurs hétérogènes par rapport à leurs versions homogènes. Des essais de recyclage du catalyseur ont été effectués.

II- Synthèse et caractérisation de la silice mésoporeuse de type SBA-15

II.1- Synthèse de la silice mésoporeuse SBA-15

La silice mésoporeuse organisée de type SBA-15 ayant une structure hexagonale est synthétisée selon un mécanisme d'auto-assemblage.¹ Le processus de formation de la silice mésoporeuse est présenté dans le schéma 1.

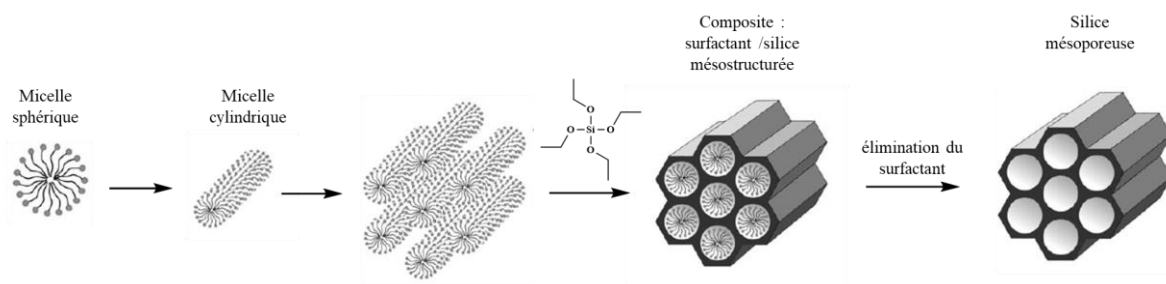


Schéma 1. Processus de formation de silice mésoporeuse de type SBA-15²

La synthèse de la silice mésoporeuse de type SBA-15 s'effectue dans des conditions acide (en dessous du point isoélectrique de l'espèce inorganique portant Si-OH ; pH=2). Le précurseur de silice subit des réactions simultanées d'hydrolyse (transformer au moins un groupement Si-OEt en groupement Si-OH) et de condensation (formations de ponts Si-O-Si) autour des micelles de l'agent structurant (schéma 2).

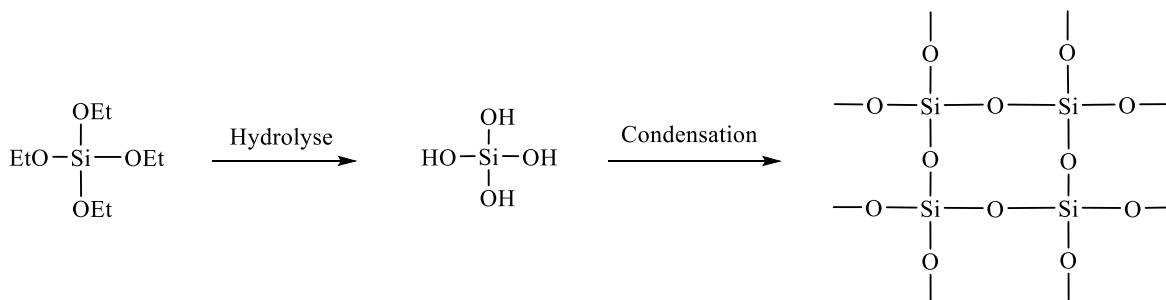


Schéma 2. Hydrolyse et condensation du TEOS

La silice mésoporeuse de type SBA-15 a été synthétisée selon le protocole décrit ci-après.³ L'agent structurant utilisé est le poly(éthylène glycol)-poly(propylène glycol)-poly(éthylène glycol), qui est un copolymère à bloc couramment appelé pluronic P123. La première étape consiste à dissoudre le pluronic P123 dans une solution aqueuse acidifiée par l'acide chlorhydrique. La solution est agitée pendant 4 heures à 35°C. L'étape suivante consiste à introduire la source de silice, qui est le tétraéthoxysilane (TEOS). Un volume de 4.5 ml de TEOS a été ainsi ajouté goutte à goutte dans le ballon à la même température, et le mélange

réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 heures résultant en la formation d'un gel. Ensuite, la température est augmentée à 80°C pendant 48 heures pour condenser les silanols résiduels en ponts siloxane. Après refroidissement, la poudre blanche en suspension dans l'eau est récupérée par filtration, lavée avec de l'eau et de l'éthanol et séchée à l'étuve à 80°C pendant une nuit. La silice, formée à partir de TEOS à 100% sera appelée T100 dans la suite du manuscrit.

Par la suite, un autre précurseur de silice a été exploité pour la synthèse des matériaux siliciques mésostructurés hydrophobes. Il s'agit du 1,4-bis(triéthoxysilyl)benzène (BTEB). L'hydrolyse et la condensation se font selon le même mécanisme que dans le cas du tétraéthoxysilane et conduisent à la formation d'un réseau silicique mésoporeux contenant des groupements benzéniques situés directement dans les murs du matériau final (schéma 3).⁴ Le second matériau silicié, formé à partir de BTEB à 100% sera appelé B100.

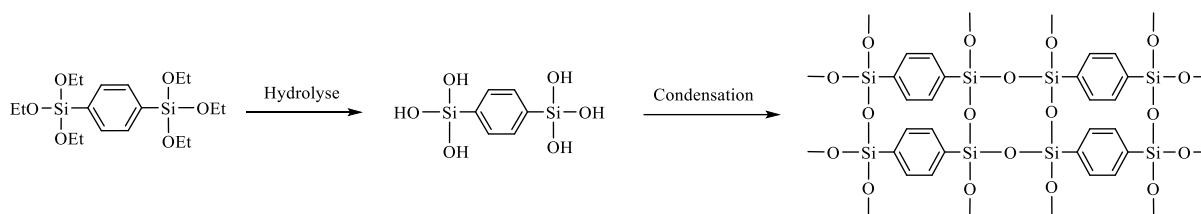


Schéma 3. Hydrolyse et condensation du BTEB

Enfin, un troisième matériau hybride a été synthétisé à partir de 50 % de TEOS et 50 % de BTEB, appelé T50, ce qui a permis d'accéder à un nouveau support alternant à la fois dans son réseau des fonctions hydrophiles et hydrophobes (schéma 4).⁵

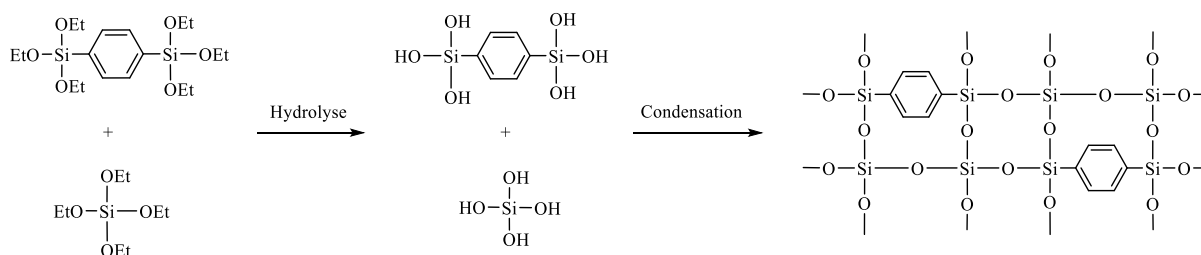


Schéma 4. Formation de silice mésoporeuse à partir des deux précurseurs de silice

La deuxième étape après la synthèse est l'extraction de l'agent structurant pour libérer les pores des silices. Dans notre cas, l'agent structurant est retiré par extraction au Soxhlet. La méthode d'extraction au Soxhlet permet de répéter plusieurs fois le cycle d'extraction d'une espèce chimique à partir d'une matière première avec du solvant. Pour l'extraction du pluronic P123, 1 g de matériau a été placée dans la cartouche du Soxhlet et environ 250 ml d'éthanol

sont mis dans le ballon avec quelques gouttes d'HCl. L'éthanol est porté à ébullition puis se condense dans le réfrigérant jusqu'au remplissage du Soxhlet. L'extraction est faite durant 72 heures. Pour suivre l'élimination de l'agent structurant, des caractérisations par infrarouge et par RMN ^{13}C MAS à l'état solide ont été effectuées.

II.2- Caractérisations structurales et morphologiques

II.2.1- Infrarouge

Une caractérisation infrarouge a été réalisée avant et après l'extraction de l'agent structurant pour suivre son élimination. Le spectre IR du P123 présente deux bandes à 2965 cm^{-1} et à 2900 cm^{-1} attribuées respectivement à l'élongation de C-H asymétrique et symétrique et une bande à 1456 cm^{-1} attribuée à la déformation de la liaison $-\text{CH}_2$ (figure 1).⁶⁻⁷ La diminution de l'intensité de ces trois bandes après l'extraction au Soxhlet confirme que le pluronic P123 a été retiré. Le spectre de l'échantillon traité au Soxhlet montre la présence d'une large bande vers 3400 cm^{-1} attribuée à l'élongation de la liaison $-\text{OH}$ et une bande à 1640 cm^{-1} attribuée à la déformation de $-\text{OH}$. Le spectre montre également des bandes caractéristiques de la silice. Les deux bandes à 1080 cm^{-1} et 805 cm^{-1} correspondent à l'élongation et la déformation de Si-O-Si, respectivement. Une bande d'élongation de Si-OH apparaît également à 970 cm^{-1} . De plus, pour les deux matériaux B100 et T50, une nouvelle bande est observée à 900 cm^{-1} et est attribuée à la vibration de la liaison Si-C.⁸ Cette bande ne change pas en intensité après extraction de l'agent structurant, ce qui montre le caractère covalent de la liaison ancrée dans le réseau silicique (figure 2).

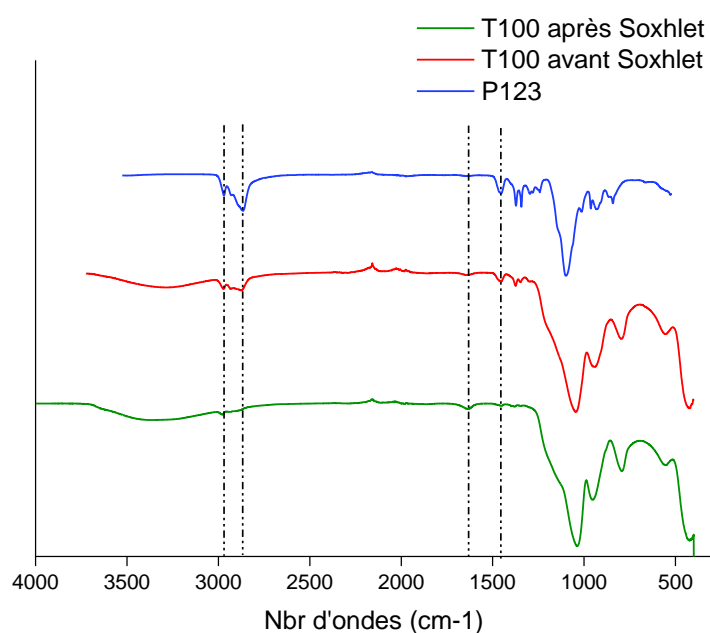


Figure 1. Spectres IR de la silice avant et après extraction du pluronic P123

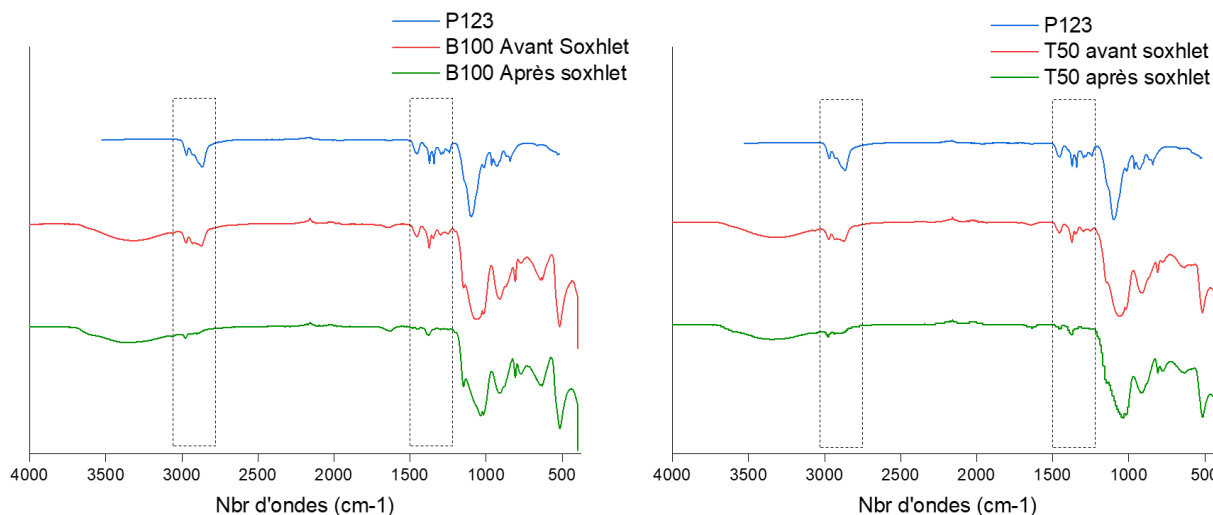


Figure 2. Suivi de l'élimination de l'agent structurant par IR

II.2.2- Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée pour suivre la décomposition en poids de l'agent structurant et pour étudier le comportement thermique des silices SBA-15 préparées ici.

Les résultats sont représentés dans les figures 3 et 4. L'agent structurant se décompose à 170 °C et constitue quasiment 30 % du poids du composite silice@pluronic. La courbe ATG de la silice après extraction au Soxhlet présente deux pertes de masse. La première perte de masse se produit à une température inférieure à 100°C et correspond à la décomposition des molécules d'eau et d'éthanol physisorbées. La deuxième perte, généralement de 15 %, se produit autour de 200°C et correspond à la déshydroxylation lente de la silice (condensation de deux groupements hydroxyles libérant une molécule d'eau). Finalement, à 1000 °C, la surface de la silice est totalement déshydroxylée et est constituée uniquement de liaisons siloxanes.⁹

Concernant la silice hydrophobe B100 et T50, les allures ATG présentent trois pertes de masse. Les deux premières pertes de masse sont identiques à la perte observée pour une SBA-15 non fonctionnalisée T100. Une troisième perte se produit autour de 540°C et correspond à la décomposition du groupement phényle du précurseur de silice.¹⁰ Les résultats sont en accord avec ceux précédemment obtenus dans la littérature pour ce genre de matériaux siliciques, connus sous le nom de PMOs « periodic mesoporous organosilicas ». ⁵

Les pourcentages des différentes pertes de masse ont été calculés et présentés dans le tableau 1. En comparant les masses des résidus des matériaux B100 et T50, nous remarquons que la

différence est de 6% de plus pour le matériau T50. Ce résultat montre que le matériau hybride de 50 % de TEOS et 50 % de BTEB contiendrait plus de BTEB que de TEOS. Une caractérisation par RMN de ^{29}Si à l'état solide a été effectuée pour étudier la composition de chaque matériau et sera discutée ultérieurement.

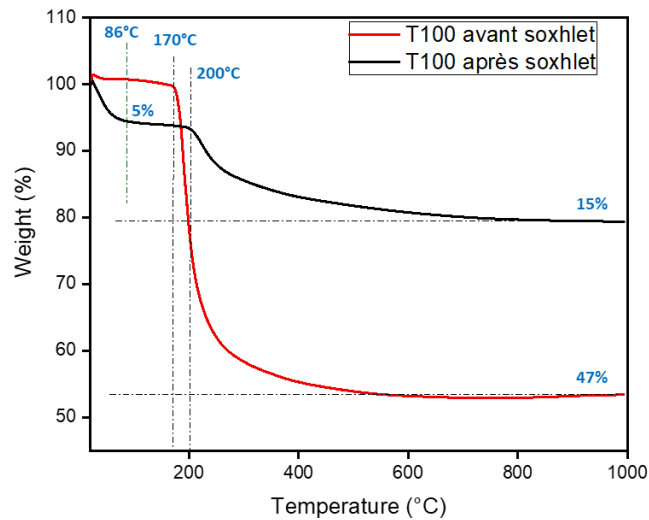


Figure 3. Courbes de perte de masse en fonction de la température avant et après extraction au Soxhlet

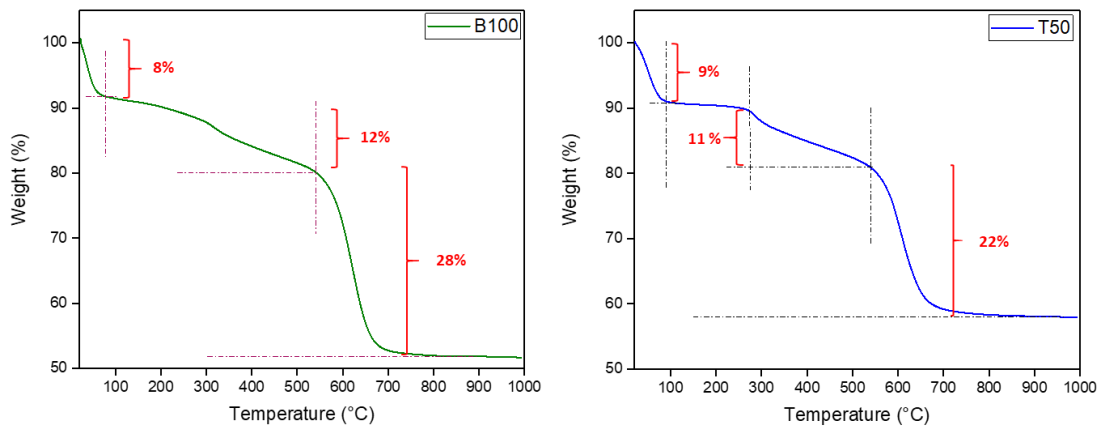


Figure 4. Courbes ATG des silices B100 et T50 après extraction de l'agent structurant

Tableau 1. Calcul des % de perte de masse

	Perte d'eau et EtOH (%)	Perte par déshydroxylation (%)	Perte de la partie organique (%)	Masse restante (%)
Matériau 1 (100 % TEOS)	5	15	-	80
Matériau 2 (100 % BTEB)	8	12	28	52
Matériau 3 (50% TEOS & 50 % BTEB)	9	11	22	58

II.2.3- RMN de ^{13}C à l'état solide

Une caractérisation par RMN du carbone ^{13}C MAS à l'état solide a été réalisée pour confirmer l'élimination de l'agent structurant dans le cas de T100 (figure 5), et la présence de groupements aromatiques dans les deux silices mésostructurés B100 et T50 (figure 6 et 7).

Dans le cas de la silice préparée à partir de 100 % TEOS, tous les signaux qui correspondent à l'agent structurant sont identifiés dans le spectre. Un signal à 15,19 ppm est attribué au méthyle du bloc hydrophobe, un signal de $-\text{CH}$ est identifié à 71,93 ppm, un signal à 74,81 ppm correspond au $-\text{CH}_2$ du bloc hydrophobe. Un signal a été également observé à 69,31 ppm correspondant au $-\text{CH}_2$ du bloc hydrophile. Ceci montre que l'agent structurant n'a pas été complètement éliminé (figure 5).¹¹ Ceci est en parfait accord avec la littérature que l'élimination totale du surfactant est extrêmement délicate en raison de l'occlusion de cette dernière dans des zones inaccessibles et peu exposées.¹²

En plus des signaux du pluronic, deux signaux apparaissent à 15 ppm et 57,25 ppm et correspondent à l'éthanol. Il y a eu donc probablement une éthanolyse des silanols lors de l'extraction.

Les spectres RMN ^{13}C MAS et CP-MAS des trois matériaux de silice sont superposés pour les comparer (figure 6 et 7). Concernant les deux matériaux B100 et T50, un pic à 132 ppm est identifié et correspond aux carbones du phényle du précurseur de silice.¹³ Ce résultat est en parfait accord avec la composition chimique des matériaux.

Contrairement au cas de T100, les signaux du pluronic dans le cas de B100 et T50 ne sont pas visibles sur les spectres RMN.

Sur les spectres RMN ^{13}C CP-MAS des trois matériaux, les pics relatifs à l'éthanol sont plus faibles en intensité.

Ces résultats montrent qu'une élimination totale du surfactant est difficile à atteindre lors du lavage au Soxhlet. En effet, les fragments localisés dans les zones microporeuses sont difficilement accessibles lors du lavage et persistent ainsi dans les matériaux. Pour les T50 et B100, il semblerait que l'extraction est beaucoup plus facile. Dans ce cas, l'interaction entre le pluronic et le réseau mésostructuré est moins forte que dans le cas du TEOS à cause de la présence de groupements aryles dans les murs, et donc plus facile à éliminer.

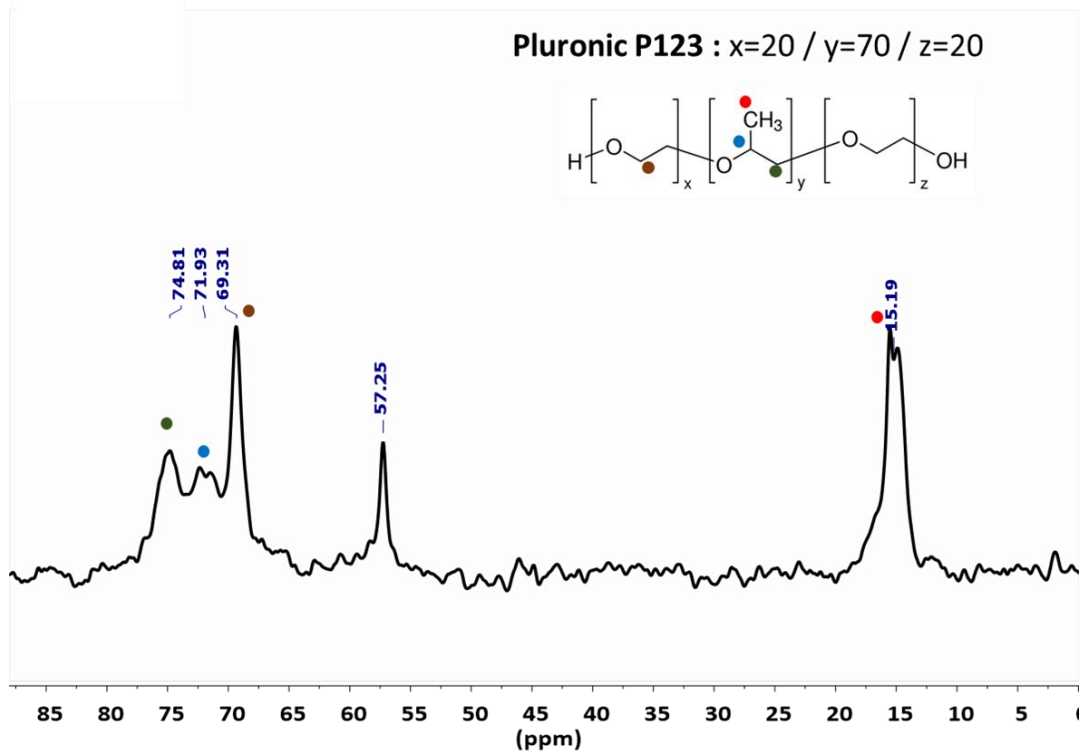


Figure 5. Spectre RMN ^{13}C MAS à l'état solide de la SBA-15 contenant 100% de TEOS

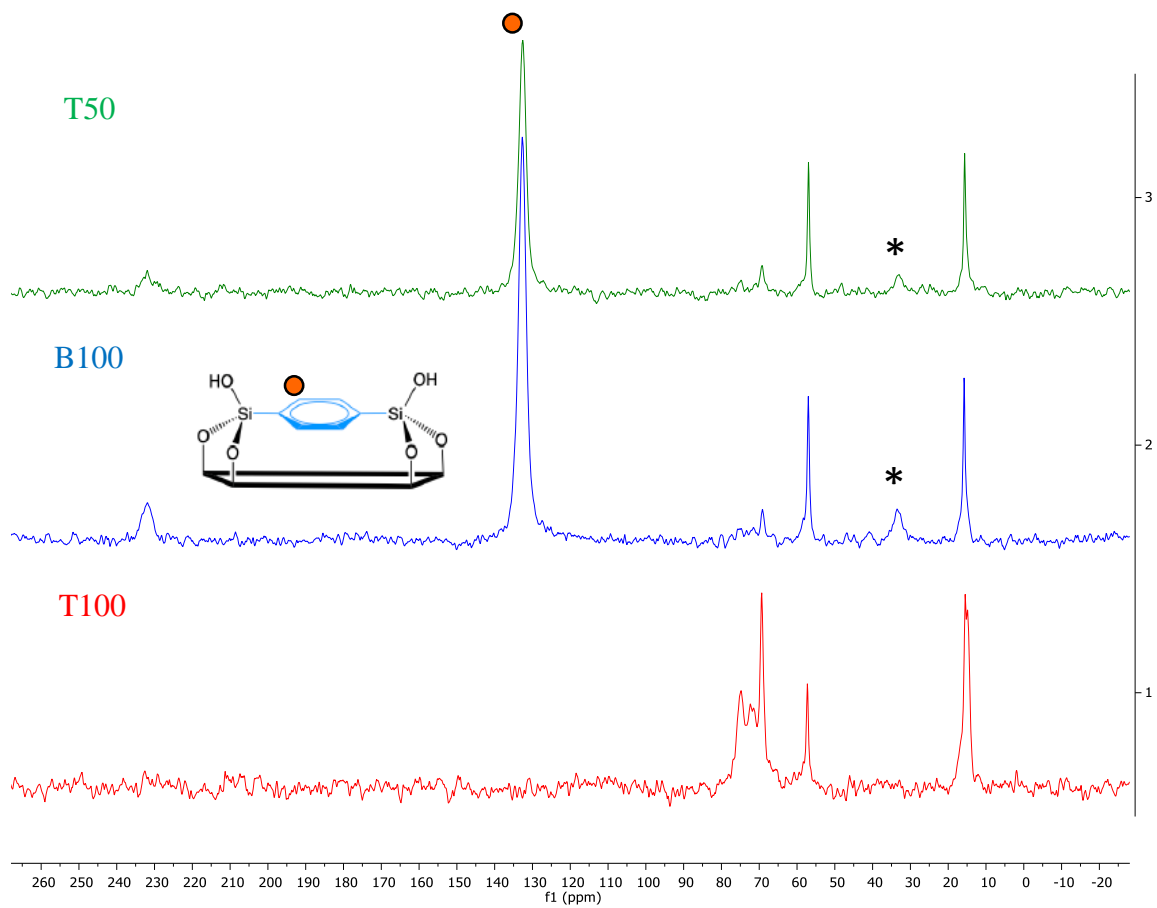


Figure 6. Spectres RMN ^{13}C MAS des différentes silices préparées (* : bandes de rotation)

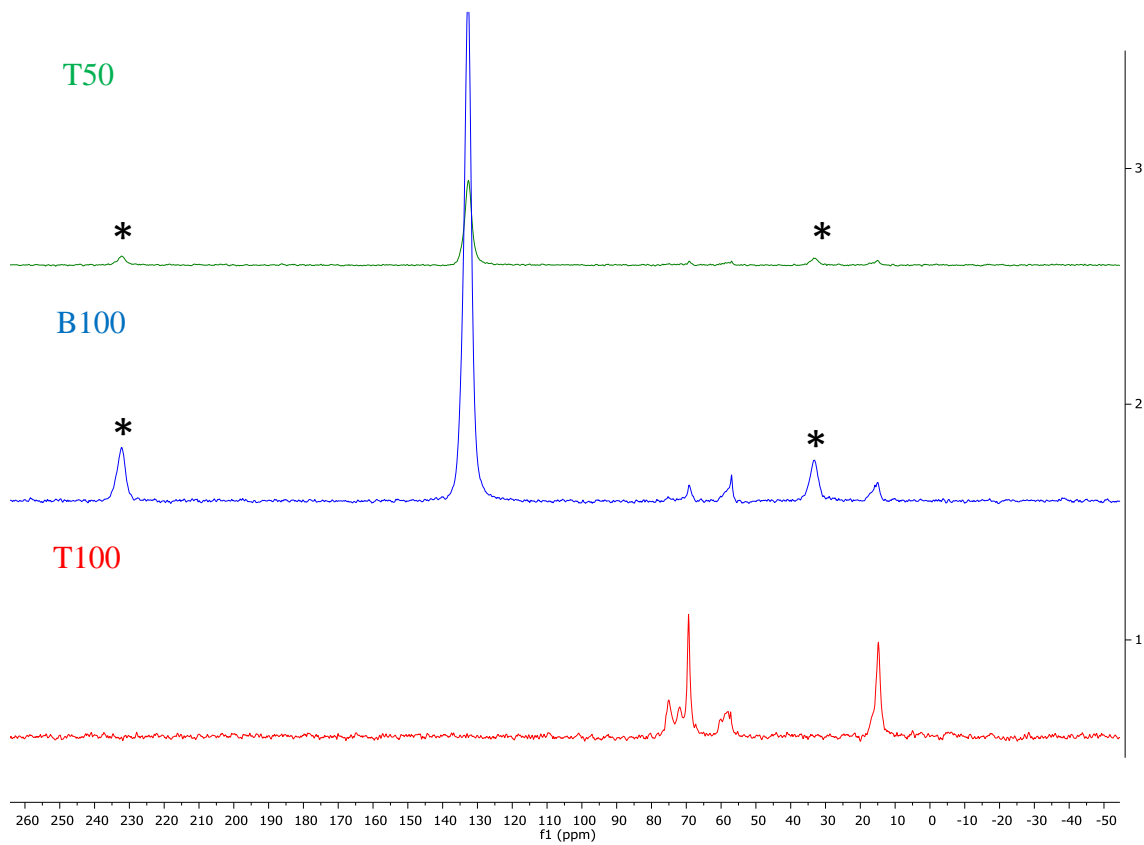


Figure 7. Spectres RMN ^{13}C CPMAS des différentes silices préparées (* : bande de rotation)

II.2.4- RMN de ^{29}Si à l'état solide

L'environnement du silicium a été suivi par RMN ^{29}Si MAS et CP-MAS. Des pics relatifs à l'état de condensation de la silice sont observés. Il s'agit principalement des pics Q_n , ($\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$), avoisinant les 100 ppm,¹⁴ n désignant le nombre de ponts siloxanes et prenant des valeurs entre 2 et 4. Selon le déplacement chimique des pics, il est possible de différencier la nature et le taux de condensation de la silice par déconvolution de chaque pic (tableau 2). Dans le cas du matériau T100 (silice préparée à partir de 100 % de TEOS), sur le spectre de la polarisation directe ^{29}Si MAS, les pics Q_4 et Q_3 (-111 et -101 ppm) sont prédominants (figure 8). Le pic Q_2 (-92 ppm) est identifié mais demeure à une faible intensité. Ceci se traduit par un degré de condensation élevé. Sur le spectre de polarisation croisée CP/MAS, le signal Q_3 est le plus intense en accord avec une silice préparée par extraction au Soxhlet. La calcination conduit généralement à des silices avec des signaux Q_4 plus intenses (figure 9).

Dans le cas du matériau B100, les spectres montrent la présence des signaux de type T ($T_1 = -62$ ppm, $T_2 = -71$ ppm et $T_3 = -80$ ppm) caractéristiques respectivement pour les structures $\text{R-Si}(\text{OH})_2(\text{SiO})$, $\text{R-Si}(\text{OH})(\text{SiO})_2$ et $\text{R-Si}(\text{SiO})_3$. Le signal à -71 ppm, correspondant au groupements de type T_2 est le plus intense dans ce dernier.

Il est à noter que l'absence des signaux de type Q à des déplacements chimiques entre -90 et -120 ppm prouve qu'aucune rupture de la liaison Si-C n'a eu lieu pendant le processus d'hydrolyse et de condensation. Ceci montre la stabilité chimique du précurseur BTEB dans les conditions de la réaction et confirme bien la présence d'une liaison covalente carbone-silicium entre le groupement phényle et les ponts Si-O-Si. Ceci confirme ainsi la composition hybride du matériau B100.

Concernant le matériau T50, les deux types de signaux Q et T sont identifiés dans les spectres. Ceci indique que le matériau intègre bien les deux précurseurs de silice. Le matériau est composé donc d'une alternance de zones hydrophiles et d'autres hydrophobes. On observe que les intensités des signaux de type T sont plus élevées que ceux de type Q. Ceci montre qu'il y a eu plus d'hydrolyse et de condensation de BTEB que TEOS. Ce ralentissement de l'hydrolyse et de condensation de TEOS pourrait s'expliquer par la faible concentration de HCl (0,06 M au lieu de 0,2 M dans le cas du matériau T100).

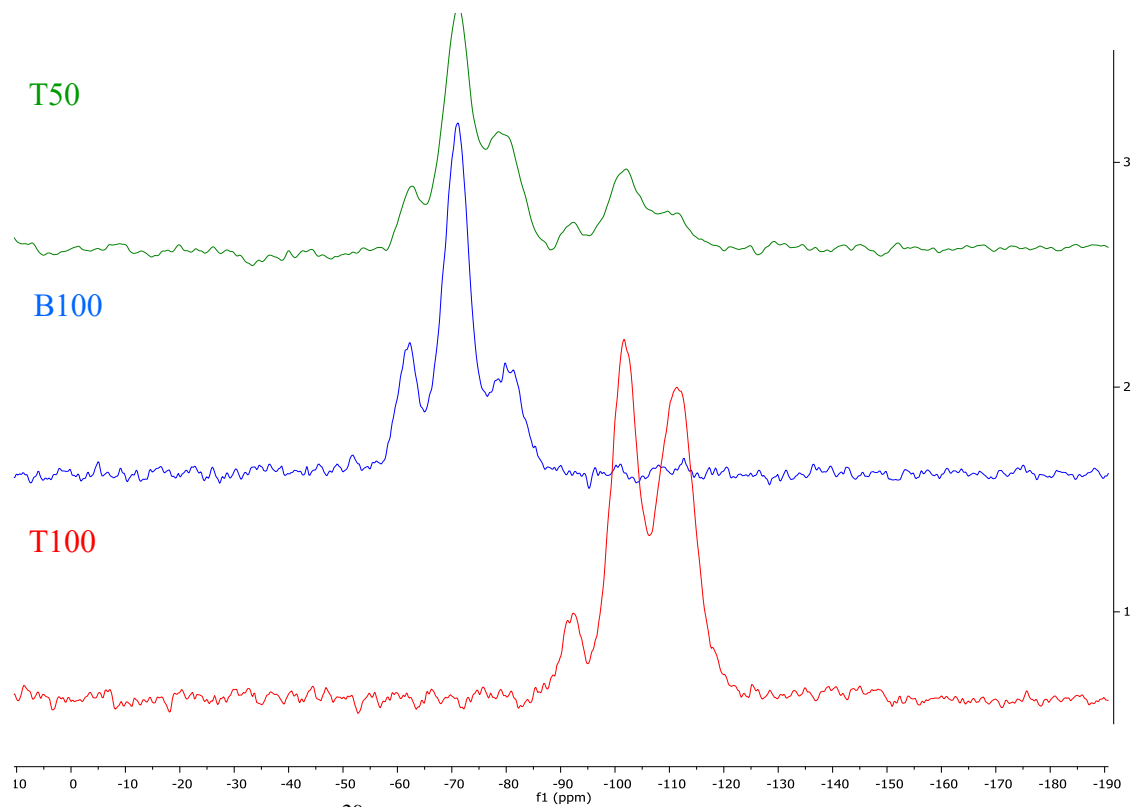


Figure 8. Spectres RMN de ^{29}Si en analyse directe MAS des trois matériaux de silice solide

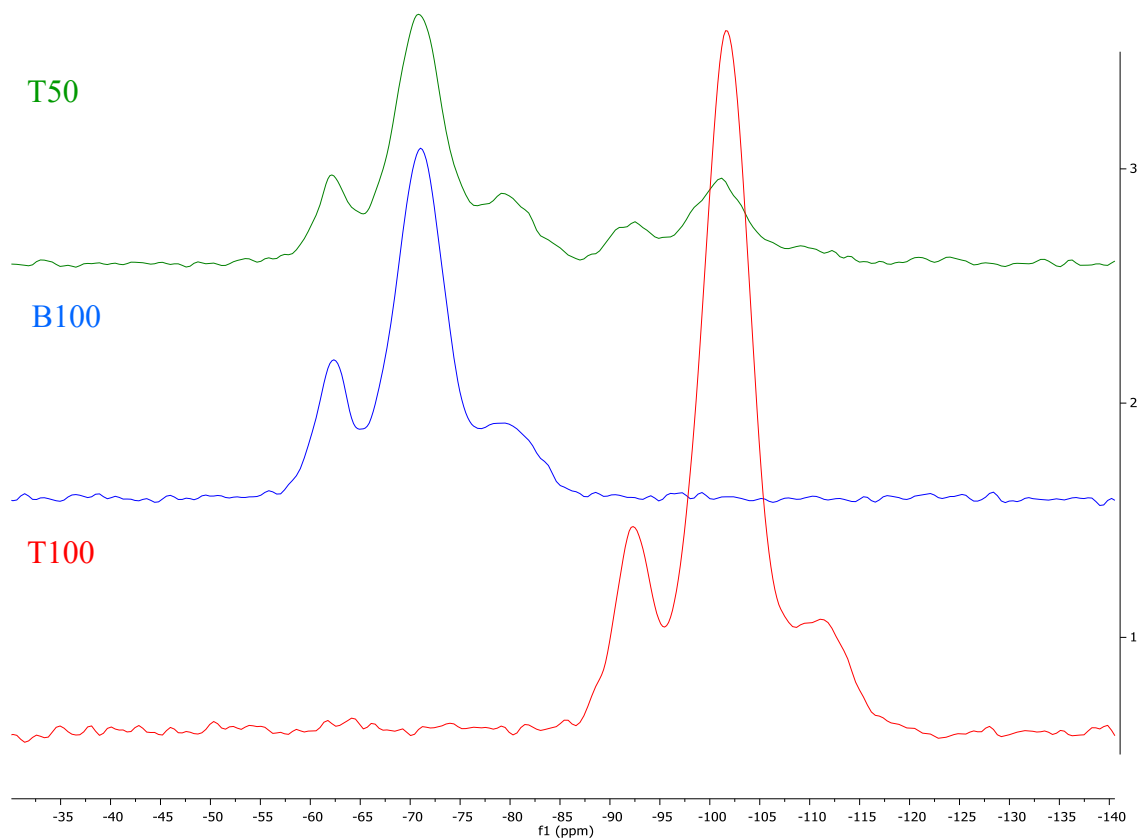


Figure 9. Spectres RMN de ^{29}Si en analyse à polarisation croisée CP-MAS des trois matériaux de silice

Tableau 2. Intégration des pics et calcul des pourcentages

	Signaux de type Q (%)			Signaux de type T (%)		
	Q4	Q3	Q2	T3	T2	T1
Matériau 1 100 % TEOS	50.5	41.3	8.2	-	-	-
Matériau 2 100 % BTEB	-	-	-	22.9	58.1	19.0
Matériau 3 50% TEOS & 50 % BTEB	7.8	15.3	2.8	26.0	39.7	8.4

II.2.5- Diffraction des rayons-X aux petits angles

L'ordre mésostructural des trois matériaux de silice SBA-15 a été évalué par diffraction de rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure 10.

Les diffractogrammes des échantillons de silice représentent trois réflexions (1° , $1,8^\circ$ et 2°) qui peuvent être indexées en d_{100} , d_{110} et d_{200} , caractéristiques d'une symétrie hexagonale de type P6mm, comme prévu pour une silice mésoporeuse ordonnée ayant une architecture de type SBA-15.^{15,16}

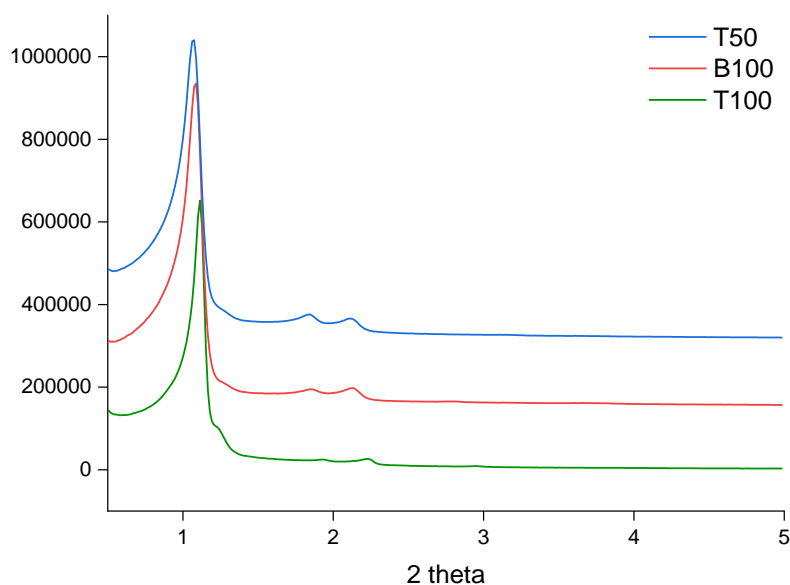


Figure 10. DRX aux petits angles des silices mésoporeuses SBA-15 préparées à partir de 100% TEOS (T100) à partir de 100 % BTEB (B100) et à partir de 50 % TEOS et 50 % BTEB (T50)

II.2.6- Adsorption – désorption d’azote

L’adsorption gazeuse est une méthode couramment utilisée pour mesurer les caractéristiques d’un matériau solide. Les molécules de gaz sont capables d’accéder aux pores (s’ils ne sont pas fermés) et de s’adsorber à leur surface. La relation entre la quantité de gaz adsorbée et la pression de gaz à une température fixée permet de calculer la surface spécifique, ainsi que le volume poreux, et de remonter à la distribution de taille des pores.¹⁷ La figure 11 représente la variation de la quantité totale de gaz adsorbée en fonction de la pression relative à une température fixée. Ce type d’isothermes est très caractéristique des matériaux mésoporeux. A une certaine pression (inférieure à la pression de la saturation de N₂ pur), la quantité adsorbée augmente brusquement via un processus de condensation capillaire caractéristique de la présence des pores réguliers des mésopores. Le processus d’adsorption se termine par un palier de saturation. Le processus de désorption est souvent retardé par rapport à l’adsorption. Cette hystérèse dépend de la texture des pores et est très indicatrice de la présence de mésopores.¹⁸

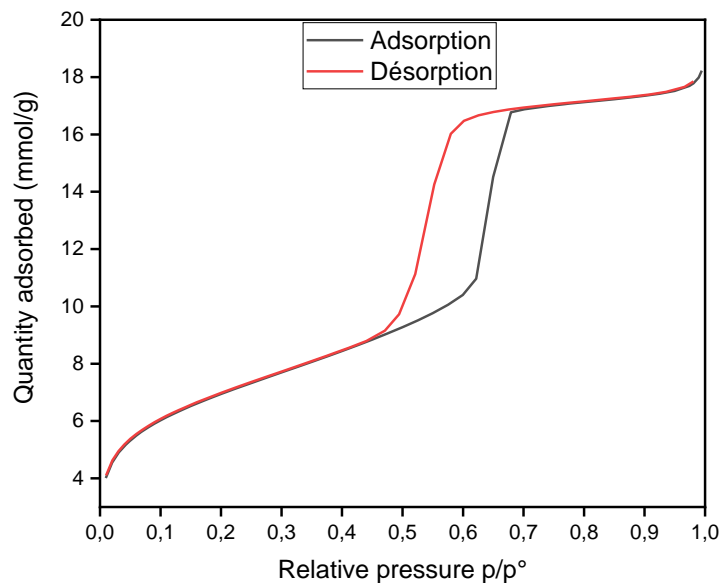


Figure 11. Isothermes d’adsorption / désorption de l’azote

L’exploitation des isothermes à l’aide d’algorithmes mathématiques permet d’accéder aux valeurs de surface spécifique, de volume poreux et de diamètre de pore caractérisant le matériau. La détermination de la surface spécifique s’effectue en utilisant la méthode dite BET (Brunauer-Emmet-Teller).¹⁸ La figure 12 représente les isothermes obtenues pour les trois matériaux de silice préparés. Il est clair que la quantité d’azote adsorbée pour les matériaux B100 et T50 est plus élevée que pour la silice T100.

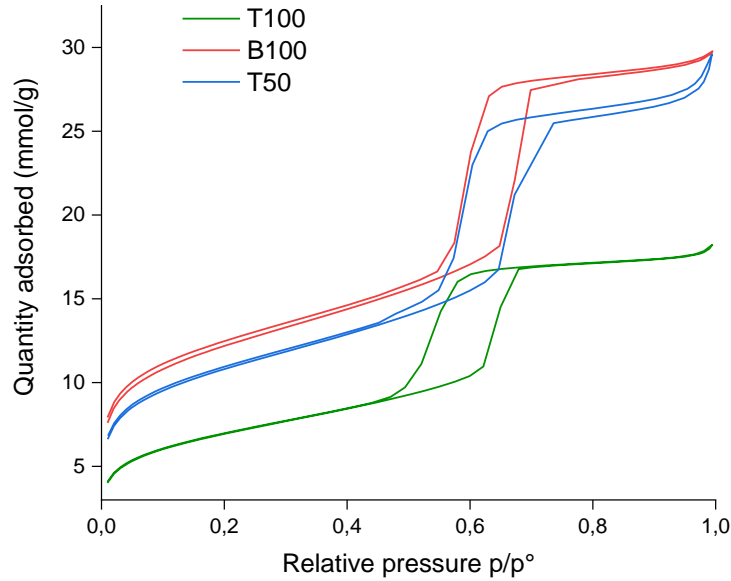


Figure 12. Isothermes d'adsorption des silices préparées

Les propriétés texturales (surface spécifique S_{BET} , volume des pores, diamètre des pores) des différents matériaux préparés sont rassemblées dans le tableau 3. La surface spécifique la plus élevée est de $970 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ correspondant au matériau B100, suivie par celle du matériau mixte T50 ($862 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et enfin la surface spécifique du T100 est la plus faible avec une valeur de $558 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. L'utilisation du BTEB induit des volumes de pores plus élevés alors que les diamètres des pores sont relativement proches entre les 3 échantillons.

Tableau 3. Propriétés texturales des silices préparées

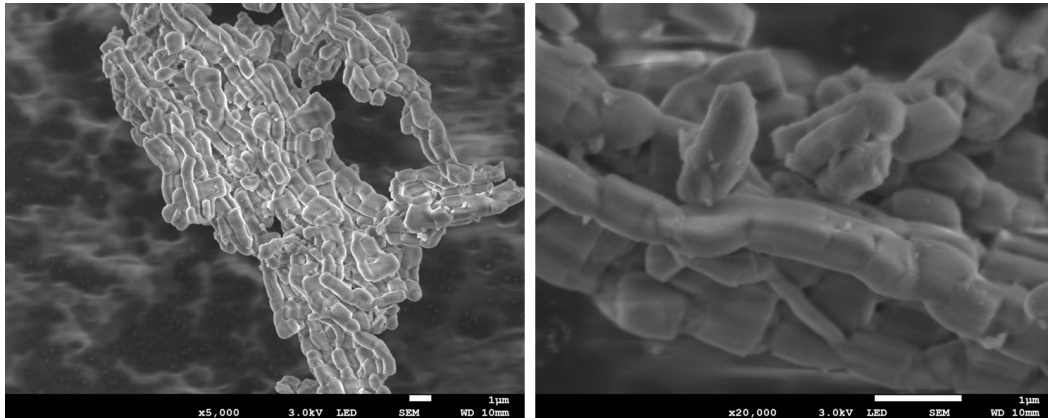
	Surface spécifique (m^2/g)	Volume des pores (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
Matériau 1 100 % TEOS	558	0.61	4.8
Matériau 2 100 % BTEB	970	1.01	4.9
Matériau 3 50% TEOS & 50 % BTEB	862	0.96	5.2

II.2.7- Microscopie électronique à balayage

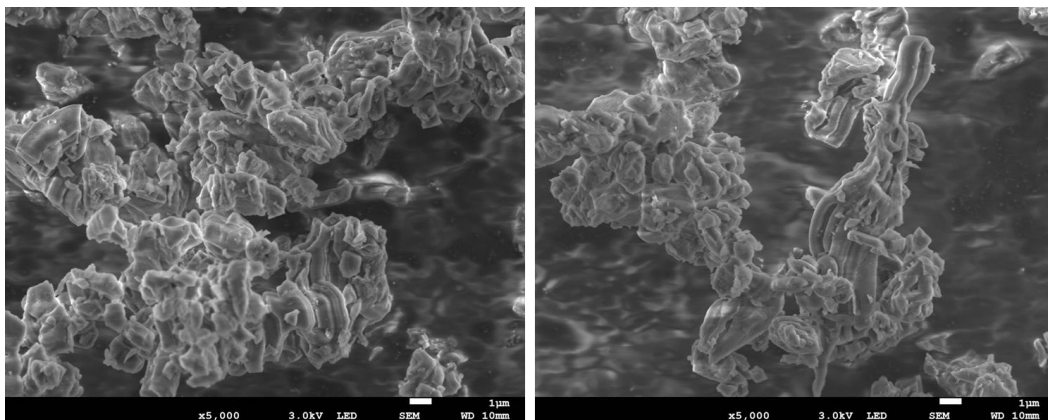
La Microscopie électronique à Balayage (MEB) permet d'analyser la morphologie des différentes silices mésoporeuses préparées. Comme nous pouvons le constater sur la figure 13 a, le matériau T100 préparé se présente sous forme d'agrégats allongés constitués à partir de bâtonnets interconnectés.

Pour le matériau B100, les images MEB montrent la présence d'agrégats de grains présentant une morphologie bien moins uniforme, coexistant avec des objets allongés formés par l'interconnexion de fils (figure 13 b). Dans le cas du matériau T50, les agrégats sont constitués de bâtonnets plus allongés. Cependant, des zones contenant plutôt des agglomérats de bâtonnets sont aussi observées (figure 13c). Il semblerait que T50 présente des propriétés inhérentes de T100 et de B100, et constitue donc un intermédiaire entre les deux.

a)



b)



c)

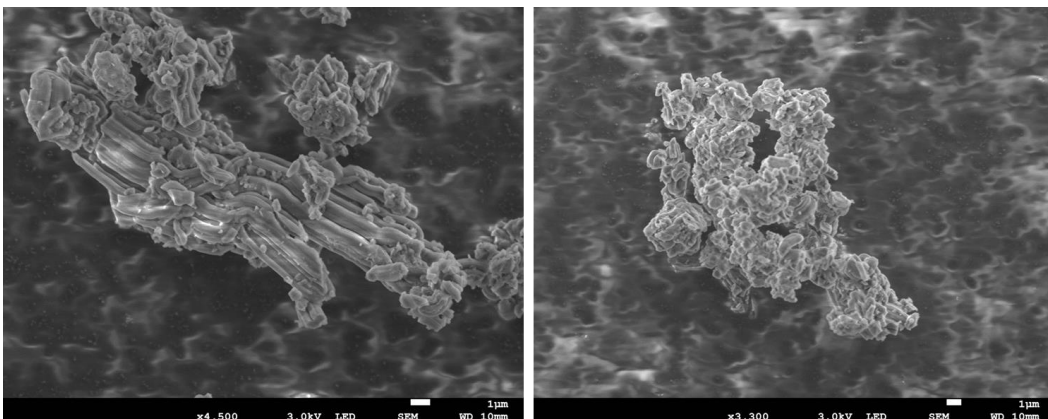


Figure 13. Morphologie des différentes silices : a) T100 préparée à partir de 100% TEOS b) B100 préparée à partir de 100% BTEB et c) T50 préparée à partir de 50% TEOS et 50% BTEB

La composition des trois matériaux préparés a été déterminée par spectroscopie de rayons X à énergie dispersive (EDS). Sur les figures 14, 15 et 16, les spectres correspondant aux trois zones analysées indiquent la présence des éléments de C, O et Si pour chaque matériau.

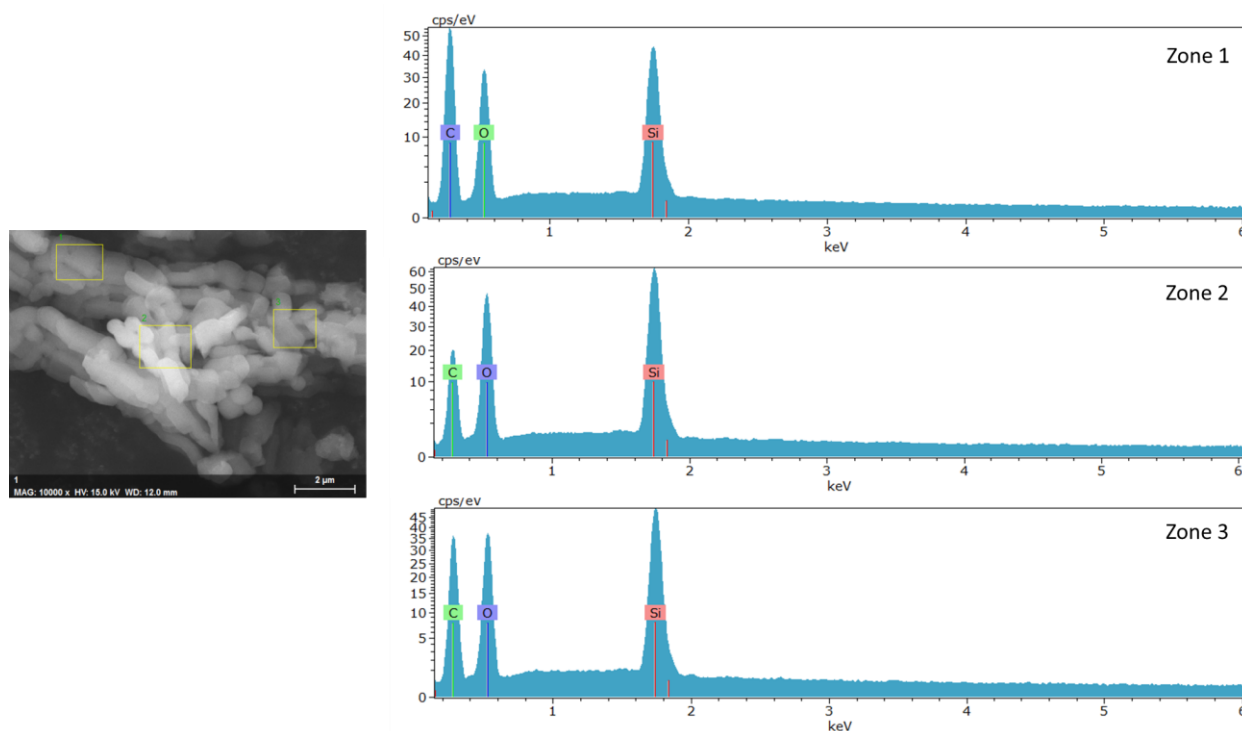


Figure 14. Spectres EDX de la silice mésoporeuse SBA-15

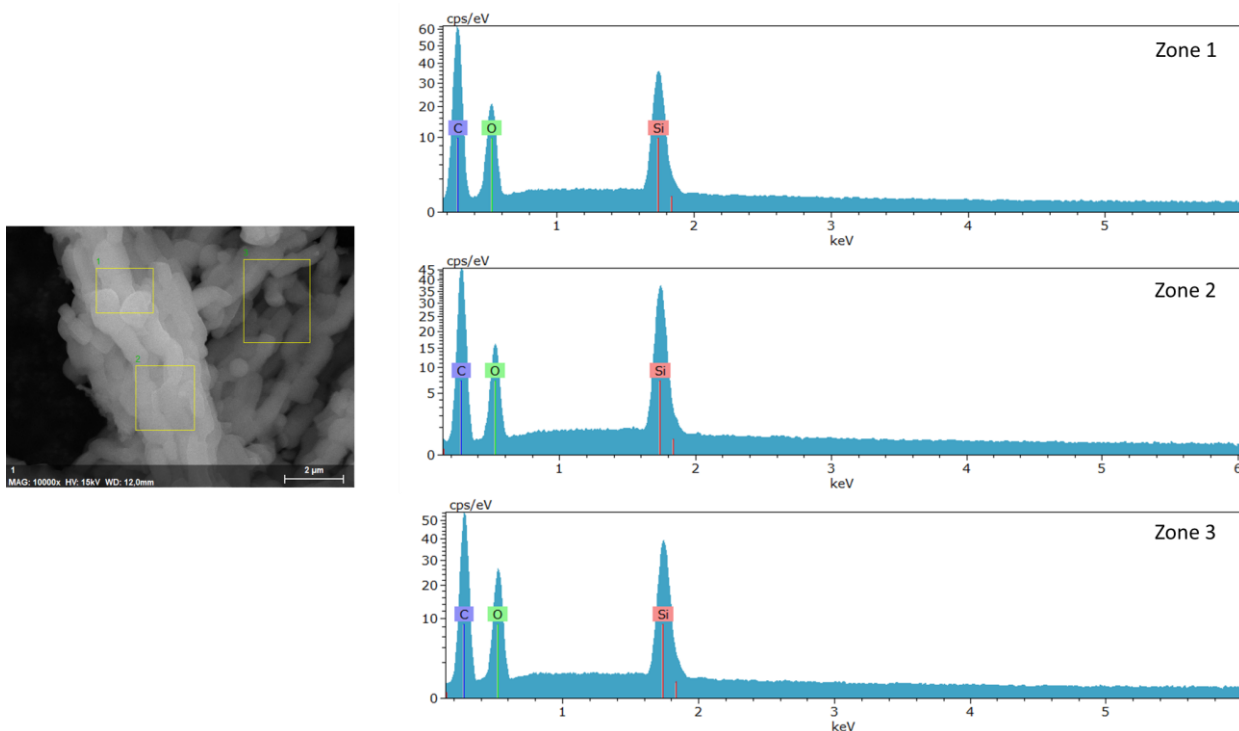


Figure 15. Spectres EDX de la silice mésoporeuse B100

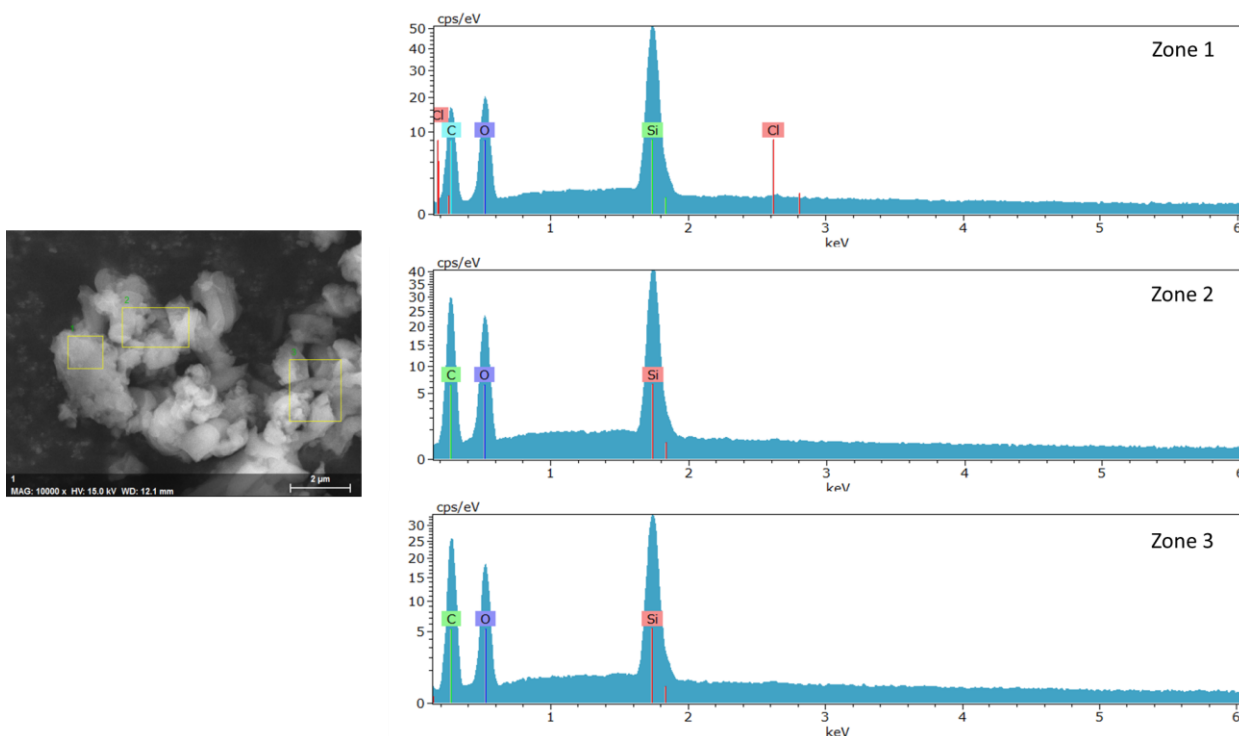


Figure 16. Spectres EDX de la silice mésoporeuse T50

Des analyses par « mapping » ont été également effectuées pour détecter et localiser les différents éléments constitutifs des différents matériaux de silice préparés. Les résultats sont présentés dans la figure 17, et montrent la présence des éléments de Si et O répartis de manière homogène sur toute la zone détectée. Dans le cas de T50, cette répartition homogène confirme

la distribution régulière des groupements aromatiques dans les silicates et exclut de ce fait l'occurrence d'une séparation de phase et de ségrégation qui pourrait conduire à un matériau hétérogène.

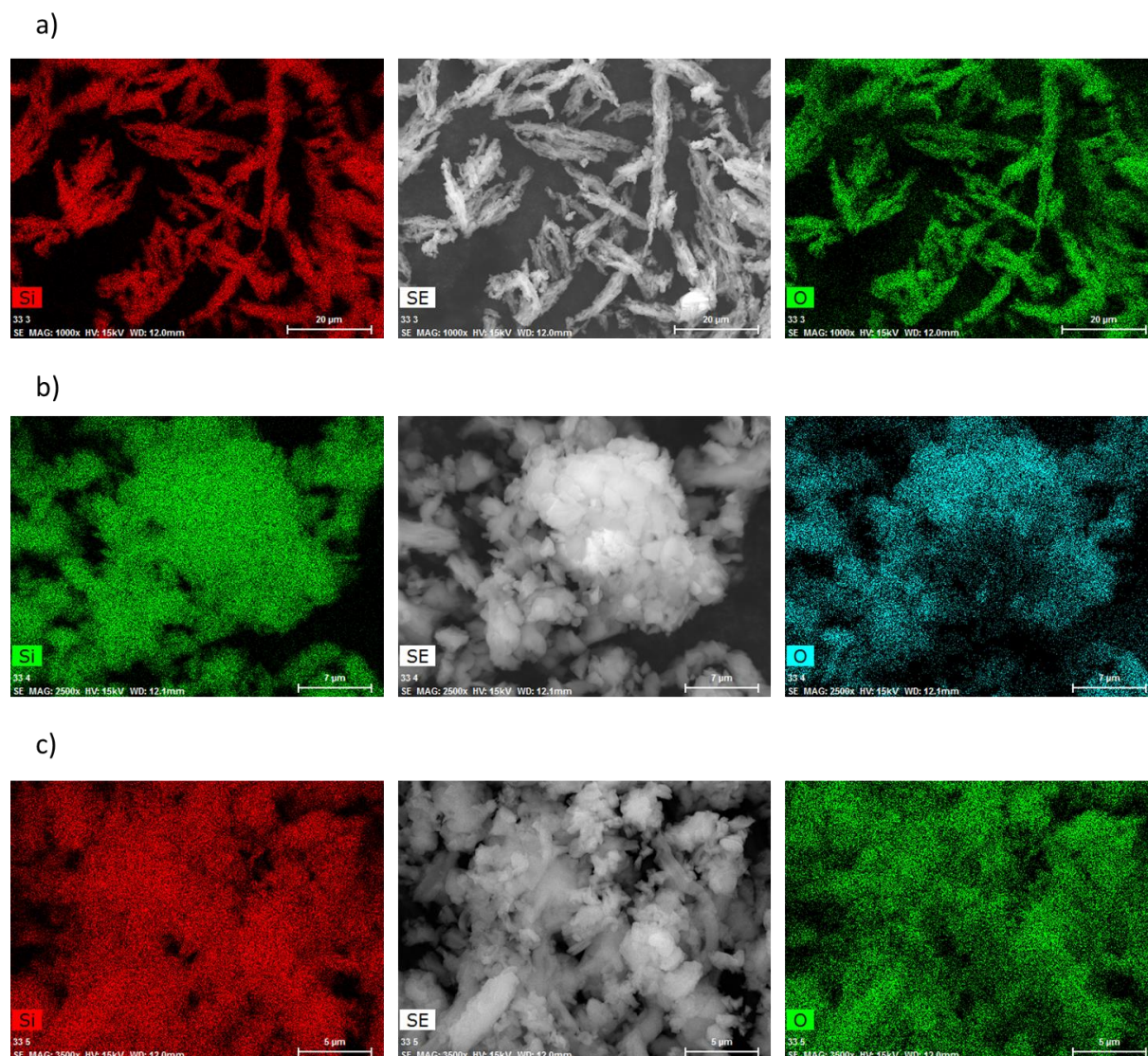


Figure 17. Mapping des silices mésoporeuses de type SBA-15 a) T100 faite à partir de 100 % de TEOS, b) B100 faite à partir de 100 % de BTEB et c) T50 faite à partir de 50 % de TEOS et 50 % de BTEB

II.2.8- Microscopie électronique en transmission

La Microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée pour analyser la morphologie et la structure de la SBA-15 à l'échelle nanométrique (figure 18). Les clichés MET montrent un arrangement uniforme des pores présentant une structure hexagonale de type "nid d'abeille", avec en sombre les murs de silice et en clair les pores.

Il a été possible de calculer la distance entre les murs de la silice (traits noirs) qui se répètent de manière périodique sur les images TEM (figure 19). Cette distance correspond au diamètre des pores. Une zone a été sélectionnée pour faire des statistiques sur image, la distance entre les murs est de 3.5 nm.

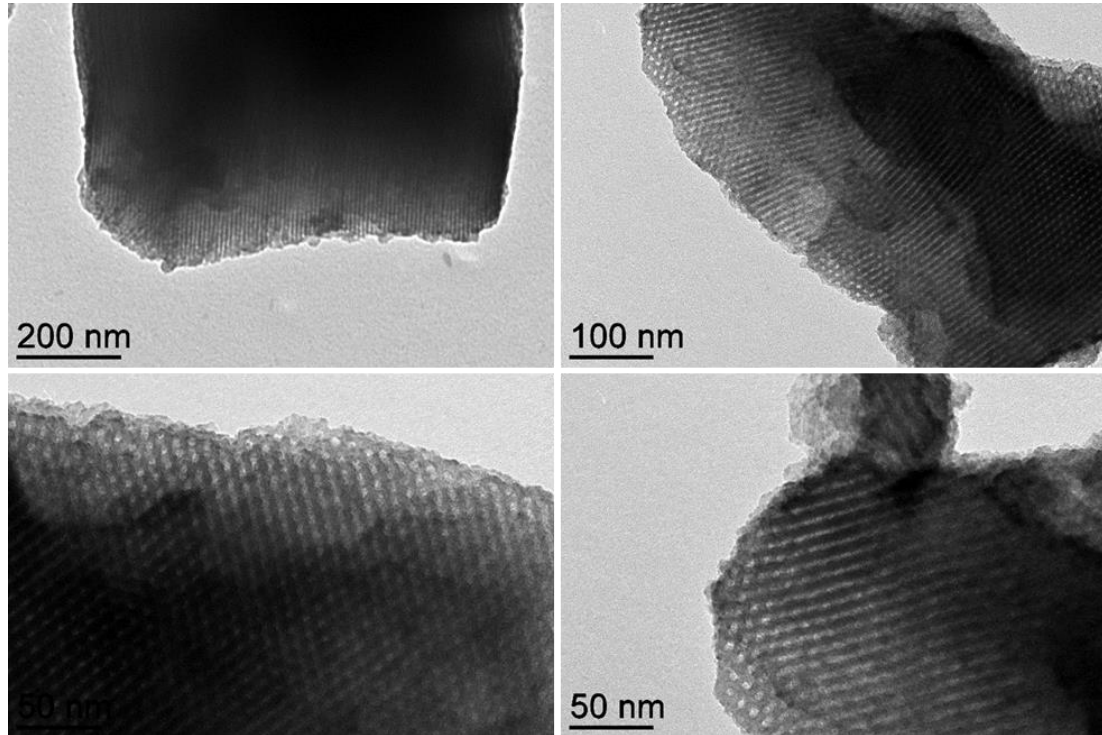


Figure 18. Images TEM de la silice mésoporeuse T100

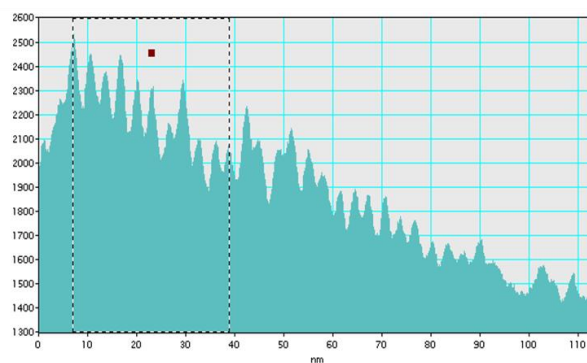
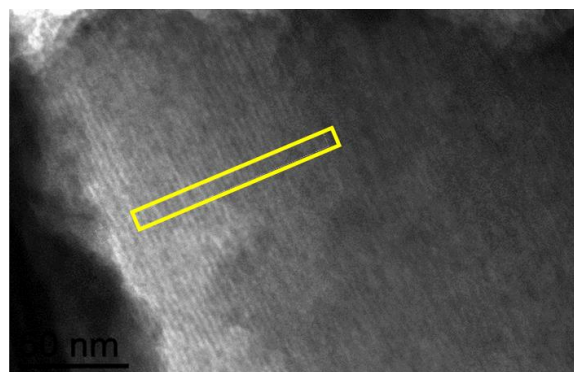


Figure 19. Périodicité des pores de la silice T100

II.3- Imprégnation par les QDs et caractérisations du système QDs@silice

II.3.1- Imprégnation de la silice par les QDs

Pour les utiliser en tant que photocatalyseurs hétérogènes, les quantum dots de phosphore d'indium préalablement synthétisés ont été supportés sur les trois matériaux de silice synthétisés. L'immobilisation a été effectuée en partant d'un pourcentage massique de 5% de QDs et 95% de chaque matériau de silice (schéma 5).

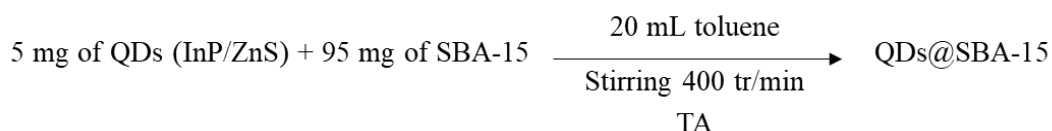


Schéma 5. Immobilisation des QDs sur les trois matériaux siliciques (T100, B100 et T50)

Dans un premier temps, 5 mg des QDs (les QDs₅₈₄ rouges) ont été dispersés dans 20 ml de toluène et laissé sous agitation. Après 15 min, un volume a été prélevé du mélange et mis dans une cuvette pour l'analyse UV-vis et PL. Cette analyse permet de mesurer la concentration des QDs en solution. Ensuite, une masse de 95 mg de silice a été ajoutée à la solution des QDs et le mélange est laissé sous agitation. Après 15 min d'agitation, le mélange est centrifugé à faible vitesse pour sédimenter uniquement la silice sans précipiter les QDs libres. Après centrifugation, le surnageant est analysé par spectroscopie UV-vis et de PL. Cette opération a été répétée après 30min, 1h, 16h et 24 heures d'agitation, ce qui a permis d'évaluer la cinétique d'adsorption des QDs sur les supports siliciques. A la fin, le surnageant a été enlevé après centrifugation et la poudre de silice a été séchée sous vide pendant une heure pour enlever toute trace de solvant. La poudre sèche de silice, de couleur orange, est luminescente sous la lampe UV (figure 21).

Silice colorée avec les QDs



Silice luminescente sous la lampe UV

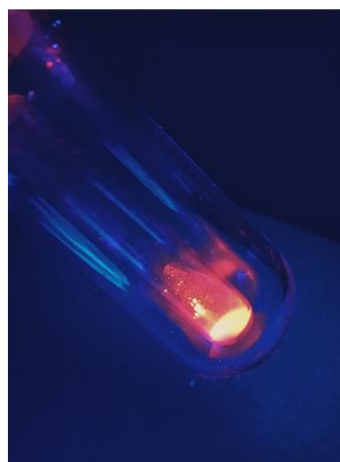


Figure 21. Changement de couleur de la silice après imprégnation par les QDs

L'immobilisation réussie des QDs sur les différents matériaux de silices se traduit par une diminution de l'intensité du pic d'absorption, et donc une diminution de la concentration des QDs dans la solution (diminution de l'intensité d'absorption du pic excitonique à 575 nm). Le pourcentage des QDs supportés a été calculé sur les spectres d'absorption (figure 22, 23 et 24).

Dans le cas de la silice T100, il y a eu une diminution significative de la quantité des QDs en solution après 15 min d'agitation. Ensuite, le processus d'adsorption devient plus long (figure 22). Après 24 heures d'agitation, 66 % des QDs ont été supportés sur ce matériau. De même, dans le cas de B100, 63 % des QDs ont y été supportés (figure 23). Le résultat le plus marquant est obtenu avec la silice hybride T50 qui a révélé une forte interaction avec les QDs, qui est visible sur les spectres d'absorption et de PL où le pic excitonique a quasiment disparu après 24 heures d'agitation (figure 24). Le pourcentage des QDs supportés est de 93%.

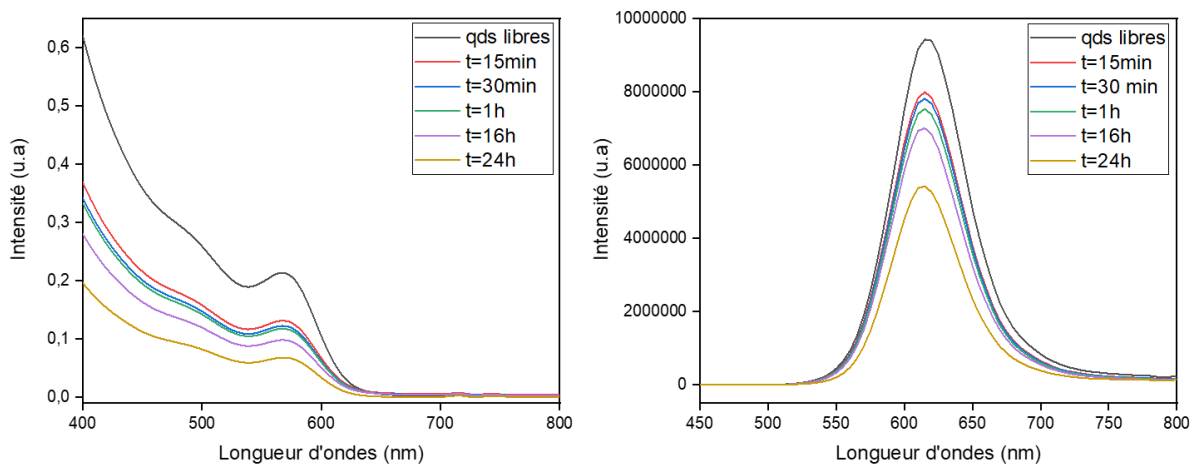


Figure 22. Suivi de l'adsorption des QDs sur silice T100 par spectroscopie UV-vis et PL

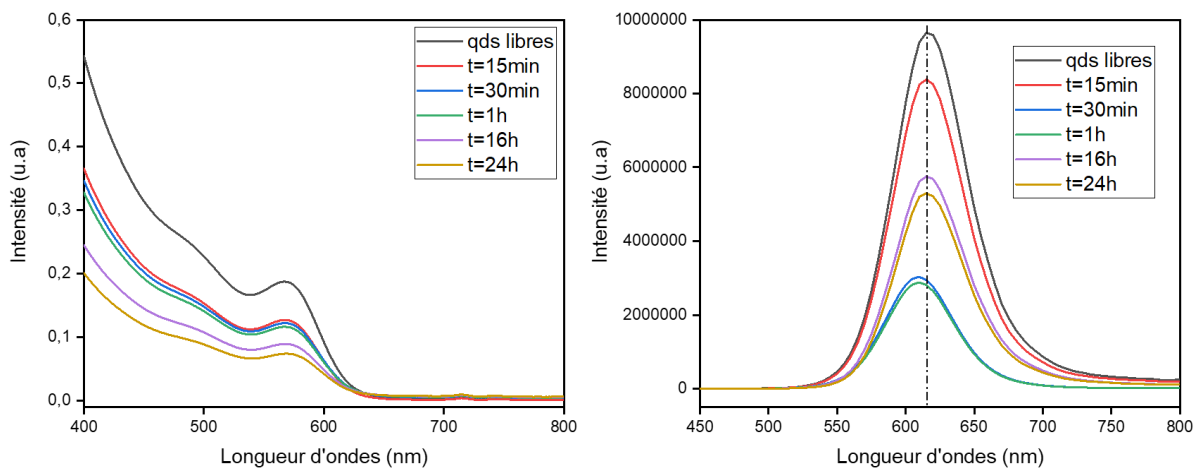


Figure 23. Suivi de l'adsorption des QDs sur silice B100 par spectroscopie UV-vis et PL

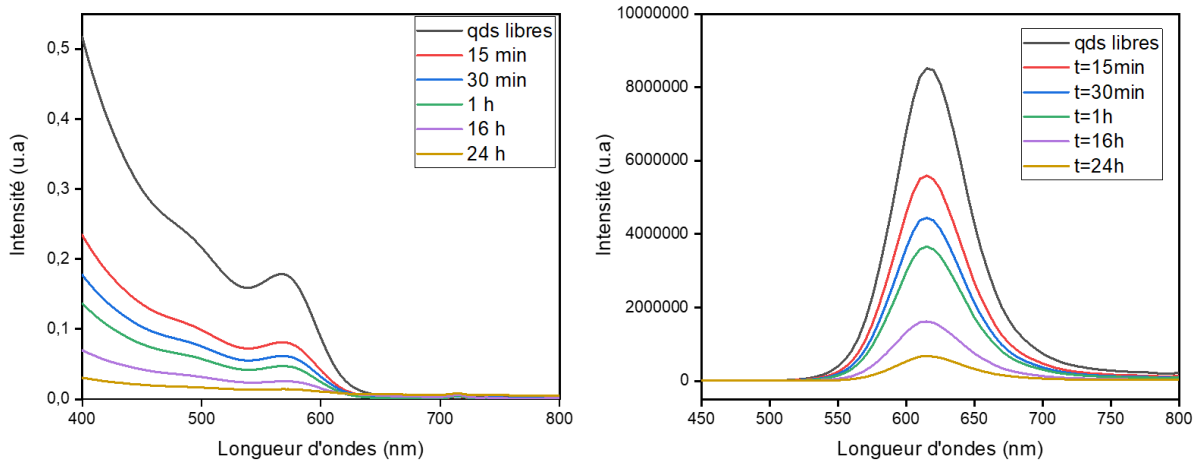


Figure 24. Suivi de l'adsorption des QDs sur silice T50 par spectroscopie UV-vis et PL

II.3.2- Caractérisations par DRX des QDs@silices

Une caractérisation par diffraction des rayons-X a été effectuée afin de confirmer l'imprégnation des QDs sur les trois silices. Sur le diffractogramme du système QDs λ_{630} @T100, le pic le plus intense correspondant au plan 100 est chevauché avec le pic très large caractéristique de la silice amorphe vers $2\theta = 25^\circ$. Par contre, le pic du plan 200 est visible à $2\theta = 52$ avec une faible intensité (figure 25). La faible intensité pourrait s'expliquer par la faible teneur des QDs, ce qui est en parfait accord avec la littérature.¹⁹ En supportant les QDs de CdS sur la silice de Stöber, les auteurs ont expliqué l'absence des pics des QDs sur le diffractogramme du système QDs@silice par la faible teneur en QDs.

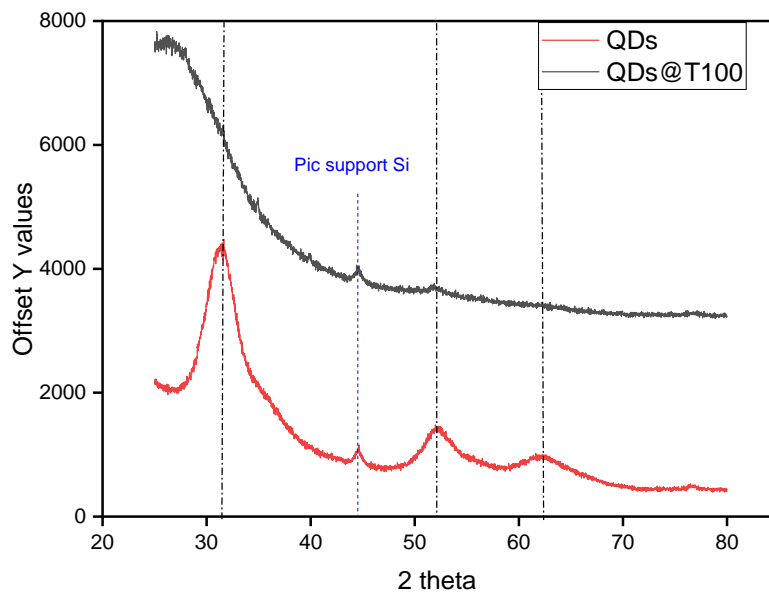


Figure 25. DRX des QDs supportés sur T100

II.3.3- Caractérisations texturales et de porosité des QDs@silice

Après imprégnation des trois matériaux de silice par les QDs, la surface spécifique a diminué sans modification de l'allure des isothermes et donc sans altération de la mésoporosité (figure 26). La diminution de la surface spécifique se traduit sur les isothermes par la diminution de la quantité du gaz adsorbé (figure 26). Dans le cas de la silice mésoporeuse T100, la surface spécifique a diminué de $558 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ à $365 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (tableau 4). La diminution du volume des pores dans les trois cas confirme que les QDs sont situés dans les pores et non pas seulement en surface pour les trois matériaux de silice. Egalement, le diamètre des pores n'a pas évolué après imprégnation par les QDs. L'absence du colmatage de pore indique que les QDs sont bien dispersés sur le support durant l'étape d'imprégnation (tableau 4).

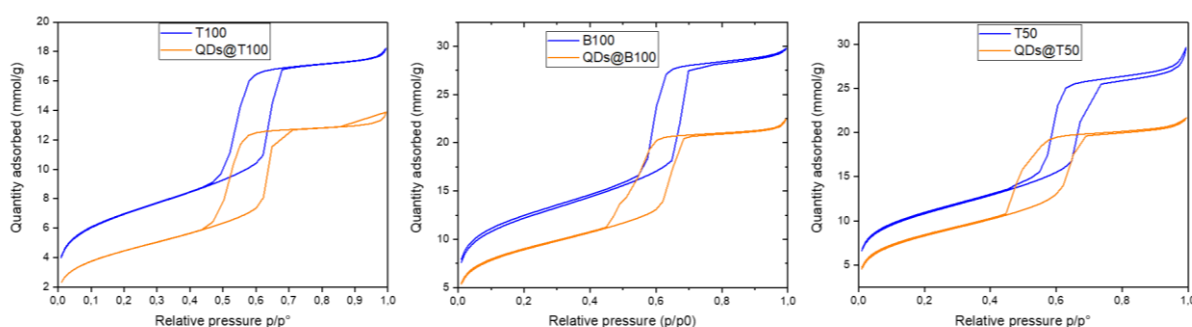


Figure 26. Isothermes d'adsorption- désorption avant et après imprégnation des QDs sur les supports silicieux.

Tableau 4. Influence des QDs sur les propriétés texturales des matériaux de silice

		Surface spécifique (m^2/g)	Volume des pores (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
Matériau 1 100 % TEOS	Sans QDs	558	0.61	4.8
	Avec 5% de QDs	365	0.46	4.8
Matériau 2 100 % BTEB	Sans QDs	970	1.01	4.9
	Avec 5% de QDs	714	0.75	4.7
Matériau 3 50% TEOS & 50 % BTEB	Sans QDs	862	0.96	5.2
	Avec 5% de QDs	671	0.72	4.7

II.3.4- Propriétés thermiques des systèmes QDs@silice

La stabilité thermique des trois matériaux de QDs supportés sur T100, B100 et T50 a été étudiée par ATG. Les résultats sont montrés dans la figure 27. Dans le cas des QDs supportés

sur T100, la déshydroxylation est remarquablement décalée à des températures plus élevées par rapport à la silice T100 seule (285°C au lieu de 200°C). Ce résultat confirme que les silanols sont liés avec les QDs et donc se décomposent à des températures plus élevées que les silanols libres. Dans le cas des QDs supportés sur la silice hydrophobe B100, la décomposition des phenyls se fait à des températures relativement moins élevées mais sans que l'écart soit significatif. Dans le cas des QDs supportés sur la silice hybride T50, le profil de dégradation regroupe celui du matériau T100 et B100. La déshydroxylation des silanols est décalée vers des températures plus élevées. Par contre la dégradation de la partie organique a eu lieu à des températures moins élevées (500°C au lieu de 540°C).

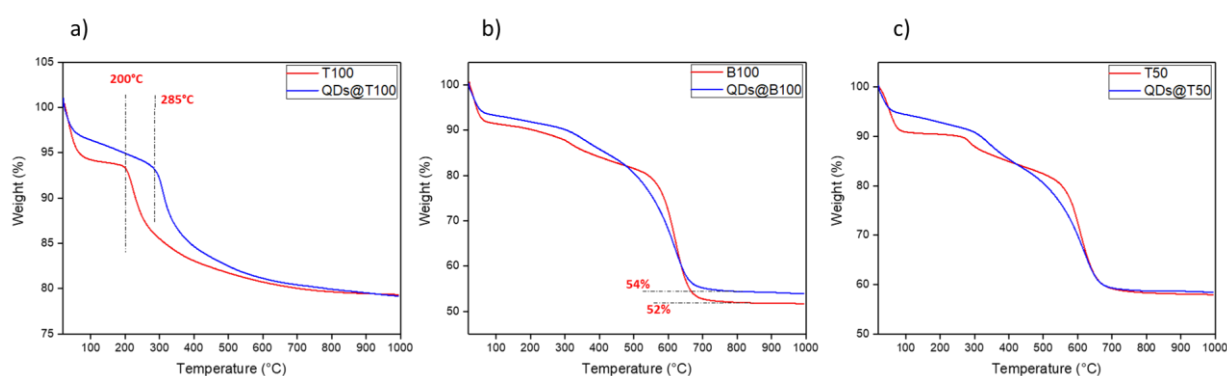


Figure 27. Courbes ATG des systèmes a) QDs@silice T100, b) QDs@silice B100 and c) QDs@silice T50

II.3.5- Analyses élémentaires

Des analyses élémentaires ont été effectuées pour calculer la quantité des QDs par rapport à la silice. La quantité la plus élevée a été supportée sur la silice T100 suivi de la silice T50. La plus faible quantité des QDs a été supportée sur le matériau B100 (tableau 5).

Tableau 5. Analyses élémentaires des systèmes QDs@silice

Elément à doser		QDs@T100	QDs@B100	QDs@T50
In	En masse (mg/g)	12,74 ± 0,12	10,94 ± 0,05	11,06 ± 0,04
	En moles (mmol/g)	0,111	0,095	0,096
P	En masse (mg/g)	4,31 ± 0,08	3,45 ± 0,04	3,57 ± 0,03
	En moles (mmol/g)	0,139	0,111	0,115

II.3.6- Spectroscopie des rayons X à énergie dispersive (EDX)

La composition des différents matériaux a été déterminée par spectroscopie de rayons X à énergie dispersive (EDX). Sur les figures 28, 29 et 30, les spectres correspondant aux images des différents matériaux de silice révèlent la présence de Si, C et O comme éléments majoritaires. D'autres éléments sont détectés à faible proportion. Il s'agit de In, P, Zn, S, et Cl. La présence de ces derniers éléments confirme l'imprégnation des QDs de type InP/ZnS dans les pores des trois supports silicieux.

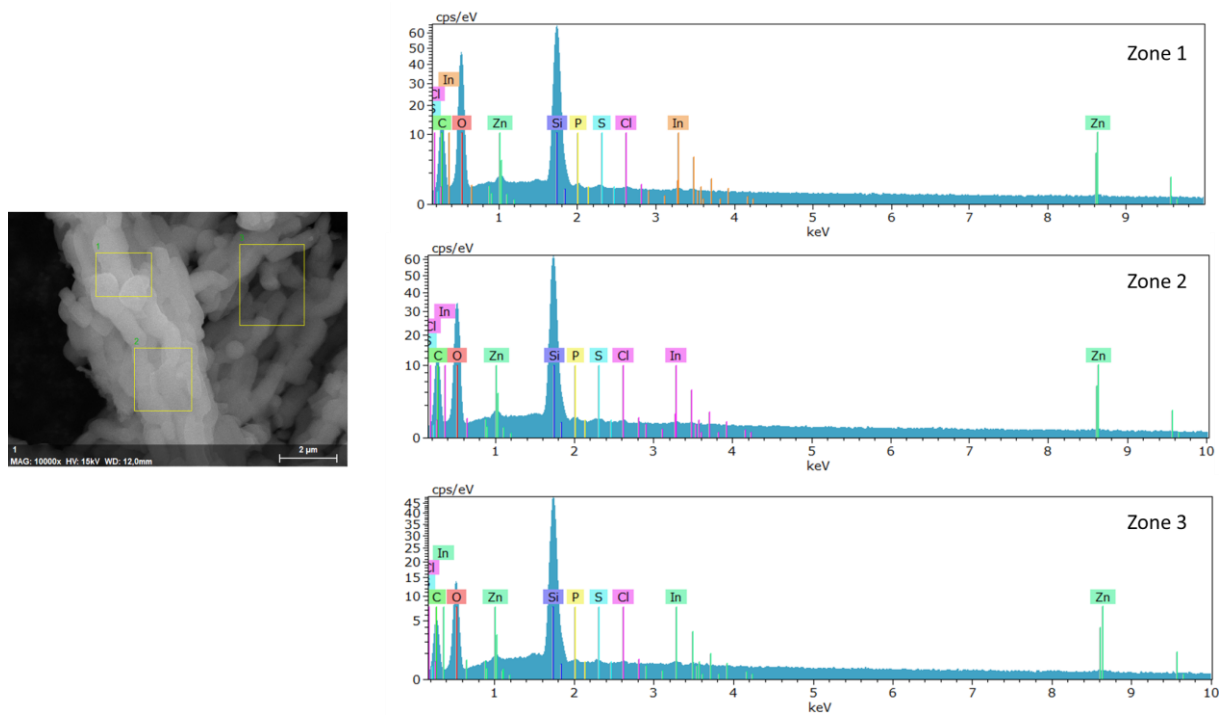


Figure 28. EDX de la silice T100 incorporée par les QDs InP/ZnS

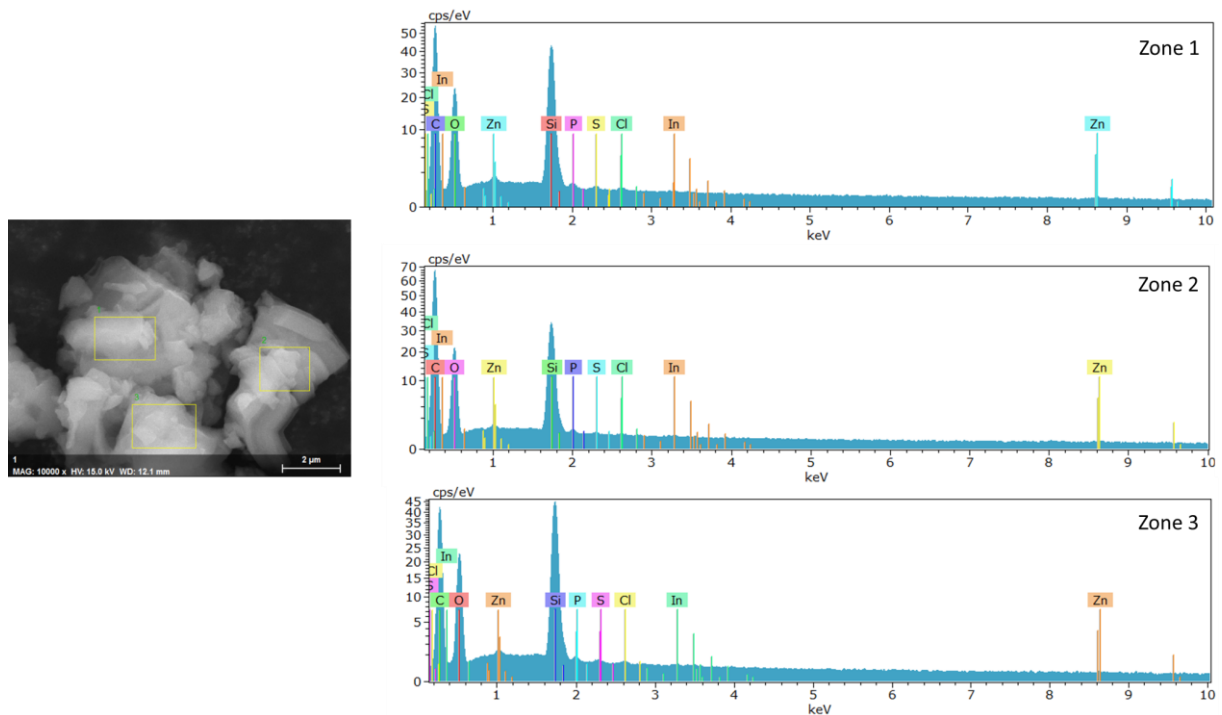


Figure 29. EDX de la silice B100 incorporée par les QDs InP/ZnS

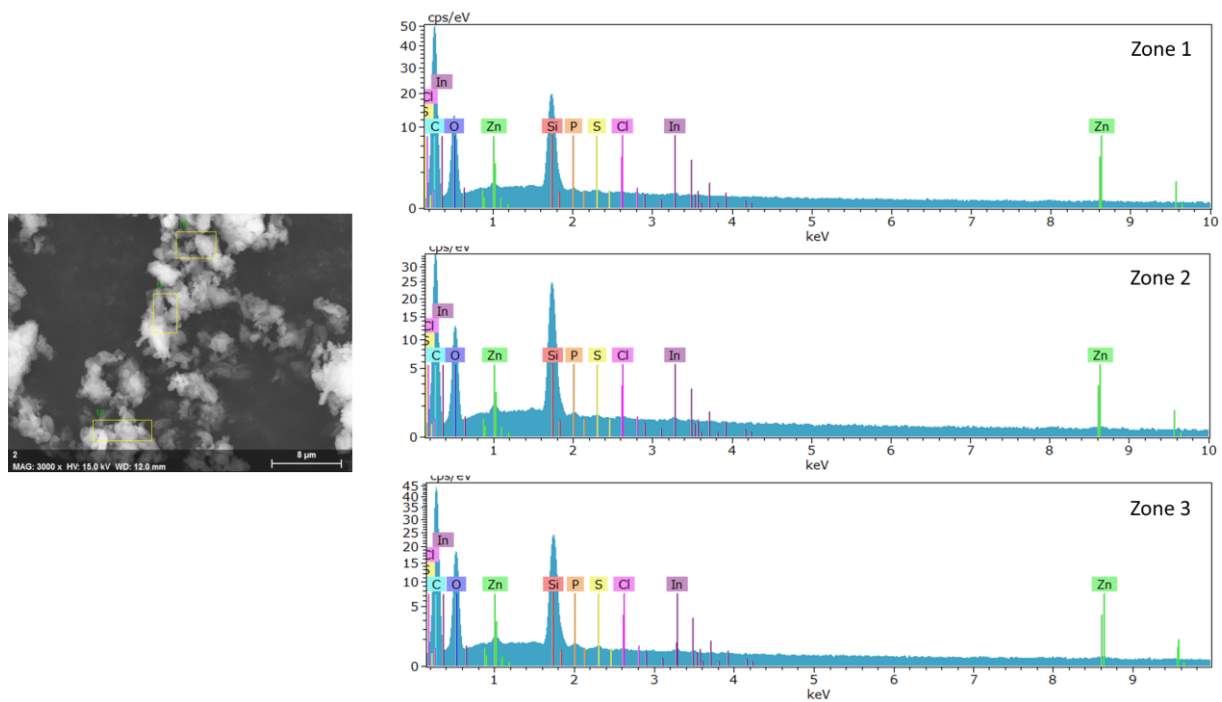


Figure 30. EDX de la silice T50 incorporée par les QDs InP/ZnS

II.3.7- Caractérisations morphologiques des systèmes QDs@silice

Le système QDs@silice a été caractérisé par microscopie électronique en transmission (figure 31). Les images montrent la présence des nanoparticules piégées dans la matrice de

silice. En aucun cas, de gros amas ou agrégats de particules n'a été détecté, ce qui montre la bonne dispersion des QDs dans les pores des silices. Ce résultat est cohérent avec le profil des isothermes de physisorption d'azote.

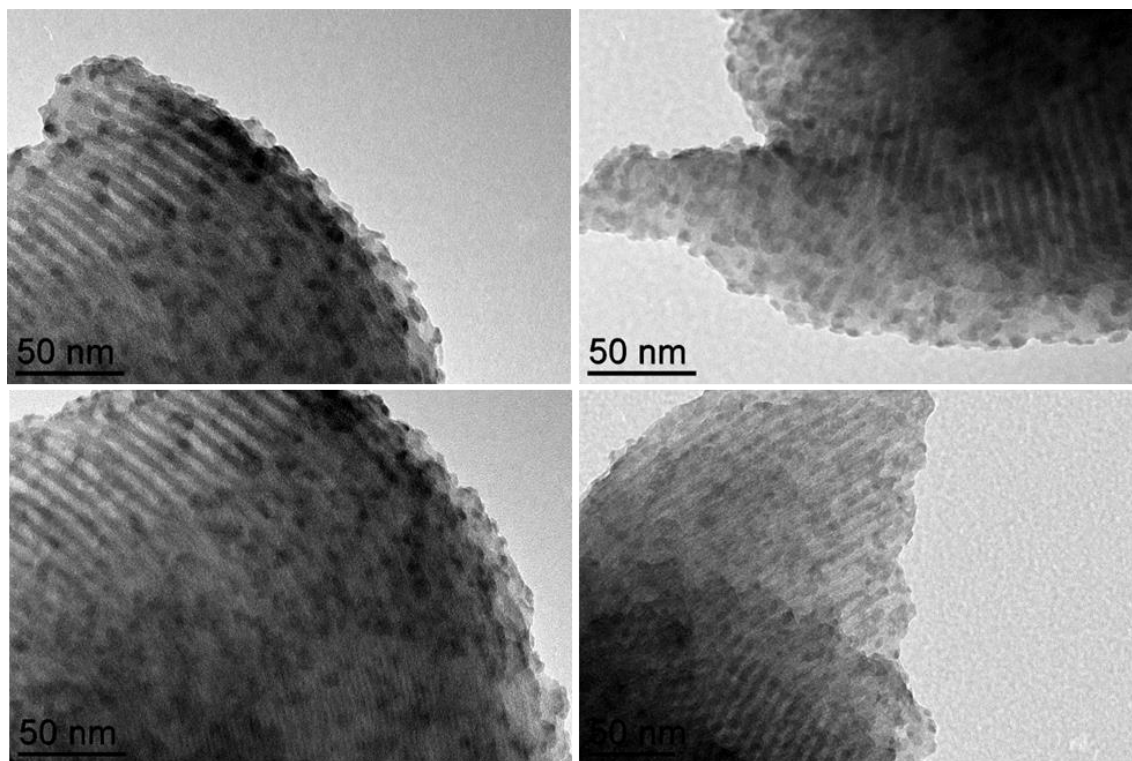


Figure 31. Images TEM de la silice T100 incorporée par les QDs₅₈₄ rouges

III- Préparation des silices de type SBA-15 organo-modifiés

Dans cette partie, nous discuterons la fonctionnalisation de la silice mésoporeuse de type SBA-15 par différentes fonctions chimiques (acide carboxylique, thiol et amine). Il existe deux méthodes de fonctionnalisation des silices mésoporeuses que nous avons détaillées dans le chapitre bibliographique. Il s'agit de la méthode de post-greffage et la méthode de co-condensation 'one-pot'.² Dans notre cas, nous avons choisi la méthode de co-condensation dont le mécanisme est décrit dans la figure 32.

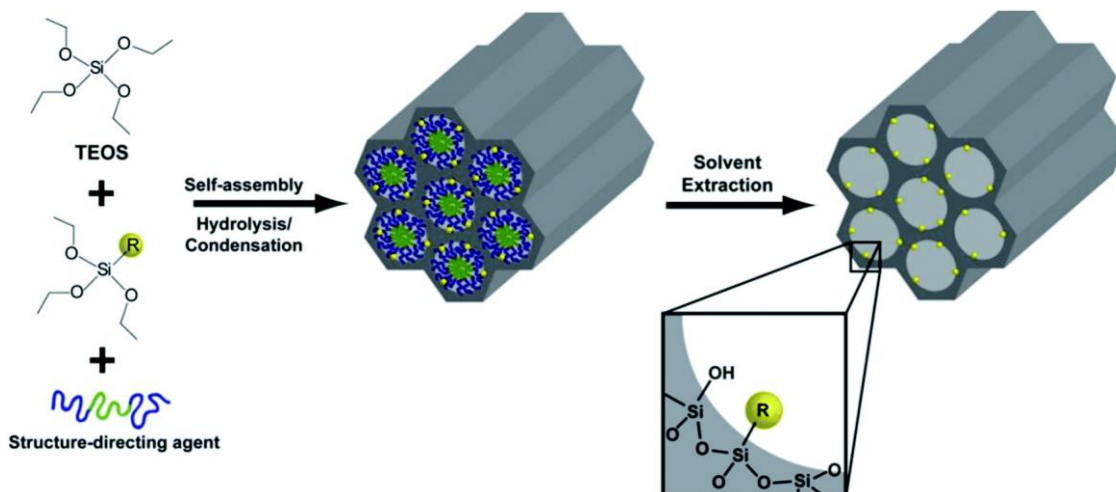


Figure 32. Préparation de silice organo-modifiée par la méthode de co-condensation²⁰

Dans le but d'étudier l'effet des différentes fonctions chimiques sur l'interaction avec les QDs, les matériaux de silice organo-modifiés seront ensuite utilisés pour supporter les QDs de deux tailles différentes.

III.1- Synthèse par co-condensation

Dans un premier temps, nous avons choisi de fonctionnaliser la silice mésoporeuse avec trois fonctions chimiques en utilisant des précurseurs organiques silylés de type alkyl triéthoxy silane R-Si(OEt)₃ en présence du tétraéthoxysilane (TEOS). Il s'agit des fonctions thiol (en utilisant le (3-mercaptopropyl)-triéthoxysilane), acide carboxylique (en utilisant le carboxyéthylsilanetriol) et la fonction amine (en utilisant le (3-aminopropyl)-triéthoxysilane) (schéma 6).

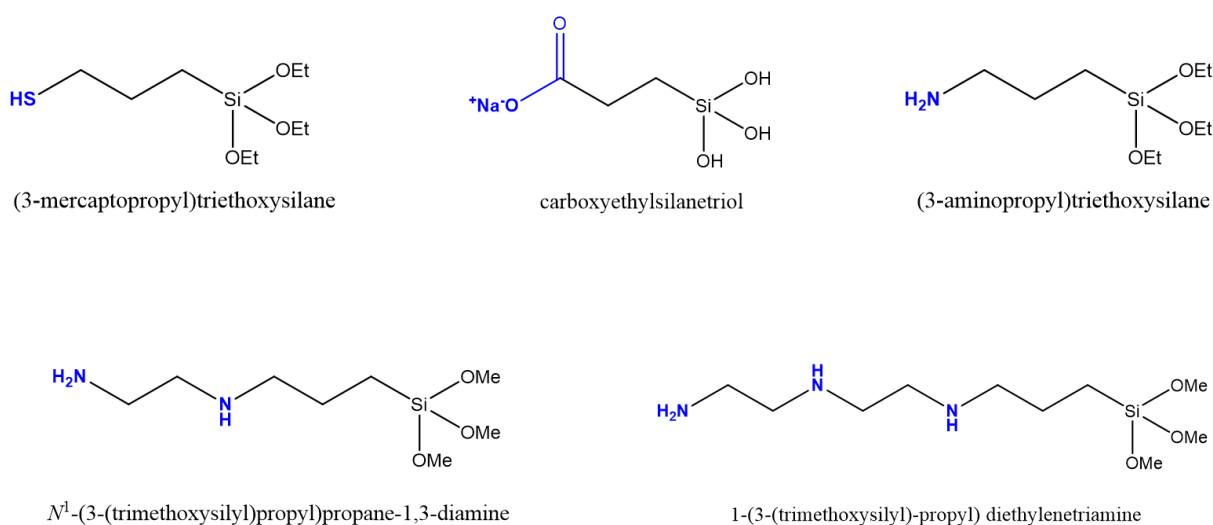


Schéma 6. Structures chimiques des différents agents de fonctionnalisation

Le protocole de synthèse de ces matériaux hybrides est le même que celui décrit précédemment dans le cas de silice non fonctionnalisée T100, mais cette fois-ci en présence de 10 % du précurseur de fonctionnalisation par rapport au TEOS.

Comme décrit précédemment, la première étape de synthèse consiste à solubiliser l'agent structurant dans une solution acide sous agitation pendant 4 heures à 35°C jusqu'à ce que la solution devienne homogène. Ensuite, le TEOS est injecté goutte à goutte dans le milieu réactionnel suivi de l'introduction de 10 % de l'organo-triéthoxysilane pour préparer une variété de SBA-15 : la SBA-SH (silice fonctionnalisée par le thiol), SBA-COOH (silice fonctionnalisée par l'acide carboxylique) et SBA-NH₂ (silice fonctionnalisée par l'amine) (schéma 6). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 heures à 35°C. Ensuite pour l'étape de vieillissement, la température est augmentée à 80°C pendant 48 heures. A la fin, la silice est récupérée par filtration et lavée jusqu'à neutralisation du pH et ensuite séchée à l'étuve pour évaporer le solvant. Les pores des matériaux préparés ont été libérés en éliminant l'agent structurant par extraction au Soxhlet par utilisation d'éthanol comme solvant d'extraction et quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl).

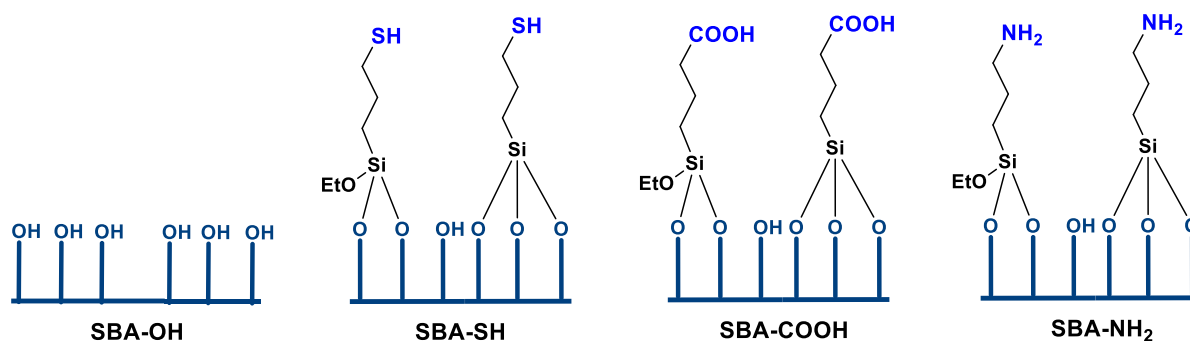


Schéma 6. Fonctionnalisation de la SBA-15 par différents groupements fonctionnels

Dans un second temps, nous nous sommes concentrés sur la fonction amine. Comme décrit précédemment, les mêmes étapes de synthèse ont été suivies pour préparer des matériaux siliciques contenant des diamines (en utilisant le triméthoxysilylpropyléthylènediamine) et des triamines (en utilisant le précurseur triméthoxysilylpropyl-diéthylènetriamine) (schéma 7).

Il est à noter que lors de la synthèse des silices fonctionnalisées par les amines (que ce soit l'amine, diamine ou triamine), il y a eu une réaction de polycondensation des amines entre elles à cause de leur caractère basique qui induit un changement du pH du milieu réactionnel. Cela semblerait favoriser les condensations des organosilanes entre elles au détriment d'une condensation homogène impliquant aussi le TEOS. Pour éviter ce phénomène, nous avons réduit le pourcentage molaire de l'organotrialkoxysilane à 7% au lieu de 10 %. Egalement, les

précurseurs aminosilylés ont été injectés 4 heures après l'introduction de TEOS à température ambiante, pour permettre à ce dernier d'atteindre un degré de condensation déjà avancé.

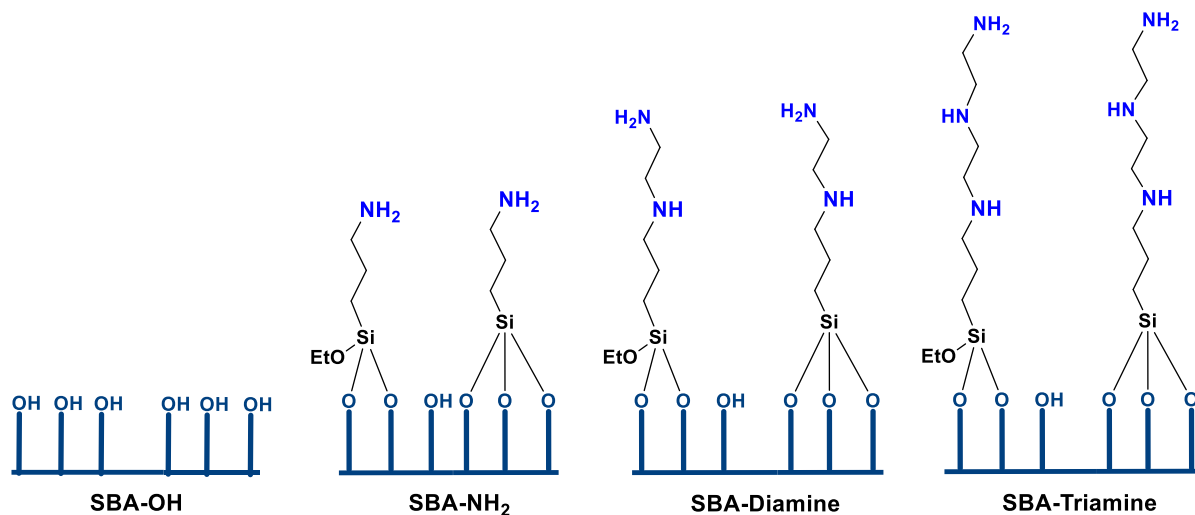


Schéma 7. Illustration des surfaces siliciques fonctionnalisées avec des groupements amine, diamine et triamine.

III.2- Caractérisations structurales et morphologiques

III.2.1- Infrarouge

Une caractérisation infrarouge a été réalisée avant et après l'extraction de l'agent structurant pour suivre son élimination, ainsi que pour détecter la présence des différentes fonctions greffées sur la silice. Les résultats sont montrés dans les figures 33 et 34. Sur la figure 33, nous comparons les différentes fonctions : amine, thiol et acide carboxylique. Sur la figure 34, les spectres IR des matériaux de silice fonctionnalisés par l'amine, diamine et triamine sont présentés. Comme nous pouvons le constater, tous les pics correspondant à l'agent structurant diminuent en intensité après extraction au Soxhlet. Dans le cas de la silice fonctionnalisée avec le groupement thiol (SBA-SH), aucun pic de la liaison S-H n'a été détecté entre 2670 et 2560 cm^{-1} . Ceci pourrait s'expliquer par la faible proportion de S-H par rapport à la silice. Dans le cas de la silice fonctionnalisée par l'acide carboxylique (SBA-COOH), la bande de la liaison C=O est visible à 1700 cm^{-1} dont l'intensité n'a pas évolué après extraction de l'agent structurant. Sur le spectre de la silice fonctionnalisée par l'amine, une bande de faible intensité environ 1500 cm^{-1} est identifiée et correspond à la déformation de la liaison H-N.²¹

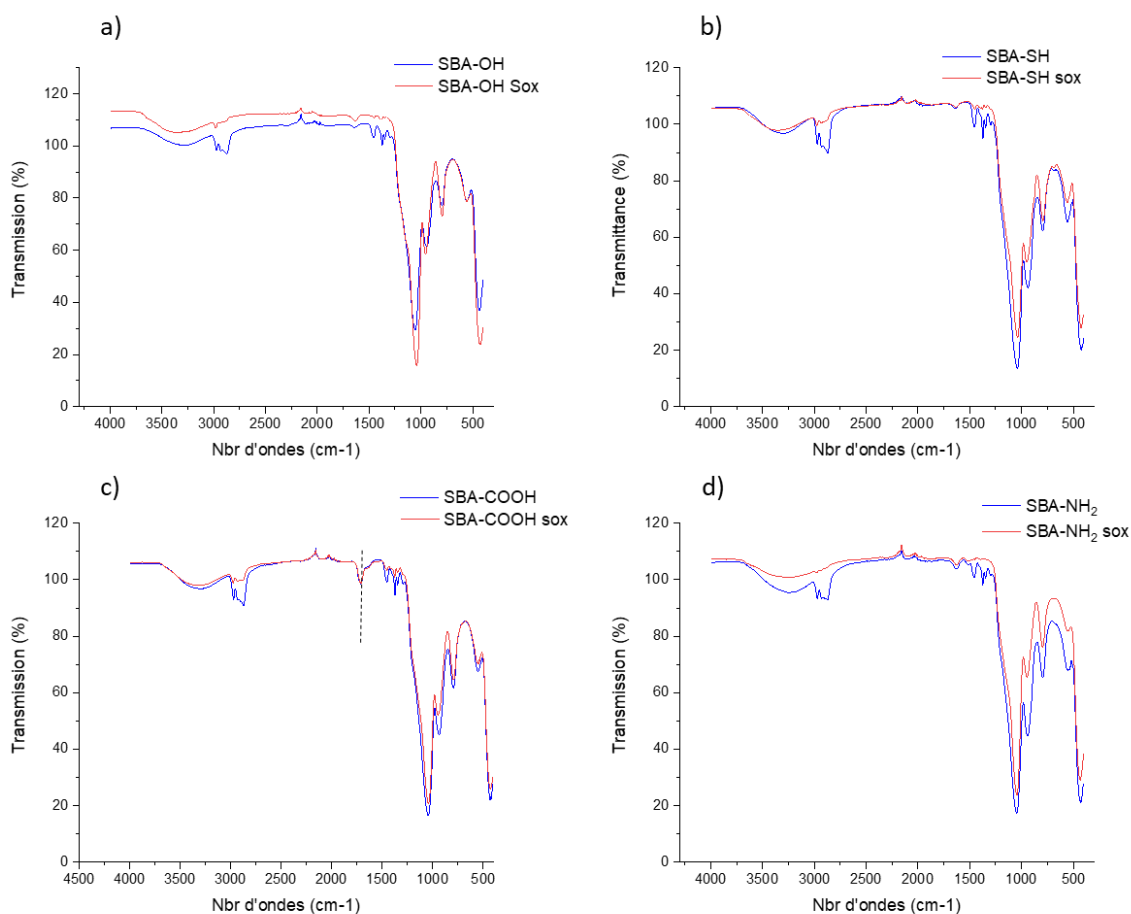


Figure 33. Spectres IR des silices fonctionnalisées avec différents groupements fonctionnels a) silice non fonctionnalisée (T100) b) silice fonctionnalisée avec une fonction thiol (SBA-SH) c) silice fonctionnalisée avec une fonction acide carboxylique (SBA-COOH) d) silice fonctionnalisée avec une fonction amine (SBA-NH₂).

Les spectres IR des silices fonctionnalisées par les différents groupements amines sont représentés dans la figure et comparés avec la silice non fonctionnalisée (figure 34). La bande d'élongation de la liaison N-H est identifiée vers 3500 cm⁻¹. Cette bande est plus intense dans le cas de la silice fonctionnalisée SBA-diamine. Ces résultats confirment la fonctionnalisation réussie de différents groupements fonctionnels.

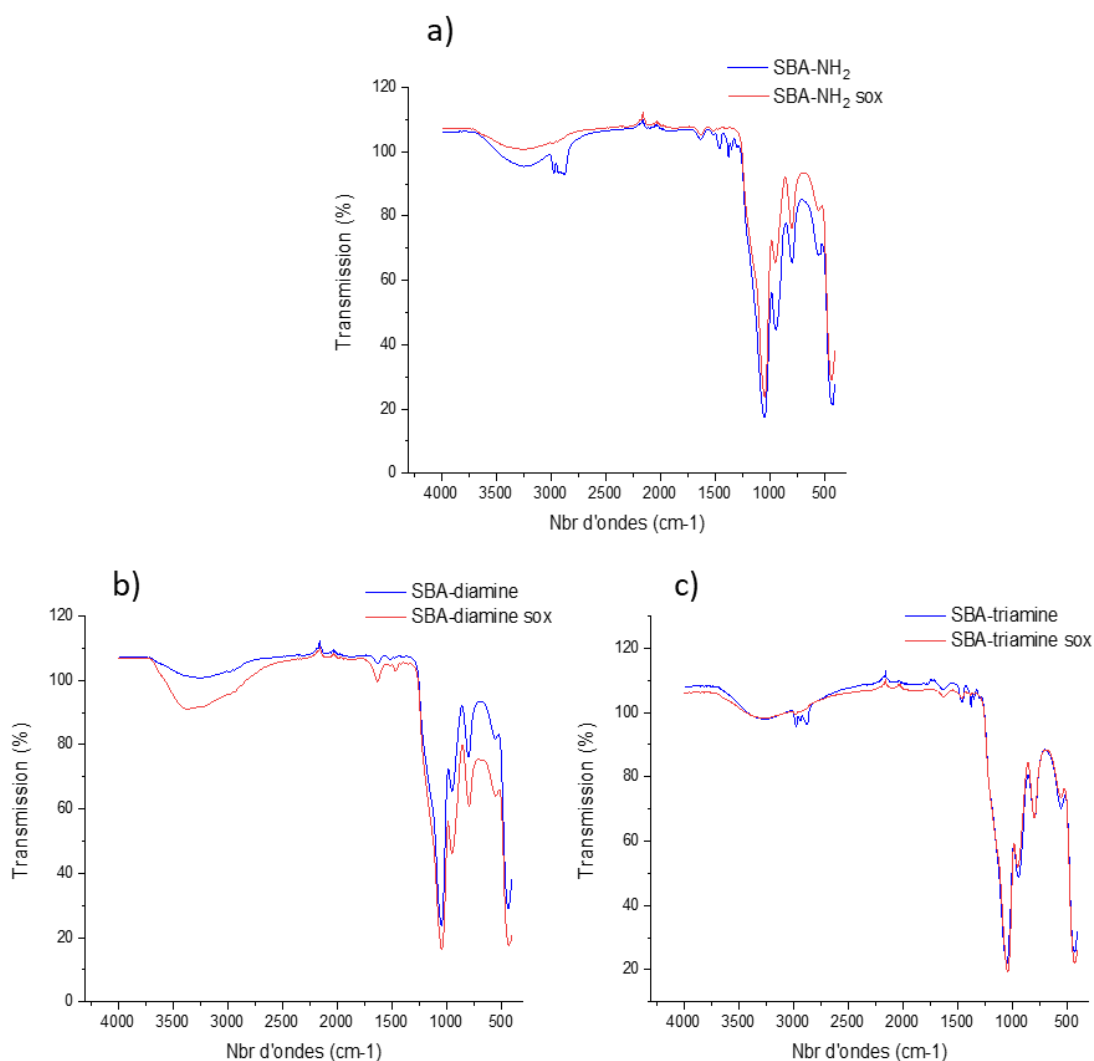


Figure 34. Spectres IR des silices fonctionnalisées : a) silice fonctionnalisée avec fonction amine (SBA-NH₂) b) silice fonctionnalisée avec une fonction diamine (SBA-diamine) et c) silice fonctionnalisée avec une fonction triamine (SBA-triamine).

III.2.2- Analyse thermogravimétrique

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les différents matériaux de silices préparés pour calculer la quantité des fonctions greffées sur les matériaux. Les analyses ont été exécutées sous air, variant la température de l'ambiante jusqu'à 1000°C. Les résultats sont présentés sur la figure 35. Nous constatons que toutes les courbes présentent deux pertes de masse. La première perte de masse se produit à une température inférieure à 100°C et correspond à la décomposition des molécules d'eau et d'éthanol physisorbées. La deuxième perte de masse se produit à des températures différentes en fonction de l'agent de fonctionnalisation, cette perte ne concerne pas seulement la dégradation du fragment organique

en surface de la silice mais également déshydroxylation lente de la silice qui se produit généralement à partir de 200°C. En comparant les différentes fonctions sur la figure à gauche, nous constatons une perte plus prononcée dans le cas de SBA-COOH et SBA-SH que dans le cas de SBA-NH₂. Ceci pourrait être expliqué par la quantité de la molécule de fonctionnalisation introduite lors de la synthèse (qui est de 7% dans le cas de SBA-NH₂ contre 10% dans le cas de SBA-COOH).

Concernant les matériaux SBA-NH₂, SBA-diamine et SBA-triamine sur la figure de gauche, les courbes présentent exactement les mêmes pertes de masses. Nous constatons une perte de masse plus prononcée dans le cas de SBA-triamine, suivi de SBA-diamine et enfin SBA-NH₂. Ceci s'explique par la structure chimique des agents de fonctionnalisation : la triamine ayant une chaîne carbonée plus longue et donc contient plus de matière organique.

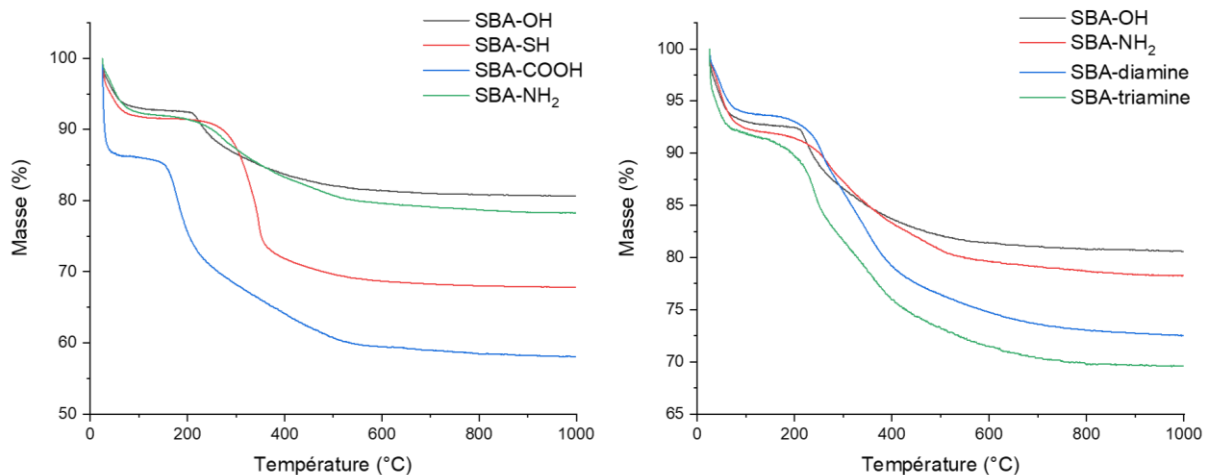


Figure 35. Analyses ATG illustrant la perte de masse en fonction de la température des différents matériaux préparés : à gauche) comparaison des différentes fonctions, à droite) comparaison des différentes fonctions amines.

III.2.3- Diffraction des rayons-X aux petits angles

Des caractérisations par diffraction des rayons X aux petits angles ont été effectuées pour confirmer l'organisation périodique de la structure poreuse des matériaux de silice préparés. Les diffractogrammes sont présentés dans la figure 36.

Dans le cas de SBA-CO₂H, le diffractogramme présente un seul pic large vers 1° attribué à la diffraction (100) indiquant la périodicité du matériau. Dans le cas de silices modifiés par les amines, nous identifions la présence d'un pic correspondant à la diffraction du plan (100), indiquant une architecture périodique des matériaux.

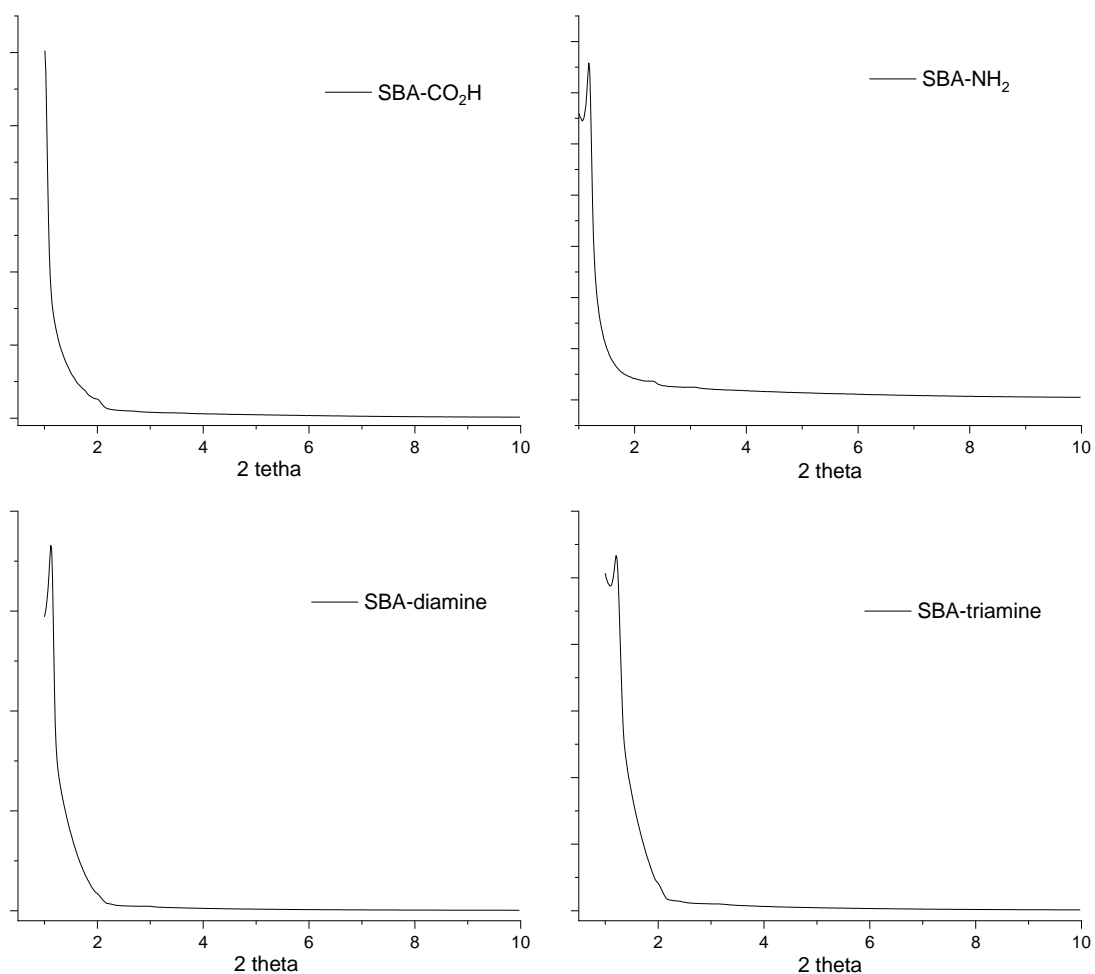
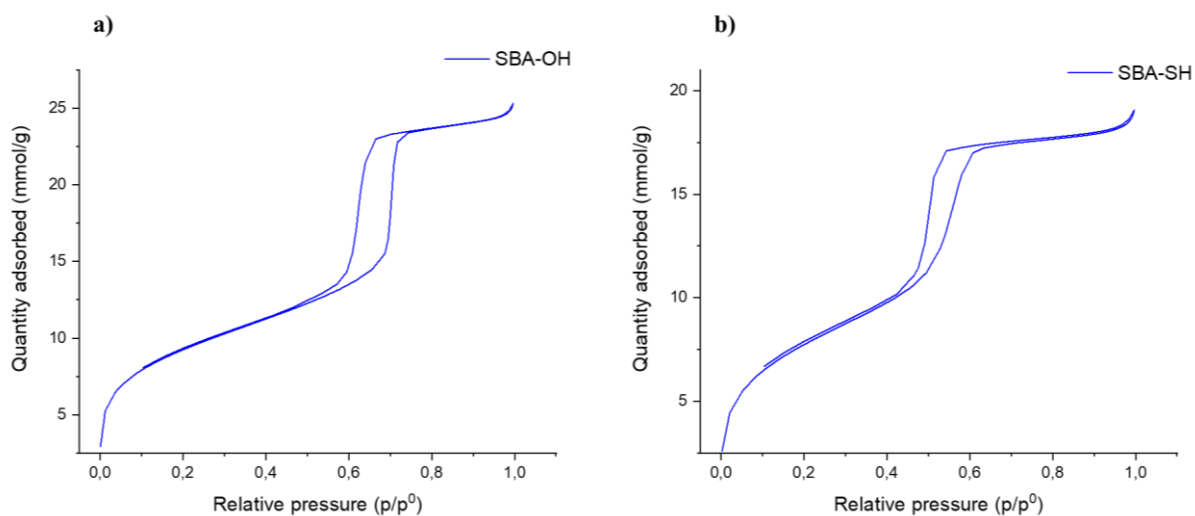


Figure 36. Diffractogrammes aux petits angles des silices organo-modifiées

III.2.4- Porosité et propriétés texturales

Des mesures d'adsorption/désorption d'azote N₂ ont été réalisées pour tous les matériaux de silice fonctionnalisés préparés et les allures des isothermes sont présentées dans la figure 37.



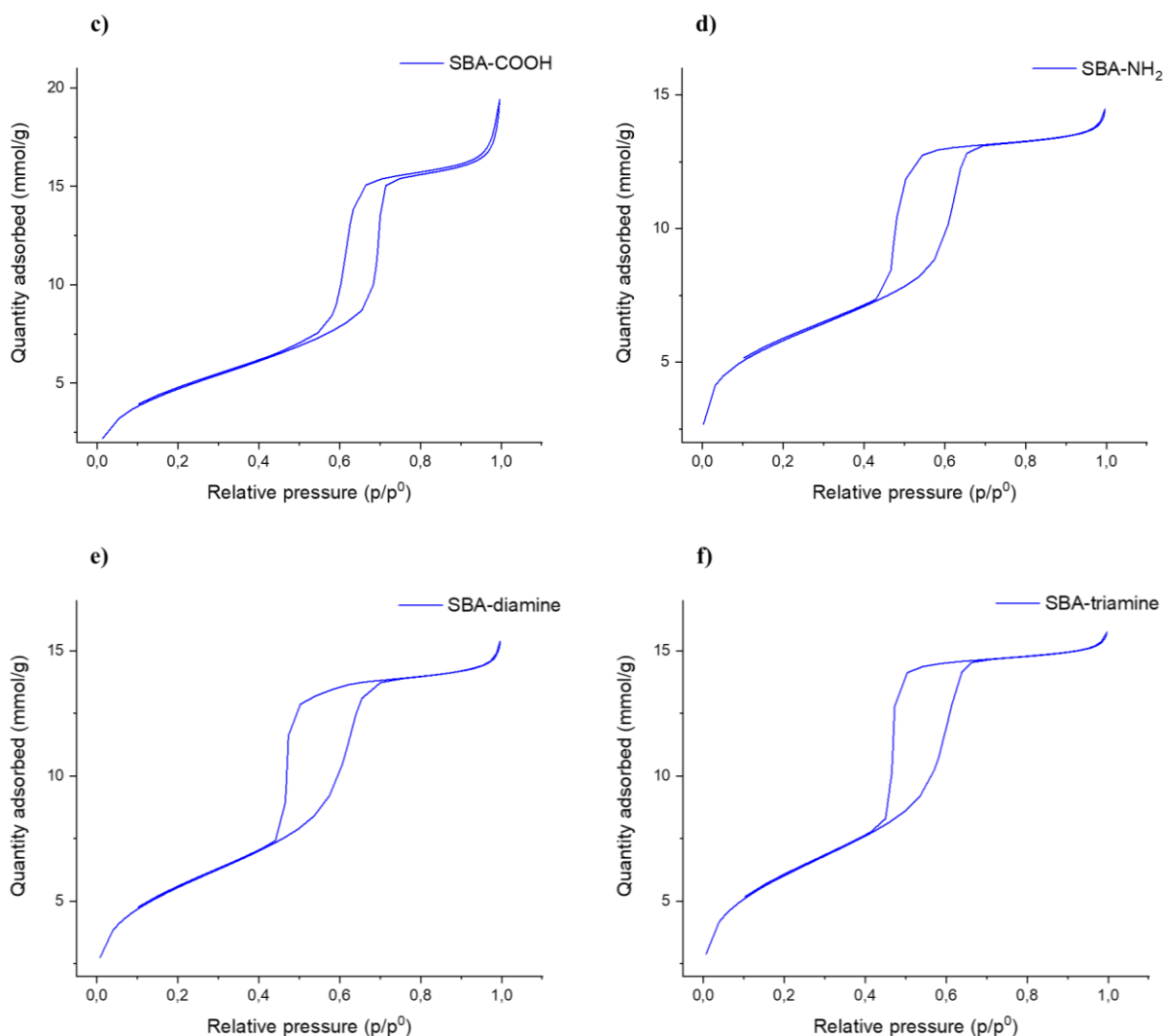


Figure 37. Isothermes d'adsorption des différentes silices fonctionnalisées

Les valeurs de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre du pore de chaque matériau sont présentées dans le tableau 6. Généralement, la surface spécifique a diminué pour les silices co-condensées par rapport à une SBA-15 non fonctionnalisée (T100). Dans le cas de SBA-SH, la surface enregistrée était de $618 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ comparée à $718 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pour T100. Dans le cas des silices fonctionnalisées avec les amines, les valeurs de la surface spécifique sont autour de $450 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Pour SBA-COOH, la surface spécifique était de $388 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ mais pour ce dernier, une expansion des pores vers un diamètre de 6.7 nm a été observée.

Tableau 6. Propriétés texturales des silices fonctionnalisées

	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
SBA-OH	719	0.87	5.6
SBA-SH	618	0.66	4.4
SBA-COOH	388	0.66	6.7
SBA-NH ₂	448	0.5	5.1
SBA-diamine	441	0.53	5.1
SBA-triamine	478	0.54	4.9

III.2.5- Microscopie électronique à balayage

La morphologie des silices contenant différents groupements fonctionnels a été observée par microscopie électronique à balayage et comparée avec T100. Les figures 38 et 39 représentent les clichés obtenus pour les différents matériaux.

La silice non fonctionnalisée T100 dénoté ici SBA-OH se présente sous forme d'agrégats allongés uniformes constitués de bâtonnets. Dans le cas de SBA-SH, les images montrent une morphologie complètement différente, sous forme de blocs informes. La forme des bâtonnets est maintenue dans le cas de la SBA-CO₂H. Cependant, ces bâtonnets sont plus longs et moins uniformes en morphologie. Ceci pourrait s'expliquer par l'aptitude des groupements SBA-CO₂H à engager des liaisons hydrogènes entre les bâtonnets.

Les images MEB des silices fonctionnalisées par les amines sont présentées dans la figure 39. Leur morphologie est identique à celle de la silice non fonctionnalisée avec une différence au niveau de la taille (plus petits) des bâtonnets. De plus, une agrégation des particules est observée dans le cas de la SBA-triamine. Ceci est probablement dû à la présence de trois groupements sur la surface, ce qui induit plutôt des interactions dans les trois dimensions.

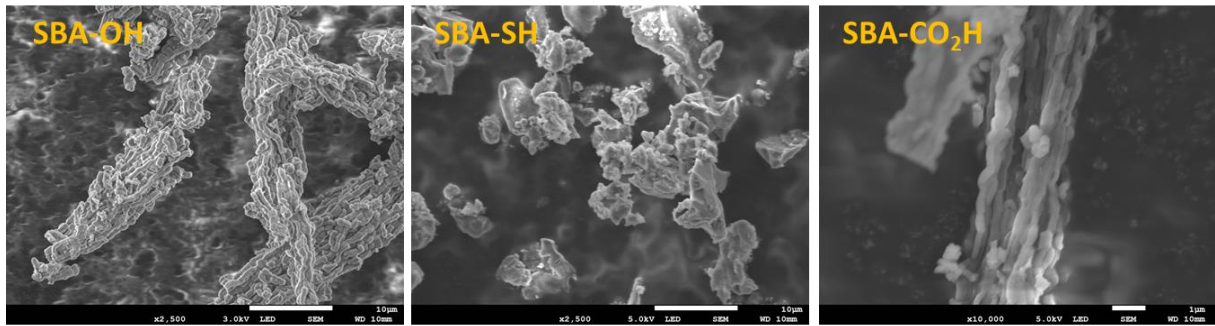


Figure 38. Images MEB des silices mésoporeuses non fonctionnalisées et fonctionnalisées de gauche à droite : SBA-OH, SBA-SH et SBA-CO₂H

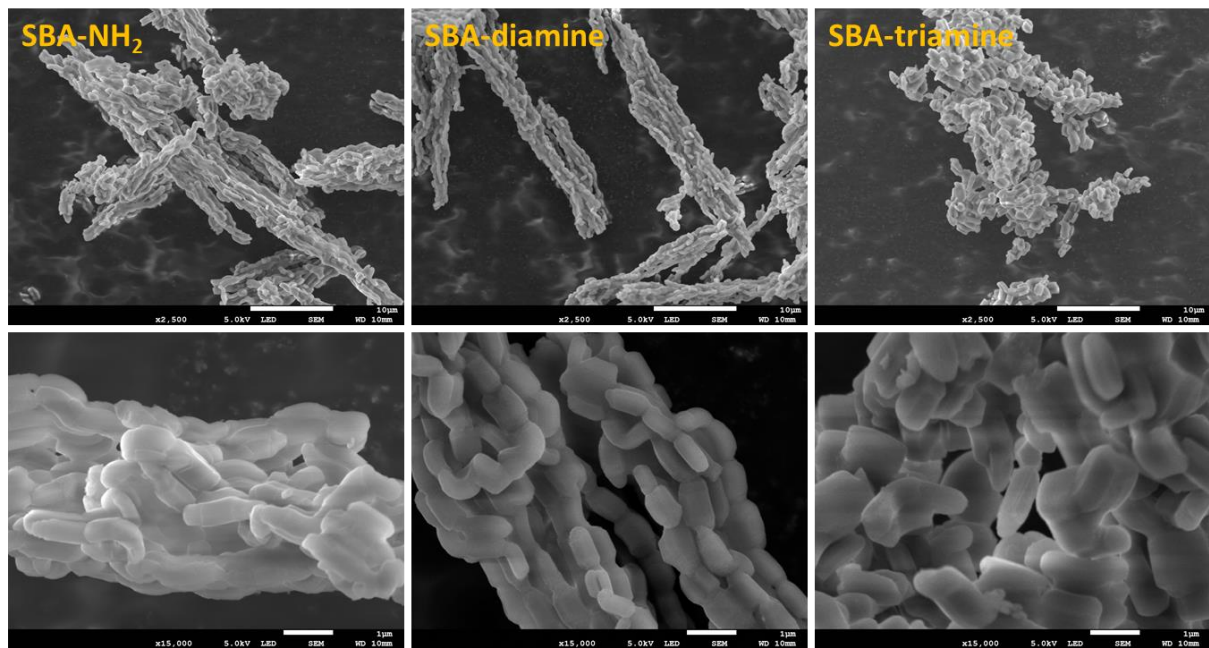
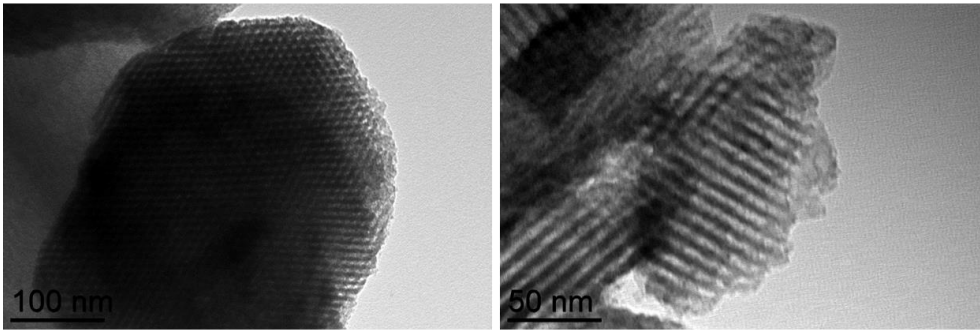


Figure 39. Images MEB des silices mésoporeuses fonctionnalisées avec des groupements amines, diamines et triamines à deux grossissements différents

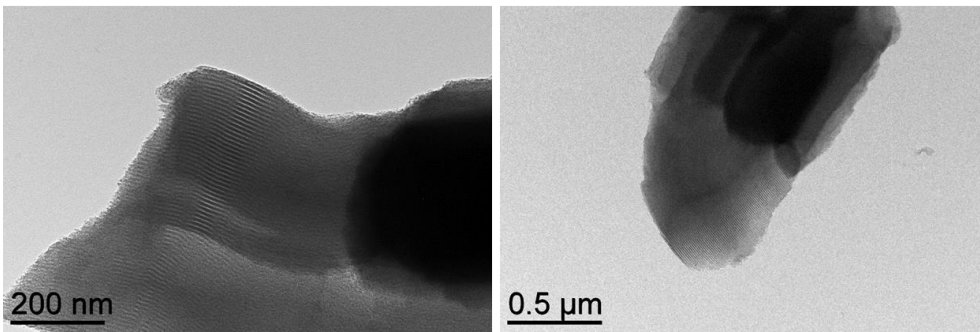
III.2.6- Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour analyser la morphologie des silices fonctionnalisées (figure 40). Les images TEM de tous les échantillons montrent des bâtonnets constitués d'une partie sombre qui correspond aux murs de la silice et des traits qui se répètent de manière périodique en blanc correspondants aux pores. La forme hexagonale des bâtonnets est visible à des grossissements élevés.

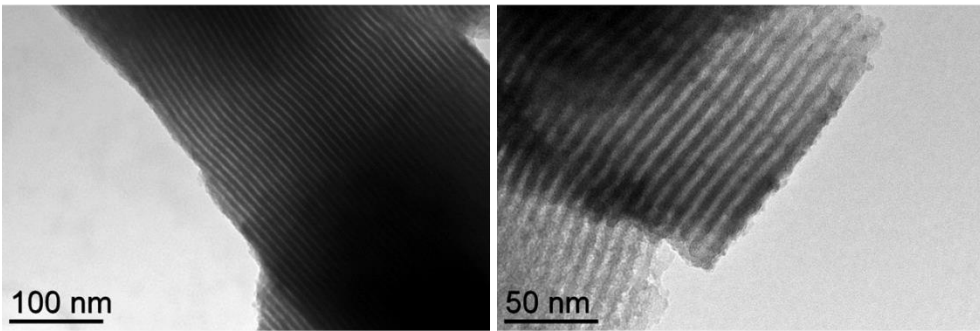
a)



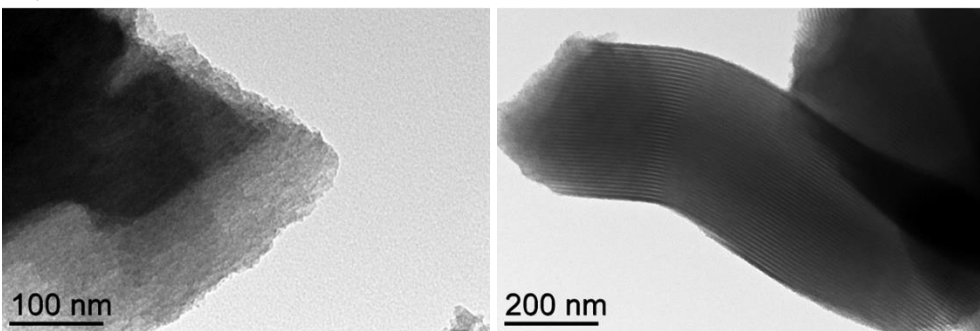
b)



c)



d)



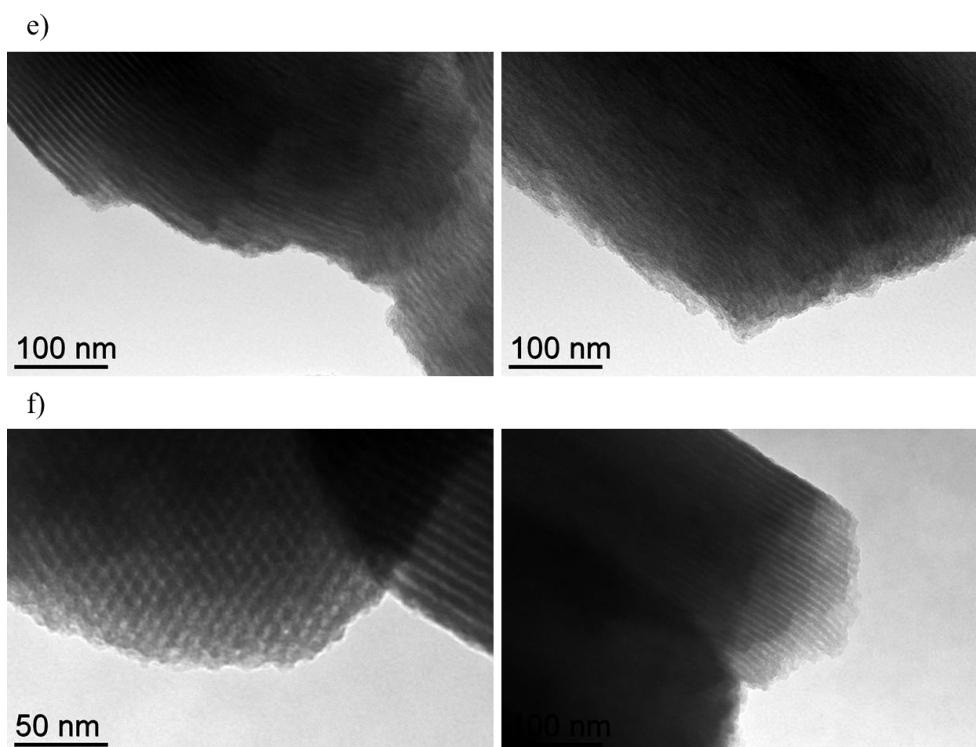


Figure 40. Images TEM des silices fonctionnalisées par les fonctions amine : a) silice non fonctionnalisée, b) SBA-NH₂, c) SBA-diamine, d) SBA-triamine e) SBA-SH et f) SBA-CO₂H.

III.3- Imprégnation par les QDs et caractérisations

Dans cette partie, l'incorporation des différents matériaux de silice préparés par les QDs (deux tailles différentes discutées dans le chapitre 2) sera présentée. L'influence des différentes fonctions chimiques greffées sur la silice mésoporeuse sera étudiée. L'effet de taille des QDs sera également étudié en comparant l'interaction des deux tailles différentes des QDs avec chaque matériau de silice.

III.3.1- Imprégnation de la silice par les QDs₅₀₈ verts et les QDs₅₈₄ rouges

L'incorporation des différents matériaux de silice a été effectuée selon le même protocole que précédemment en partant d'un pourcentage massique de 5% des QDs pour les deux tailles des QDs (les QDs₅₀₈ verts et les QDs₅₈₄ rouges) et 95% de chaque matériau de silice en utilisant le toluène comme solvant (schéma 8).

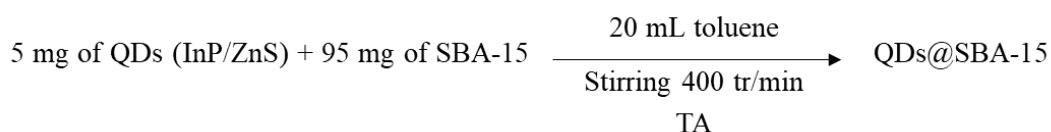


Schéma 8. Immobilisation des QDs (de deux tailles différentes) sur les silices fonctionnalisées

Le suivi de l'immobilisation des QDs (deux tailles) a été réalisé par spectroscopie UV-vis et par spectroscopie de photoluminescence en mesurant la diminution de l'intensité d'absorption du pic excitonique à 508 nm et 584 nm respectivement pour les QDs qui restent en solution dans les surnageants. Le pourcentage des QDs adsorbés sur la silice a été calculé sur les spectres d'absorption.

III.3.1.1- Imprégnation de la silice non fonctionnalisée par les QDs

Dans un premier temps, nous avons commencé par l'immobilisation des deux types des QDs de différentes tailles sur la silice T100. Les résultats sont présentés dans la figure 41. Après 24 heures d'agitation en boîte à gants, 34% des QDs verts de taille de 2.4 nm ont été supportés. Tandis qu'un pourcentage de 41% est mesuré pour les QDs rouges de taille de 3.5 nm (figure 41).

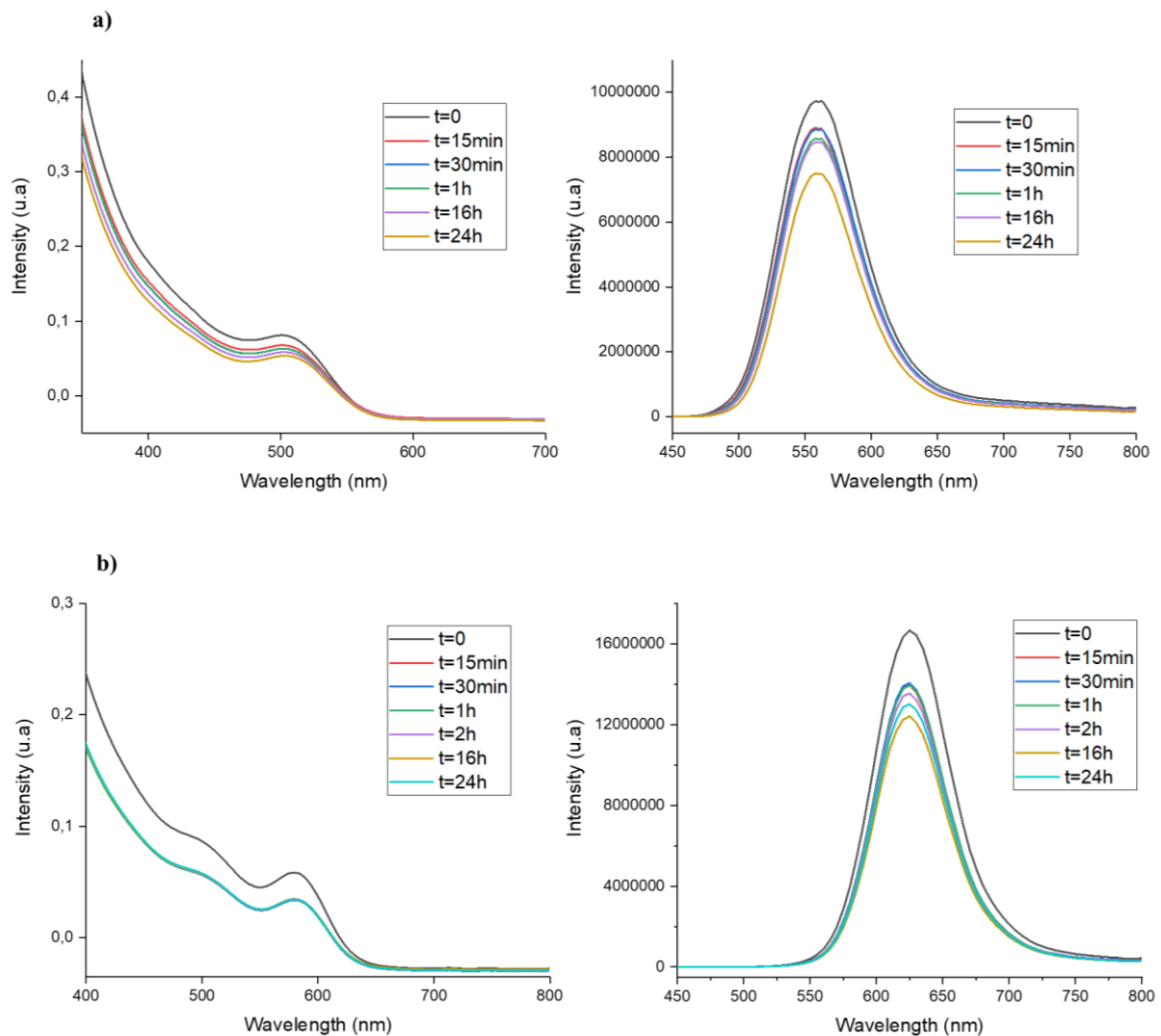


Figure 41. Suivi de l'adsorption des petits (a) et gros (b) QDs sur la silice non fonctionnalisée par spectroscopie UV-vis (à gauche) et de photoluminescence (à droite)

III.3.1.2- Imprégnation de la SBA-SH par les QDs

De manière analogue au cas de la silice non fonctionnalisée, les deux QDs ont été supportés sur la SBA-SH. Cette immobilisation a été suivie par spectroscopie UV-vis et PL comme nous le constatons sur la figure 42. Après 24 heures d'agitation en boîte à gants, seulement 20 % des QDs de taille de 2.4 nm ont été supportés. Contre 30% d'imprégnation pour les QDs de taille de 3.5 nm (figure 42). La fonction SH ne favorise donc pas l'accroche des QDs.

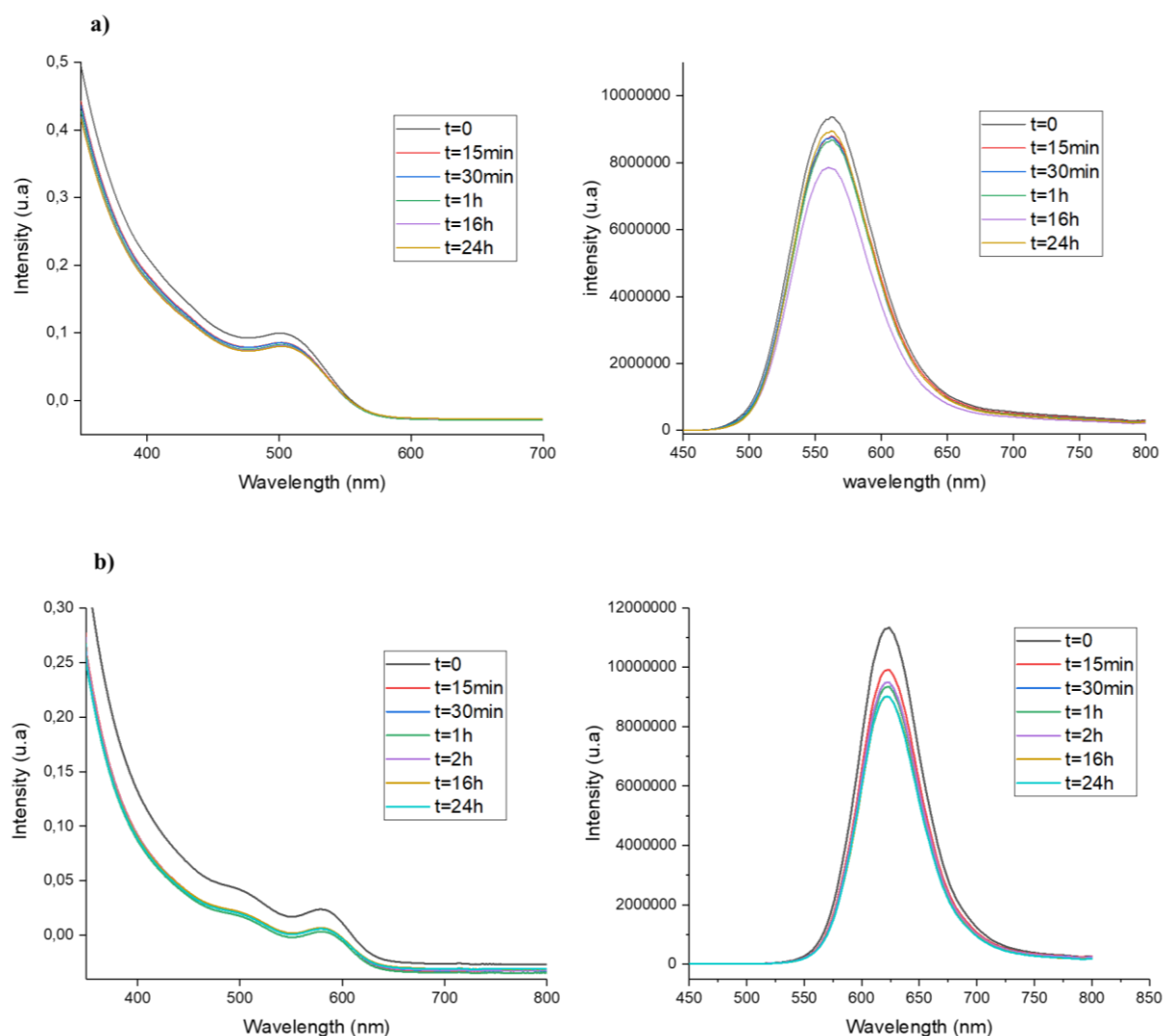


Figure 42. Suivi de l'adsorption des petits (a) et gros (b) QDs sur la SBA-SH par spectroscopie UV-vis (à gauche) et de photoluminescence (à droite)

III.3.1.3- Imprégnation de la SBA-COOH par les QDs

Par la suite, nous avons étudié l'effet de la fonction acide carboxylique sur l'interaction avec les QDs. Sur les spectres d'absorption des QDs verts, nous avons calculé un pourcentage adsorbé de 72 %. Pour les QDs rouges, un pourcentage de 63 % a été supporté (figure 43). Par rapport à la silice non fonctionnalisée, l'impact de la fonction COOH est mis en évidence en accroissant significativement le taux d'imprégnation.

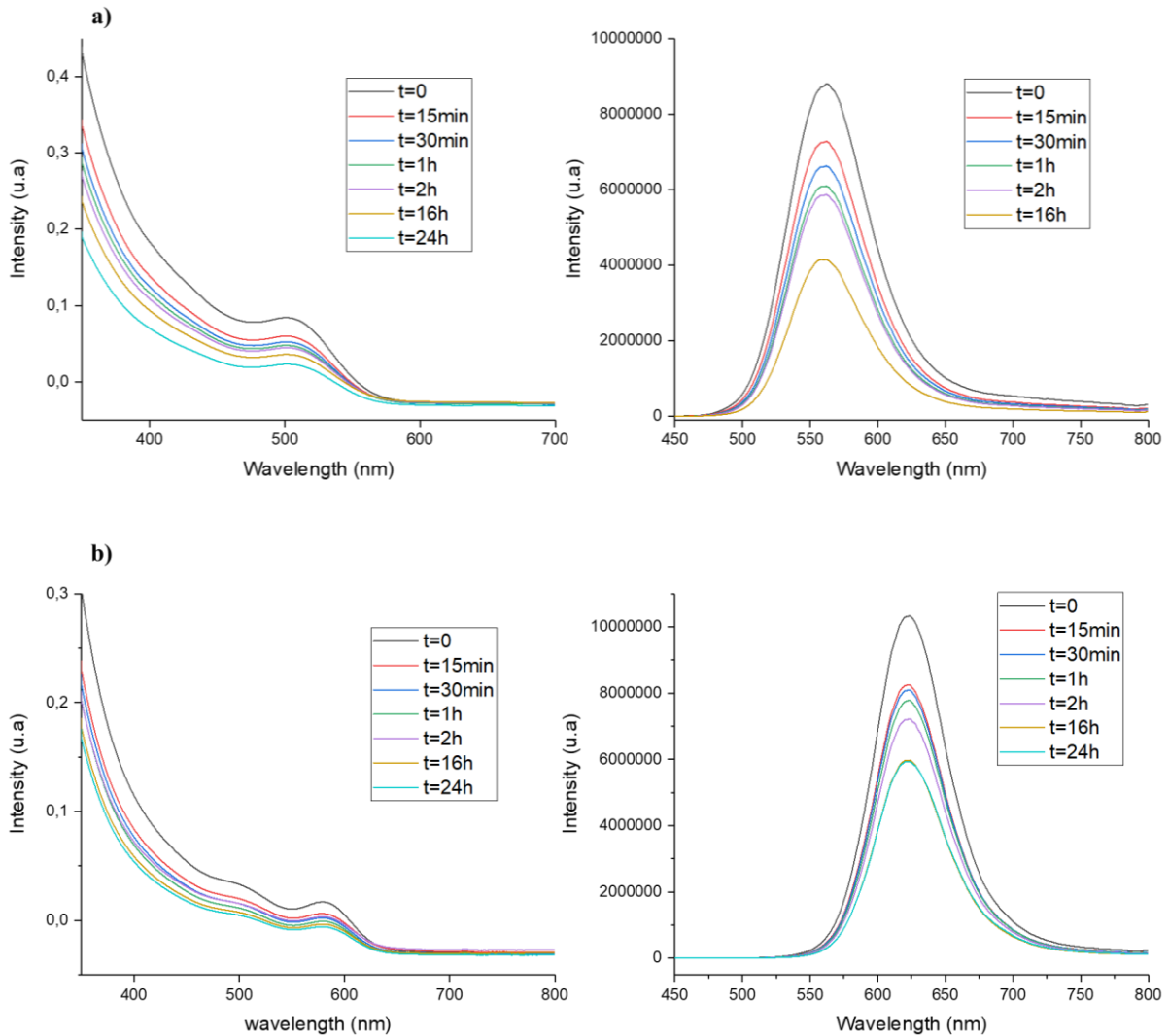


Figure 43. Suivi de l'adsorption des petits (a) et gros (b) QDs sur la SBA-COOH par spectroscopie UV-vis (à gauche) et de photoluminescence (à droite)

III.3.1.4- Imprégnation de la SBA-NH₂ par les QDs

Les QDs (verts et rouges) ont été ensuite supportés sur les la SBA-NH₂, l'interaction des QDs avec ce support est représenté sur les spectres d'absorption de la figure 44. Concernant les

QDs₅₀₈ verts, 31% ont été supportés. Et les QDs₅₈₄ rouges, 26% ont été supportés sur la SBA-NH₂. La fonction amine n'apparaît donc pas comme favorable à l'imprégnation.

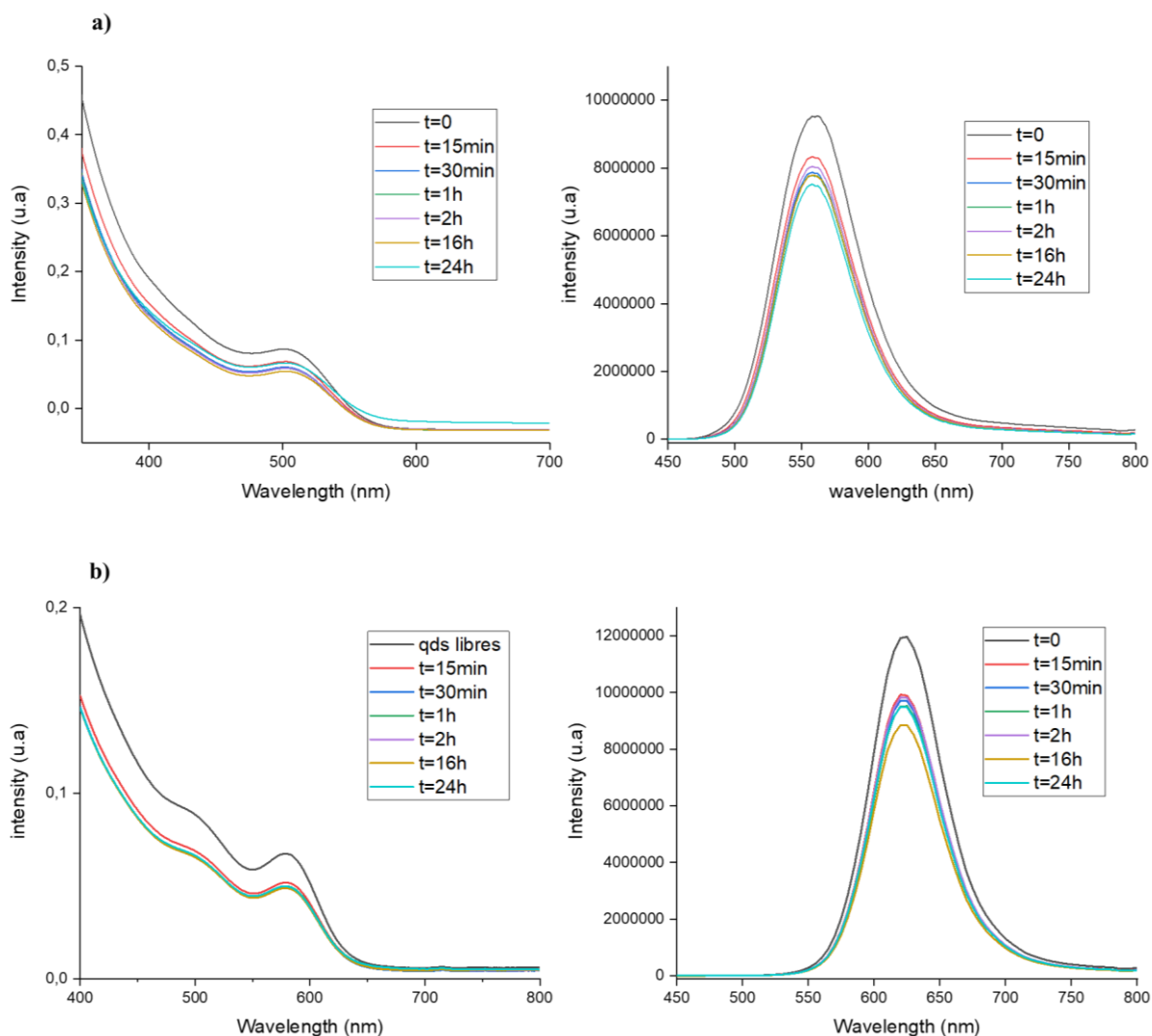


Figure 44. Suivi de l'adsorption des petits (a) et gros (b) QDs sur la SBA-NH₂ par spectroscopie UV-vis (à gauche) et de photoluminescence (à droite)

III.3.1.5- Imprégnation de la SBA-diamine par les QDs

Par la suite, nous avons examiné la capacité de la SBA-diamine à interagir avec les QDs. Les résultats sont montrés dans la figure 45. 77% des QDs₅₀₈ verts ont été supportés sur ce support et 77% des QDs₅₈₄ rouges. Le même pourcentage des QDs (que ce soit les verts ou les rouges) ont été immobilisés sur la SBA-diamine. Ce taux d'imprégnation est le plus élevé entre toutes les fonctions testées et il est 2,5 fois supérieur à celui obtenu avec la monoamine. Cela suggère que l'accroche est probablement dépendante non seulement du type de fonction mais également de la position des fonctions amine dans la chaîne.

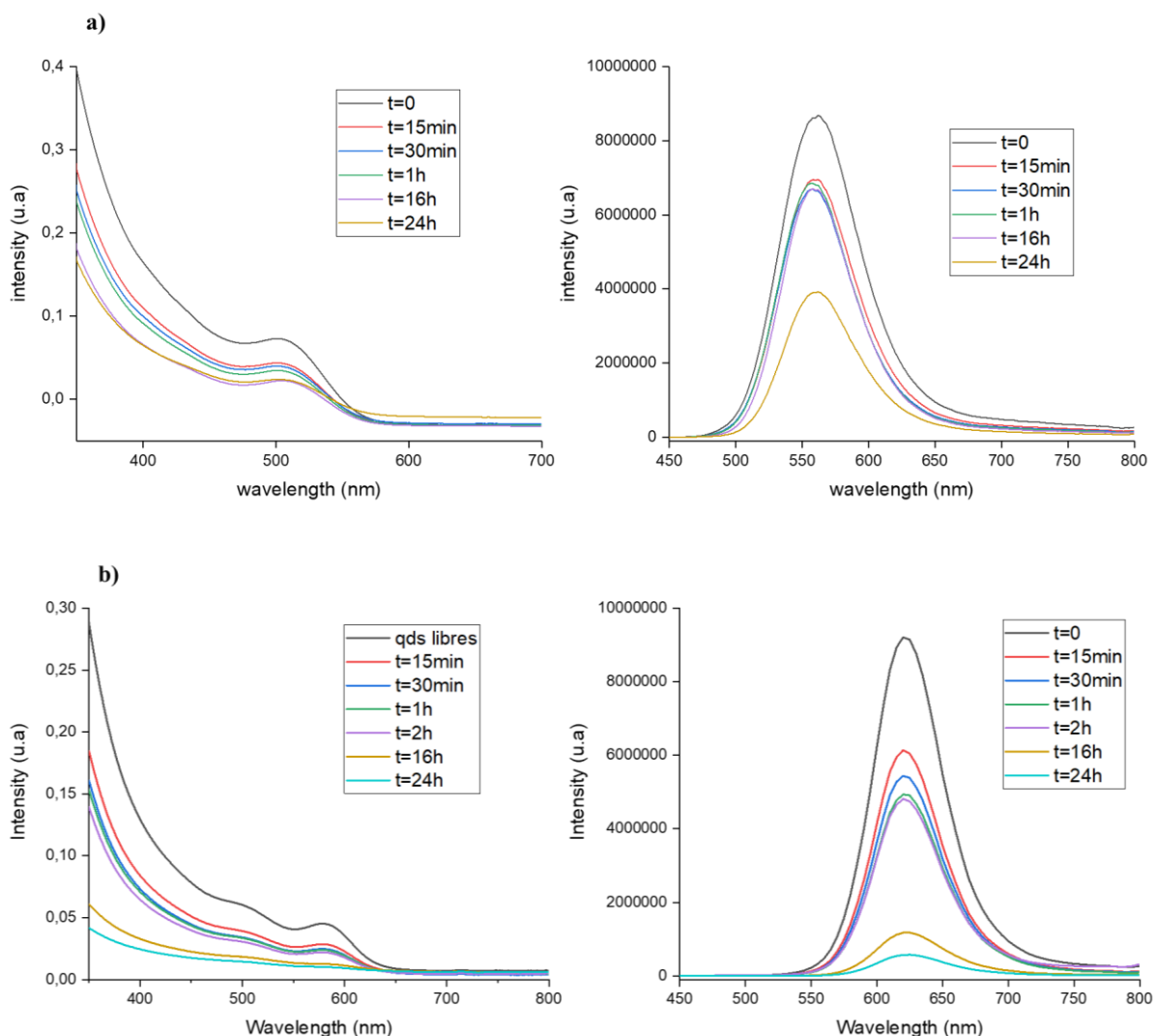


Figure 45. Suivi de l'adsorption des petits (a) et gros (b) QDs sur la SBA-diamine par spectroscopie UV-vis (à gauche) et de photoluminescence (à droite)

III.3.1.6- Imprégnation de la SBA-triamine par les QDs

Le dernier support que nous avons examiné est la SBA-triamine. Les QDs (verts et rouges) ont été immobilisés sur ce support en suivant toujours le même protocole expérimental. Et le support a été suivi par spectroscopie UV-vis et spectroscopie de PL. Les spectres sont montrés dans la figure 46. Dans le cas des QDs₅₀₈ verts, 30 % de la quantité engagée a été supportée et dans le cas des QDs₅₈₄ rouges, 33 % de la quantité de départ a été supportée sur ce support. Remarquablement, les taux d'imprégnation sont donc plus faibles qu'avec la fonction diamine, confirmant que l'impact sur l'accroche n'est pas seulement dépendant de la nature chimique de la fonction.

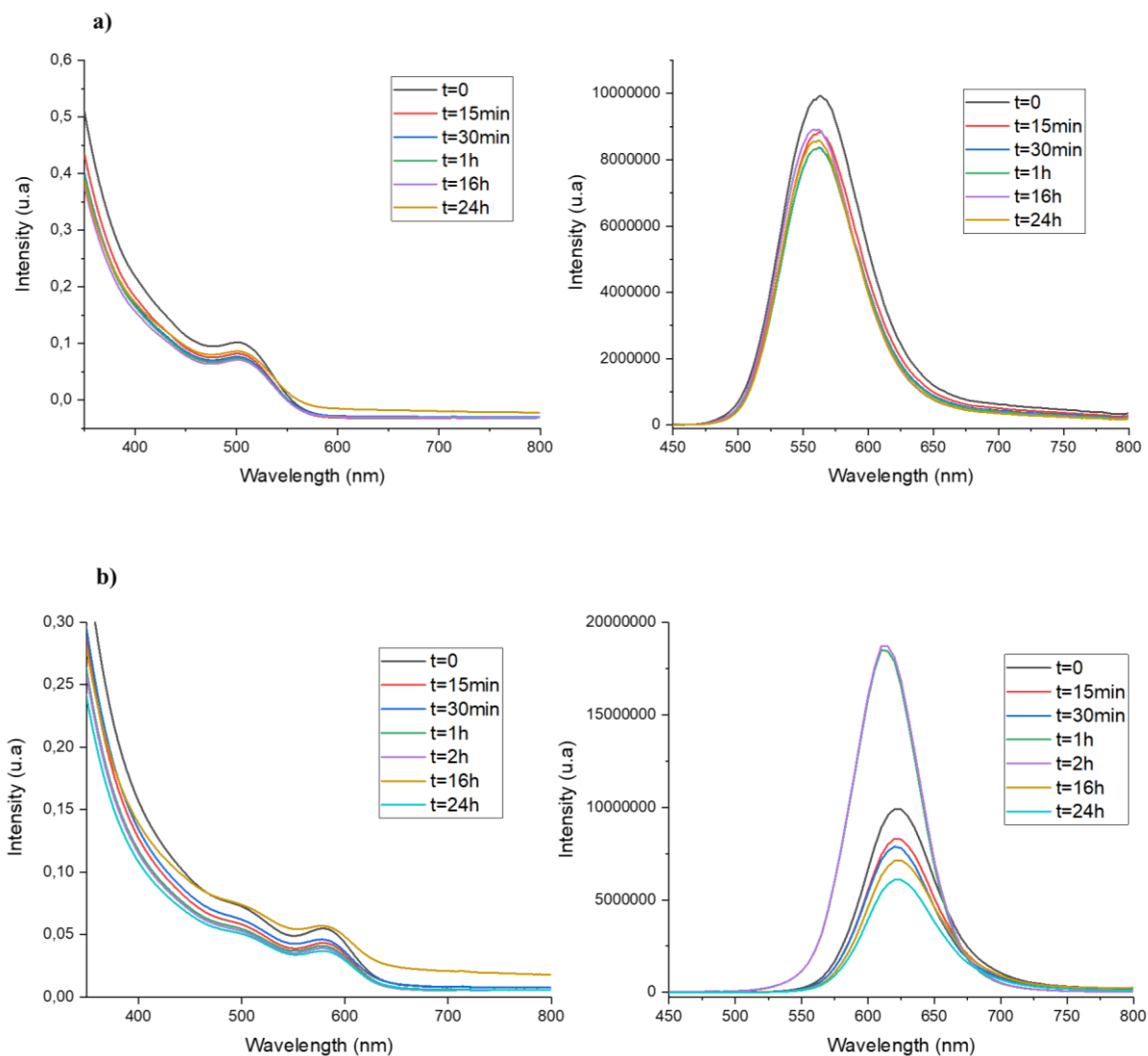


Figure 46. Suivi de l'adsorption des petits (a) et gros (b) QDs sur la SBA-triamine par spectroscopie UV-vis (à gauche) et de photoluminescence (à droite)

Les résultats de l'immobilisation des QDs verts et rouges sont résumés dans la figure 47.

L'histogramme à gauche (figure 47) présente le pourcentage des QDs verts supportés sur les différents matériaux de silice. Nous pouvons conclure que la SBA-diamine est le meilleur support avec un pourcentage des QDs immobilisés de 77%. La SBA-COOH a eu également une bonne interaction avec les QDs verts avec un pourcentage d'adsorption de 73%. Dans le cas des QDs rouges dont les résultats d'immobilisation sont présentés dans la figure 47 (à droite). Les résultats obtenus sont similaires aux QDs verts, le meilleur support des QDs rouges est la SBA-diamine avec exactement le même pourcentage d'adsorption qui est de 77%. La SBA-COOH est également un bon support de ces QDs avec un pourcentage d'adsorption de

63%. Cette forte interaction pourrait s'expliquer par l'interaction de l'oléylamine avec l'acide carboxylique.

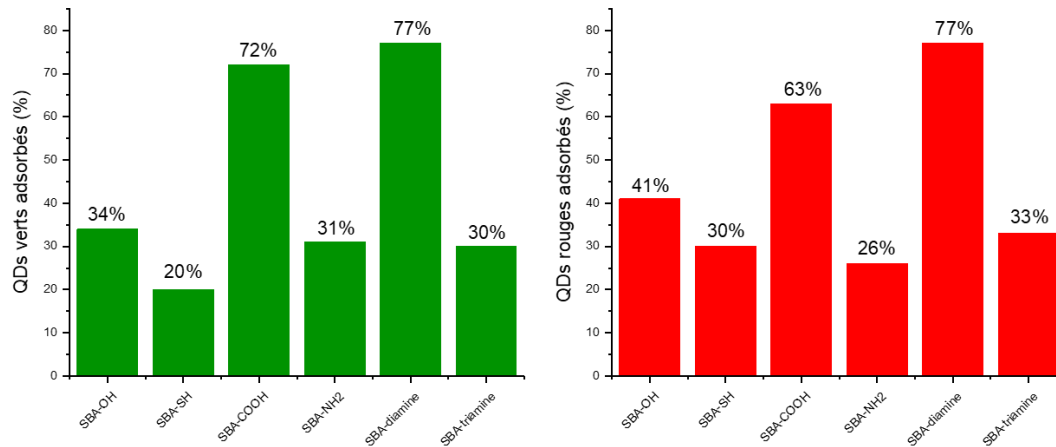


Figure 47. Pourcentage des QDs verts (à gauche) et rouges (à droite) adsorbés sur les différents matériaux de silice

Ensuite, l'effet de taille des QDs sur leur interaction avec chaque support a été étudié. D'après les résultats présentés dans la figure 48, nous pouvons conclure qu'il n'y a pas un effet de taille des QDs prononcé vu que les pourcentages des QDs adsorbés sont comparables.

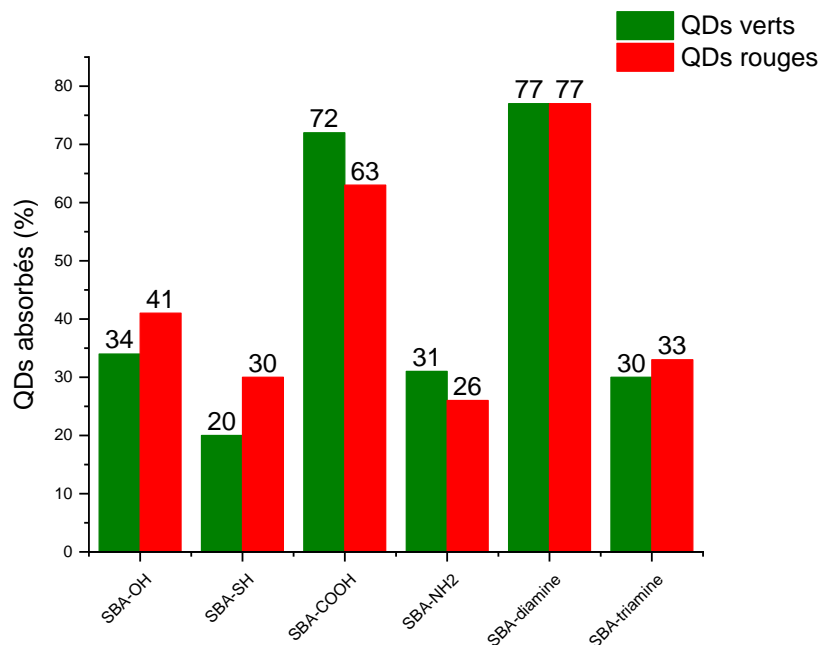
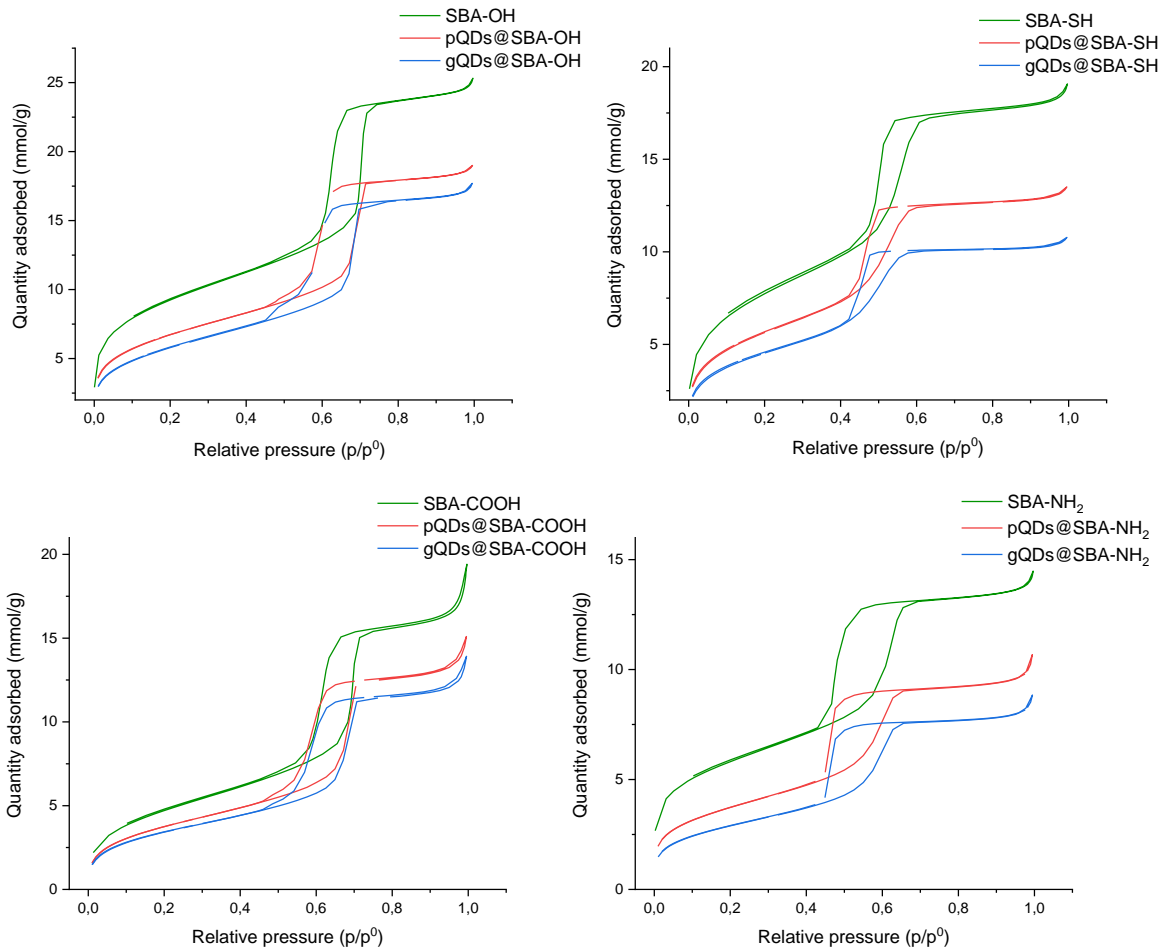


Figure 48. Quantité des QDs adsorbés sur les différents matériaux de silice

III.3.2- Caractérisations texturales et de porosité des systèmes QDs@silice

Après immobilisation des QDs (verts et rouges) sur les différents matériaux de silice organo-modifiés, les allures des isothermes n'ont pas changé comme nous pouvons le constater sur la figure 49 et la forme des hystérésis est la même pour tous les matériaux. Ceci montre qu'il n'y a eu aucune altération de la mésoporosité des matériaux de silice. Les isothermes montrent une diminution de la surface spécifique après immobilisation des QDs traduite par la diminution de la quantité de l'azote adsorbé.



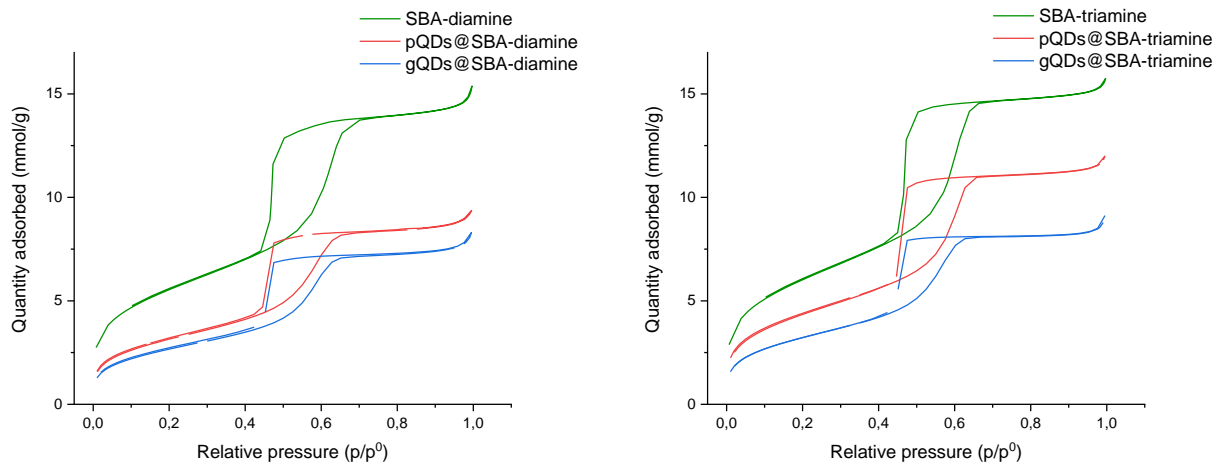


Figure 49. Isothermes d'adsorption – désorption avant et après imprégnation des QDs verts et rouges sur les matériaux silicieux (pQDs = QDs verts ; gQDs = QDs rouges)

Les valeurs de la surface spécifique, volumes des pores et du diamètre des pores des silices organo-modifiées avant et après imprégnation par les QDs₅₀₈ verts et les QDs₅₈₄ rouges sont présentés dans le tableau 7). Nous constatons qu'avec les QDs₅₈₄ rouges, la surface spécifique et le volume des pores diminuent plus que dans le cas des QDs₅₀₈, ceci est expliqué par la différence de taille des QDs, plus la taille est petite, la surface occupée sera petite. La diminution du volume des pores dans tous les cas confirme que les QDs sont situés dans les pores et non pas seulement en surface des matériaux de silice.

Tableau 7. Influence des QDs sur les propriétés texturales des silices organo-modifiées

		Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Diamètre des pores (Å)
SBA-OH	Sans QDs	719	0.87	5.6
	Avec QDs verts λ_{555}	549	0.6	4.7
	Avec QDs rouges λ_{630}	477	0.56	5
SBA-SH	Sans QDs	618	0.66	4.4
	Avec QDs verts λ_{555}	467	0.4	3.8
	Avec QDs rouges λ_{630}	376	0.32	3.8
SBA-COOH	Sans QDs	388	0.66	6.7
	Avec QDs verts λ_{555}	316	0.48	6
	Avec QDs rouges λ_{630}	287	0.45	6
SBA-NH ₂	Sans QDs	448	0.5	5.1
	Avec QDs verts λ_{555}	304	0.34	4.4
	Avec QDs rouges λ_{630}	237	0.28	4.7
SBA-diamine	Sans QDs	441	0.53	5.1
	Avec QDs verts λ_{555}	260	0.3	4.7
	Avec QDs rouges λ_{630}	221	0.26	4.8
SBA-triamine	Sans QDs	478	0.54	4.9
	Avec QDs verts λ_{555}	361	0.38	4.4
	Avec QDs rouges λ_{630}	266	0.28	4.4

V- Photocatalyse hétérogène

V.1- Essais préliminaires

Les systèmes QDs@silice ont été utilisés comme photocatalyseurs hétérogènes dans la réaction de réduction du complexe ferrique détaillée dans le chapitre précédent. Une étude de comparaison de l'activité catalytique à l'homogène et à l'hétérogène a été réalisée. Nous avons commencé par la QDs supportés sur la silice mésoporeuse non fonctionnalisée (schéma 9).

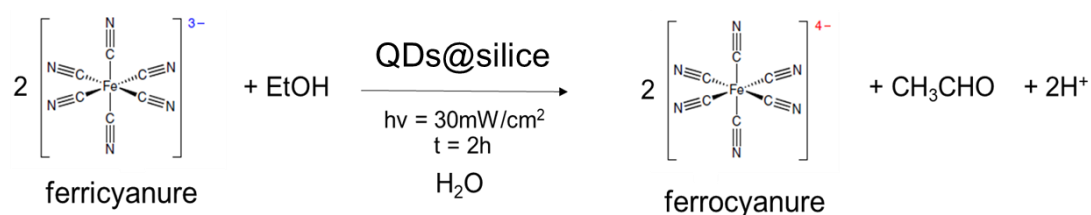


Schéma 9. Réduction du complexe ferrique en utilisant les QDs supportés sur la silice

La réaction a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales qu'à l'état homogène (en utilisant des QDs dispersés en solution). La concentration du catalyseur (poudre de couleur orange des QDs supportés sur la SBA-15) utilisée est de $2.5\mu\text{M}$. La réaction a été suivie par spectroscopie UV-visible. La réduction des ions ferriques en ions ferreux se traduit par la diminution de l'intensité du pic d'absorption des ions Fe^{3+} à 420 nm. Le pourcentage de conversion a été calculé sur les spectres d'absorption (figure 50).

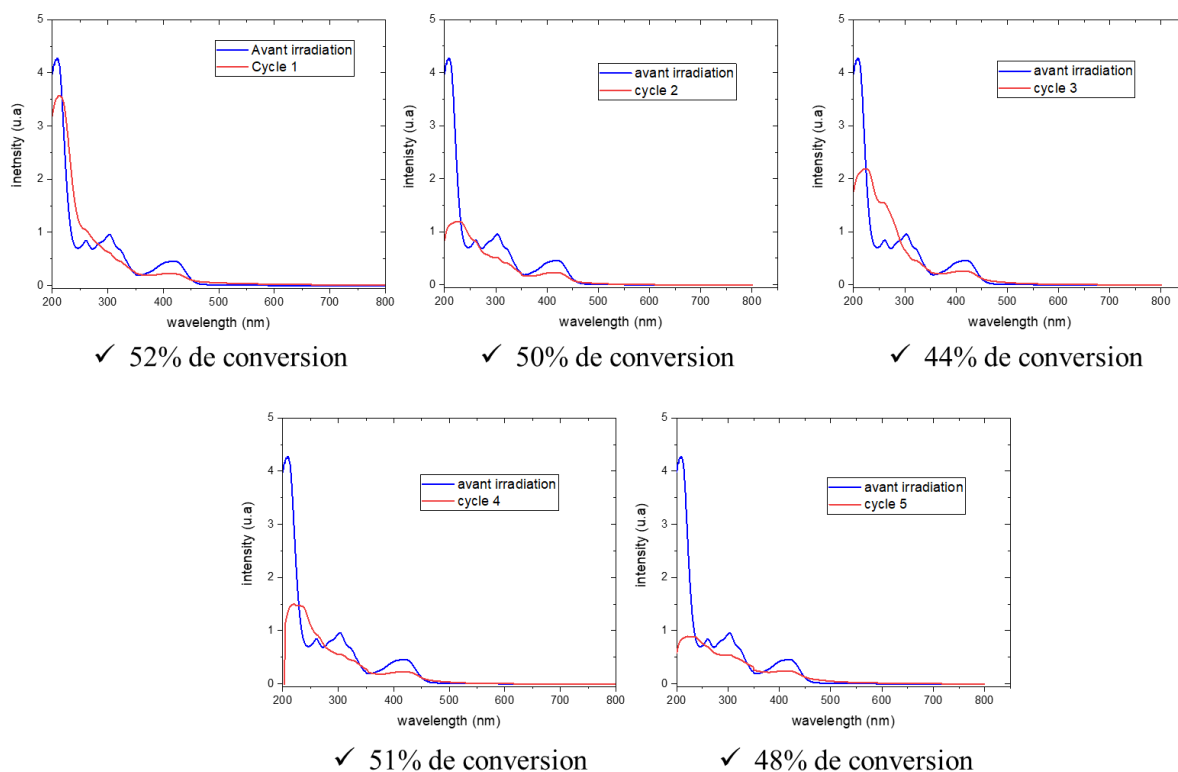


Figure 50. Spectres UV-visible de suivi de la réaction du complexe ferrique absorbant à 420 nm en présence des QDs supportés sur la silice mésoporeuse de type SBA-15 non fonctionnalisée.

A la fin de la réaction, le photocatalyseur hétérogène (QDs supportés sur la silice) a été récupéré par centrifugation. Ainsi, le surnageant a été analysé par spectroscopie UV-visible pour calculer le pourcentage de conversion. Parallèlement, le photocatalyseur a été réintroduit dans le milieu réactionnel en vue de le recycler.

Les résultats du recyclage du photocatalyseur sont présentés sous forme d'histogrammes (figure 51). En effet, durant le premier cycle, un pourcentage de conversion de 52% a été atteint. Quasiment le même pourcentage de conversion a été obtenu pendant les 4 cycles suivants. Au-

delà du 5^{ème} cycle, la conversion du complexe ferrique commence à diminuer de manière remarquable jusqu'à 21% pendant le 8^{ème} cycle (figure 49). Ceci montre au moins que durant les cinq premiers tests de recyclage, aucune dégradation ou désactivation significative ne se produit et que le matériau peut être retiré du milieu et réintroduit pour catalyser efficacement la réaction sans altération de sa performance.

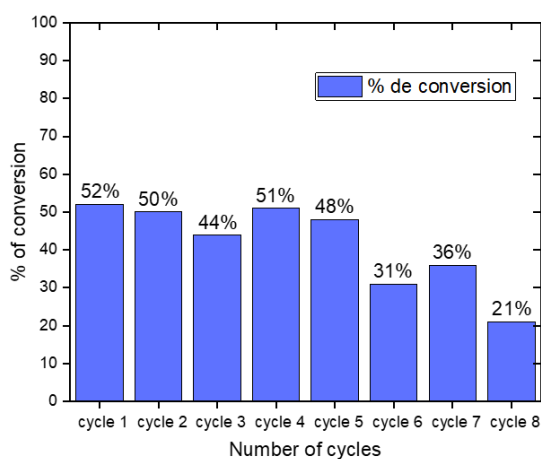


Figure 51. Recyclage du photocatalyseur pour cinq cycles catalytiques

Des images TEM des QDs supportés sur la silice SBA-OH sont présentées dans la figure 52. Elles montrent la présence des nanoparticules piégées dans le réseau de la silice. Ceci montre la stabilité et la forte interaction qui a eu lieu entre les QDs et le support lors de leur immobilisation.

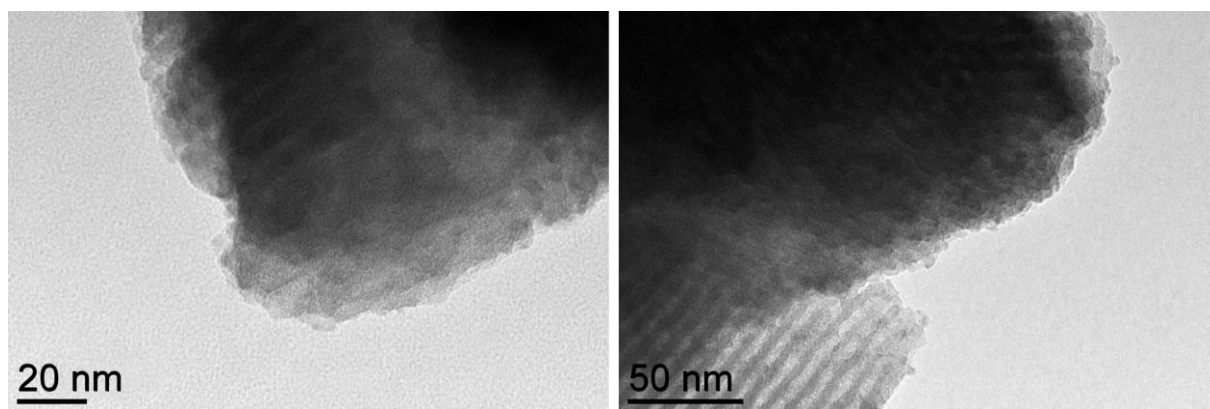


Figure 52. Images TEM des QDs supportés sur la SBA-OH après 8 cycles de catalyse

V.2- Effet de la concentration du photocatalyseur

Par la suite, nous avons étudié l'effet de la concentration sur la conversion à l'état hétérogène. Comme nous le constatons sur le tableau 8, la conversion augmente avec l'augmentation de la concentration et permet d'atteindre 90 % à 10 μM .

Tableau 8. Effet de la concentration des QDs sur la conversion de la réaction

Concentration	Conversion (%)
2,5 μM	52
5 μM	73
10 μM	90

V.3- Recyclage du photocatalyseur à concentration plus élevée

Comme nous l'avons constaté, la conversion est de 90% en utilisant une concentration du catalyseur de 10 μM . A la fin de la réaction, le catalyseur a été récupérée et recyclé 5 fois. Les spectres d'absorption sont montrés dans la figure 53. La conversion du complexe ferrique diminue légèrement du 1^{er} cycle (90%) au 5^{ème} cycle (70%).

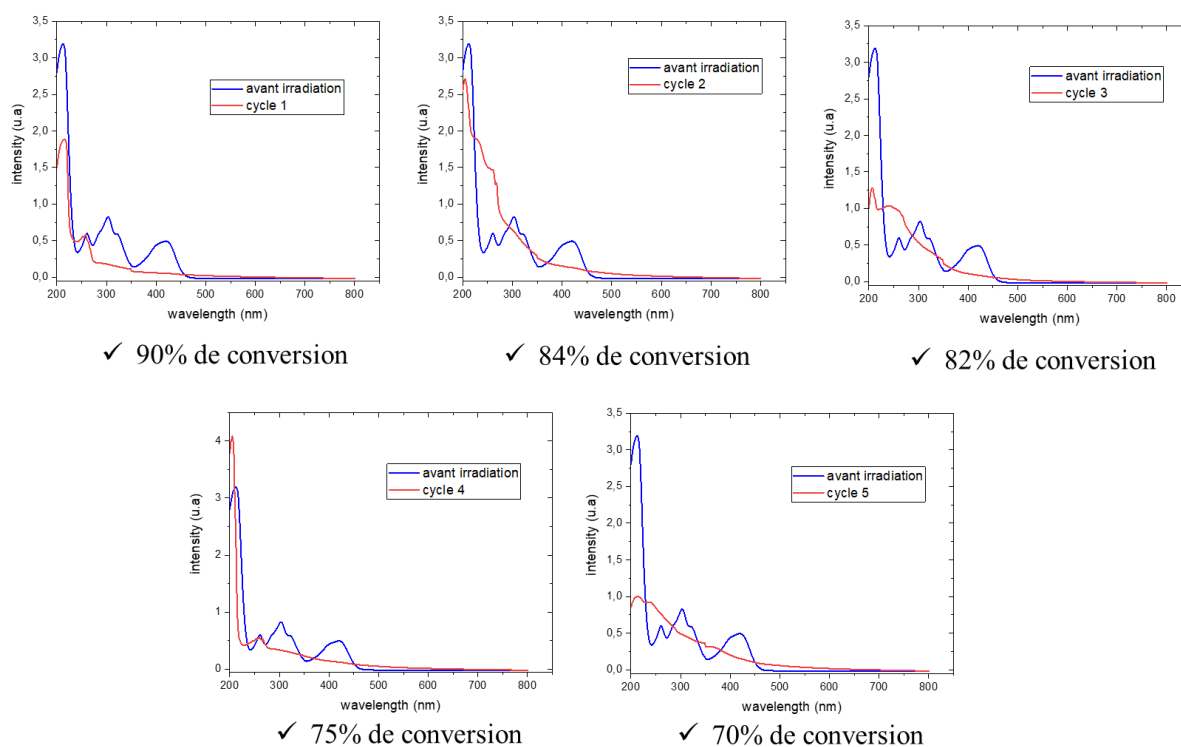


Figure 53. Suivi de la réaction de réduction du complexe ferrique par spectroscopie UV-vis pour 5 cycles

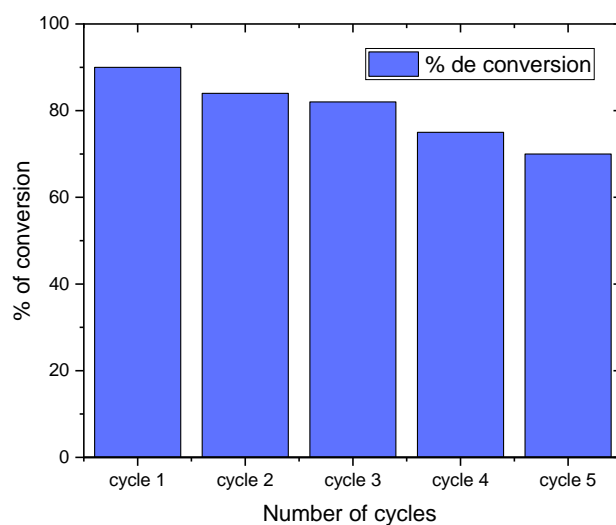


Figure 54. Recyclage du photocatalyseur pour 5 cycles

V.4- Effet du ligand en photocatalyse hétérogène

Par la suite, nous avons choisi de supporter les QDs stabilisés par l'acide mercaptobenzoïque parce que ces QDs sont très actifs en photocatalyse homogène comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent. Nous avons suivi le même protocole d'immobilisation des QDs-MBA sur la SBA-OH que celui décrit pour les QDs stabilisés par l'oléylamine, sauf que le solvant utilisé dans ce cas est l'éthanol au lieu du toluène. En effet, les QDs-MBA sont solubles dans l'éthanol et l'eau mais ne le sont pas dans le toluène.

Ensuite, ces QDs supportés ont été utilisés dans la même réaction de réduction des ions ferriques en ions ferreux dans l'eau à une concentration des QDs de 600nM. Une conversion de 51% a été obtenue et le catalyseur a été recyclé 5 fois. Une diminution de l'activité catalytique a été remarqué traduite par la diminution de 51% à 21% de la conversion (figure 55).

Pour rappel, en catalyse homogène, un pourcentage de conversion de 100% a été obtenu à la même concentration des QDs qui est de 600nM. Ceci pourrait être expliqué par le fait que les QDs sont mieux dispersés en solution où un contact direct s'établie entre le catalyseur et le substrat.

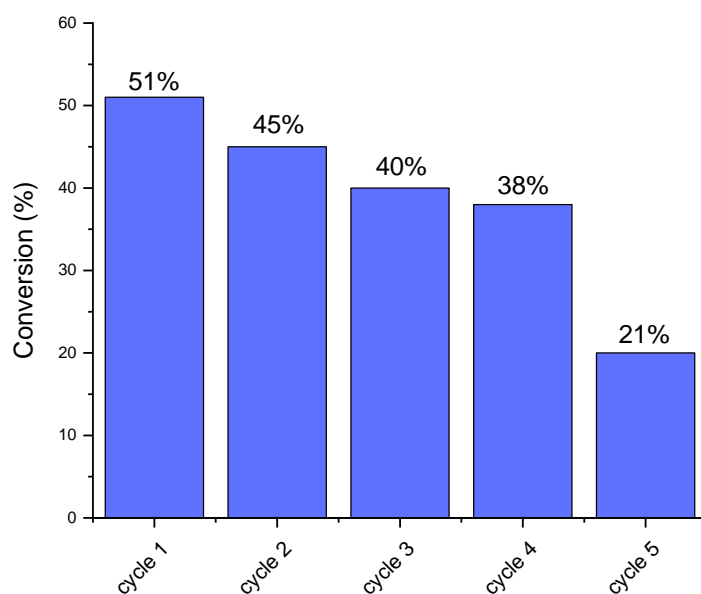


Figure 55. Recyclage du catalyseur QDs-MBA@SBA-OH

Il est à noter que dans le cas des QDs stabilisés par l'oléylamine, la réduction du complexe n'a pas eu lieu à une concentration de 600nM. La réaction a eu lieu à partir d'une concentration de 2,5 μ M et une conversion de 52% a été obtenue. Cela montre donc l'effet du ligand dans cette réaction et confirme les résultats obtenus en catalyse homogène photo-assistée.

V- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé des photocatalyseurs hétérogènes à base des QDs de phosphore d'indium enrobés par une couche de sulfure de zinc. Ces QDs ont été supportés sur des silices mésoporeuses préalablement synthétisées selon le procédé sol-gel. L'hydrophobie de ces silices a été ajustée par l'utilisation deux différents précurseurs de silices. Une attention particulière a été accordée à l'interaction des QDs avec chaque support.

Par la suite, les silices mésoporeuses ont été fonctionnalisées par co-condensation par différents groupements fonctionnels dans le but de favoriser leur interaction avec les QDs. En effet, cette fonctionnalisation a influencé les propriétés texturales et morphologiques de ces matériaux. Ensuite, une étude de l'immobilisation des QDs sur ces matériaux a été réalisée et suivie par spectroscopie UV-visible et de photoluminescence. La SBA-diamine et la SBA-COOH sont les meilleurs supports atteignant des pourcentages d'immobilisation des QDs₅₈₄ de 77% et 63%, respectivement.

Les QDs stabilisés par l'oléylamine et supportés sur la SBA-OH ont été utilisés dans la réaction de réduction du complexe ferrique, un rendement de 52% a été obtenu en utilisant une concentration de 2,5 μM . L'augmentation de la concentration des QDs a permis une augmentation de la conversion à 90% en utilisant 10 μM . Ce catalyseur a été recyclé 5 fois avec une légère diminution de son activité catalytique aussi bien à faible concentration qu'à une concentration plus élevée.

A la fin, une étude de l'effet du ligand a été réalisée en utilisant les QDs stabilisés par l'acide mercaptobenzoïque supportés sur la SBA-OH. Une conversion de 51% a été obtenue en utilisant ce catalyseur à une concentration de 600nM. Dans le cas des QDs stabilisés par l'oléylamine, la réaction n'a eu lieu qu'à une concentration de 2,5 μM . Ce qui confirme le rôle du ligand discuté dans le chapitre précédent en catalyse homogène photo-assistée.

Références bibliographiques

- [1] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10834
- [2] Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J., and Fröba, M. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45**, 3216-3251.
- [3] Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., & Stucky, G. *D. Science*, 1998, **279**, 548-552.
- [4] Y. Goto and S. Inagaki, *Chemical Communications*, 2002, **20**, 2410-2411.
- [5] Moon, H., Han, S., & Scott, S. L. *Chemical science*, 2020, **11**, 3702-3712.
- [6] Bérubé, F., and Kaliaguine, S. *Microporous and mesoporous materials*, 2008, **115**, 469-479.
- [7] Fiorilli, S., Onida, B., Bonelli, B., & Garrone, E. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 16725-16729.
- [8] Gutiérrez-Carcedo, P., Navalón, S., Simó, R., Setoain, X., Aparicio-Gómez, C., Abasolo, I., and Herance, J. R. *Nanomaterials*, 2020, **10**, 744.
- [9] Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C. H., and Ryoo, R. *Chemistry of materials*, 2000, **12**, 1961-1968.
- [10] Morell, J., Wolter, G., & Fröba, M. *Chemistry of materials*, 2005, **17**, 804-808.
- [11] Wang, Y., Zibrowius, B., Yang, C. M., Spliethoff, B., & Schüth, F. (2004). *Chemical communications*, 2004, **1**, 46-47.
- [12] Wan, Y., and Zhao, D. *Chemical reviews*, 2007, **107**, 2821-2860.
- [13] Y. Yang and A. Sayari, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 2980–2984.
- [14] Sanchez, J., Rankin, S. E., & McCormick, A. V. *Industrial & engineering chemistry research*, 1996, **35**, 117-129.
- [15] Flodström, K., Teixeira, C. V., Amenitsch, H., Alfredsson, V., & Lindén, M. *Langmuir*, 2004, **20**, 4885-4891.
- [16] Zhang, F., Yan, Y., Yang, H., Meng, Y., Yu, C., Tu, B., & Zhao, D. (2005). *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 8723-8732.
- [17] Kokunešoski, M., Gulicovski, J., Matović, B., Logar, M., Milonjić, S. K., & Babić, B. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, **124**, 1248-1252.
- [18] Kumaran, G. M., Garg, S., Soni, K., Kumar, M., Sharma, L. D., Rama Rao, K. S., & Dhar, G. M. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, **46**, 4747-4754.
- [19] Qi, M. Y., Li, Y. H., Anpo, M., Tang, Z. R., and Xu, Y. J. *ACS Catalysis*, 2020, **10**, 14327-14335.
- [20] Soltani, S., Khanian, N., Rashid, U., and Chong, T. S. Y. *RSC advances*, 2020, **10**, 16431-16456.

[21] Blilid, S., Kędzińska, M., Miłowska, K., Wrońska, N., El Achaby, M., Katir, N and El Kadib, A. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, **8**, 18354-18365.

Chapitre 4 : QDs d'InP/ZnS supportés sur l'oxyde de graphène modifié

Table des matières

I – Introduction.....	152
II- Synthèse et caractérisation de l'oxyde de graphène (GO) et de sa version phosphorylée	152
II.1- Préparation de l'oxyde de graphène	152
II.2- Phosphorylation de l'oxyde de graphène.....	153
II.3- Caractérisations structurales et morphologiques de l'oxyde de graphène et de ses versions phosphorylées.....	154
II.3.1- Spectroscopie Infrarouge	154
II.3.2- Spectroscopie Raman.....	154
II.3.3- Spectroscopie RMN ³¹ P à l'état solide.....	155
II.3.4- Analyse thermogravimétrique des oxydes de graphène phosphorylés (PGO).....	157
II.3.5- Diffraction des Rayons-X	158
II.3.6- Microscopie électronique en transmission du GO	159
III- Immobilisation des QDs sur le GO et PGO	160
III.1- Immobilisation des QDs sur le GO : QDs ₅₀₈ verts versus QDs ₅₈₄ rouges	161
III.2- Immobilisation des QDs sur PGO	163
III.2.1- propriétés optiques.....	163
III.2.2- Microscopie électronique en transmission.....	165
IV- Silylation de l'oxyde de graphène	166
IV.1- Réactivité avec le chlorure de triméthysilane	167
IV.2- Réactivité avec le triméthysilyltriflate	172
IV.3- Réactivité avec le triméthysilylimidazole	173
IV.4- Réactivité avec l'hexaméthylidisilazane et le N,O-bis (triméthysilyl)trifluoroacétamide	178
IV.5- Stabilité thermique des oxydes de graphène silylés.....	187
IV.6- Dispersion des oxydes de graphène silylés	187
V- Immobilisation des QDs ₅₀₈ verts sur les oxydes de graphène silylés.....	188
VI- Tests de photocatalyse hétérogène avec les QDs supportés par de l'oxyde de graphène et ses versions fonctionnalisées.....	191
VI- Conclusion	193

Références bibliographiques 194

I – Introduction

Les systèmes graphène / quantum dots (QDs) sont récemment apparus comme une nouvelle classe de matériaux fonctionnels en raison du transfert d'électrons efficace entre le graphène et les QDs, ce qui présente un intérêt potentiel en photocatalyse. Dans cette perspective, ce chapitre est consacré à la préparation de l'oxyde de graphène (GO), sa fonctionnalisation et son imprégnation par les QDs en vue de les utiliser en photocatalyse hétérogène.

Dans un premier temps, nous présenterons la préparation de l'oxyde de graphène par oxydation chimique du graphite. Nous discuterons ensuite la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par des dérivés phosphorés pour améliorer la stabilité thermique et favoriser l'interaction avec les QDs qui seront ensuite supportés.

Par la suite, nous décrirons la triméthylsilylation de l'oxyde de graphène. Nous avons étudié la réactivité de cinq produits commerciaux de silylation. Les différents GO modifiés (phosphorylés et silylés) seront ensuite utilisés dans la même réaction catalytique étudiée précédemment pour étudier l'effet du support.

Une attention particulière sera accordée aux propriétés optiques des QDs sur les différents matériaux de graphène, et en particulier les potentiels effets de quenching de photoluminescence des QDs supportés sur le GO et les GO modifiés.

II- Synthèse et caractérisation de l'oxyde de graphène (GO) et de sa version phosphorylée

II.1- Préparation de l'oxyde de graphène

La préparation de l'oxyde de graphène a été effectuée par oxydation chimique du graphite selon la méthode de Hummers résumée dans la figure 1.^{1,2} Typiquement, 5g de poudre de graphite et 2,5g de nitrate de sodium ont été mélangés dans un ballon et 150 ml d'acide sulfurique concentré ont été ajoutés sous agitation dans un bain de glace à 0°C. Ensuite, 15 g du permanganate de potassium ont été lentement ajoutés. Après 2h d'agitation à 0°C, la température a été augmentée à 35°C en utilisant un bain d'huile et 100 ml d'eau ont été lentement ajoutés dans le milieu réactionnel, donnant lieu à une réaction exothermique avec une montée de température jusqu'à 95°C. La solution a été ensuite agitée pendant 30 min à 95 °C, et puis, diluée par une grande quantité d'eau distillée (450 ml), et traitée par une solution de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂, 30 %) (pour réduire le permanganate résiduel en ions de manganèse solubles) jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse. Enfin, le mélange a été

centrifugé pour séparer le graphite n'ayant pas réagi. Puis, la suspension a été lavée par l'acide chlorhydrique HCl puis à l'eau jusqu'à neutralisation du pH.

L'oxyde de graphite obtenu est ensuite exfolié dans l'eau distillée par sonication. Puis, la suspension a été lyophilisée. La poudre récupérée « oxyde de graphène » a été pesée et caractérisée. Une masse de 7g de GO est récupérée à partir de 5g du graphite.

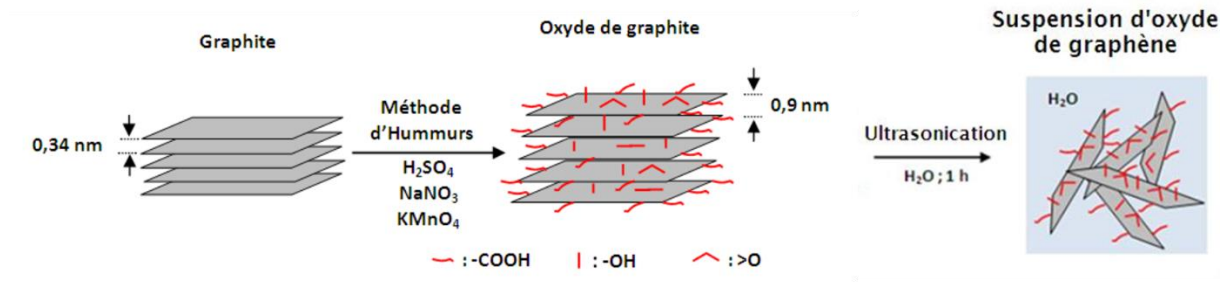


Figure 1. Préparation du GO par oxydation chimique du graphite

II.2- Phosphorylation de l'oxyde de graphène

La fonctionnalisation du GO a été effectuée en utilisant trois précurseurs de phosphore, à savoir le trichlorure de phosphoryle (POCl_3), l'acide phosphorique (H_3PO_4) et l'anhydride phosphorique (P_2O_5) donnant lieu à PGO_1 , PGO_2 et PGO_3 respectivement.

La phosphorylation du GO par le trichlorure de phosphoryle a été reportée par notre groupe.³ La synthèse se fait dans le THF comme solvant, en présence d'un excès de carbonate de potassium à température ambiante sous agitation pendant 4 jours. Par contre, la phosphorylation du GO avec l'acide phosphorique a été réalisée dans l'éthanol comme solvant sans ajout de la base. La réaction s'effectue à température ambiante pendant 4 jours. De manière identique, la phosphorylation du GO avec l'anhydride phosphorique a été effectuée dans l'éthanol pendant 4 jours à température ambiante. Dans tous les cas, le produit obtenu a été filtré et séché à l'étuve pour éliminer les traces de solvant.

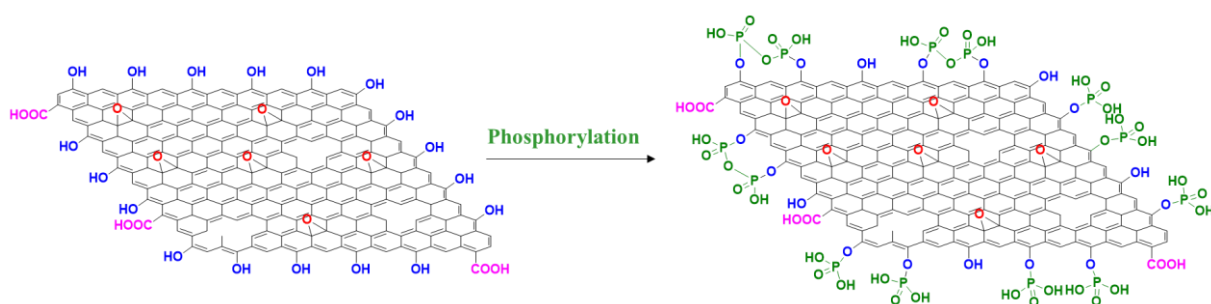


Schéma 1. Phosphorylation du GO

II.3- Caractérisations structurales et morphologiques de l'oxyde de graphène et de ses versions phosphorylées

II.3.1- Spectroscopie Infrarouge

La fonctionnalisation a été suivie dans un premier temps par spectroscopie infrarouge. Sur le spectre IR du GO présenté dans la figure 2, une large bande apparaît dans la région de 3000-3600 cm^{-1} attribuée aux élongations des liaisons OH. Les bandes à 1732 et 1584 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux élongations des liaisons C=O et des liaisons C=C tandis que les bandes à 1216, 1039 et 958 cm^{-1} correspondent respectivement à l'élongation des liaisons C-OH, à l'élongation des liaisons C-O et à la déformation de l'époxyde (C-O-C).⁴ Sur le spectre infrarouge de PGO₁, de nouvelles bandes apparaissent à 2958, 1153 et à 992 cm^{-1} correspondant respectivement aux élongations des liaisons P-OH, des liaisons P=O et des liaisons P-O.⁵

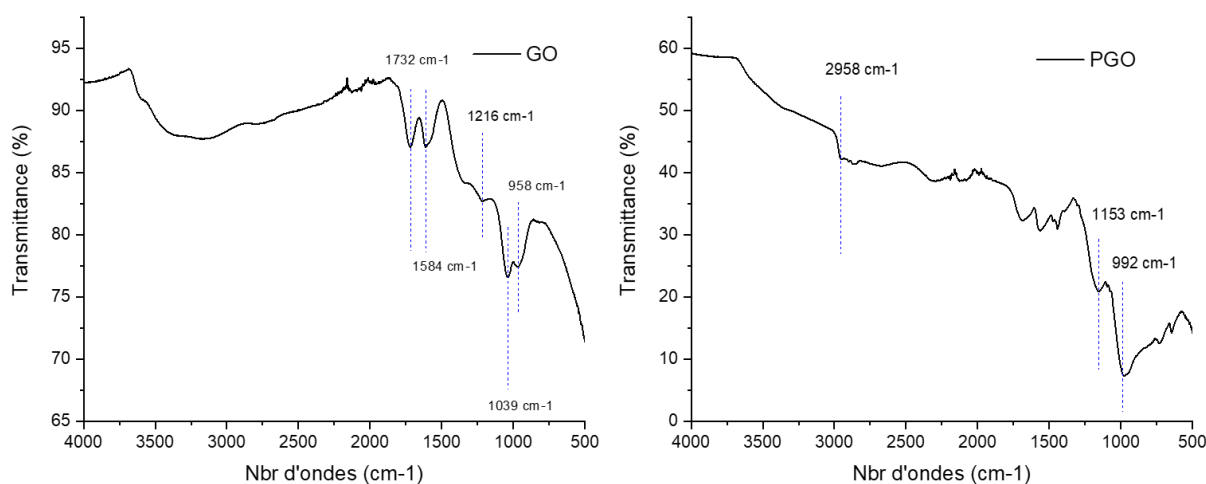


Figure 2. Spectre infrarouge du GO et PGO₁

II.3.2- Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive, rapide et idéale pour caractériser le graphène. En effet, dans le cas du graphène, cette technique renseigne sur le nombre de couches de graphène, la présence de défauts structuraux ou bien la présence de groupements fonctionnels introduits lors de la modification chimique du graphène.⁶ Le spectre Raman de GO se caractérise par trois bandes principales : la bande G, la bande D et la bande 2D (également appelée bande G'). La bande G apparaît vers 1580 cm^{-1} représente la vibration des carbones du graphène hybridés sp^2 . La bande D apparaît à environ 1350 cm^{-1} est attribuée au désordre structural du matériau. Le rapport d'intensité I_D/I_G est utilisé pour caractériser le degré de

désordre du matériau. La bande 2D apparaît autour de 2700 cm^{-1} est liée au nombre de couches de graphène.

Sur le spectre Raman de GO, nous identifions deux bandes à 1349 et 1580 cm^{-1} correspondant respectivement aux bandes D et G (figure 3). Le rapport I_D/I_G est de $0,92$. Dans le cas de PGO_1 , les mêmes bandes sont observées à 1332 et 1573 cm^{-1} correspondant aux bandes D et G respectivement. Le rapport I_D/I_G dans ce cas est de $1,25$. Cette augmentation du rapport est dû à la création des défauts dans la structure des feuillets de GO.⁷

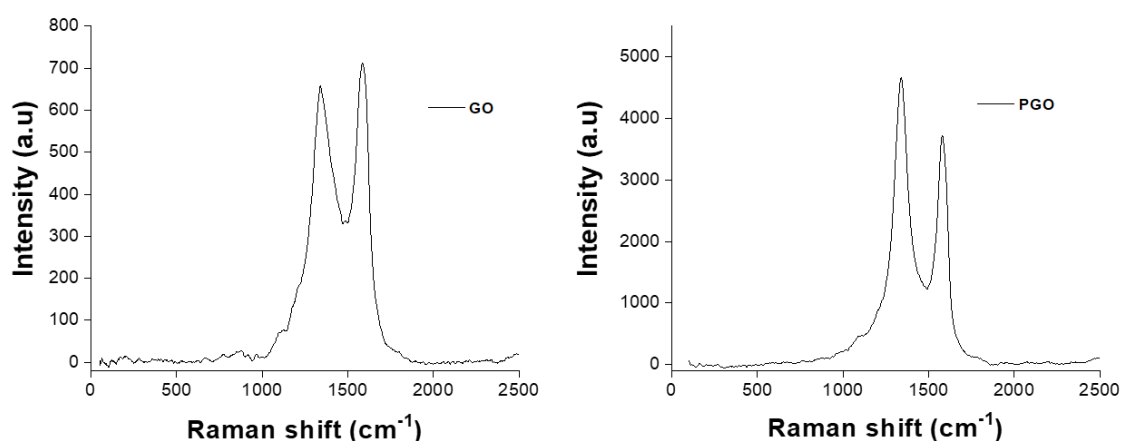


Figure 3. Spectres Raman de GO (à gauche) et PGO_1 (à droite)

II.3.3- Spectroscopie RMN ^{31}P à l'état solide

La fonctionnalisation du GO par les différents agents de phosphorylation a été suivie par RMN du phosphore à l'état solide.

Sur le spectre RMN ^{31}P MAS de PGO_1 , un seul pic a été observé à $-2,7$ ppm. Ce signal unique révèle la présence d'espèces orthophosphate de type P(O)(OX)_3 avec X étant un hydrogène ou un carbone.⁸ Ce type de liaisons indique que le phosphore est lié à la surface du GO avec une ou deux liaisons P-O-C. Il est important de noter que ce signal diffère de celui du POCl_3 qui est généralement observé à un déplacement chimique de $2,6$ ppm.⁹

Dans le cas de PGO_2 , trois signaux peuvent être distingués sur le spectre représenté dans la figure. Ces signaux apparaissent à $-1,1$, $-16,5$ et -23 ppm indiquant la présence de différentes espèces de surface de phosphate.¹⁰ Le signal le plus intense identifié à $-1,1$ ppm correspond à l'espèce orthophosphate de type P(O)(OX)_3 comme dans le cas de PGO_1 . Les deux autres signaux qui apparaissent à $-16,5$ et -23 ppm sont attribués respectivement au pyrophosphate

$P(O)(OX)_2(OP)$ et au polyphosphate $P(O)(OX)(OP)_2$ indiquant la présence des unités phosphate liées entre elles par une ou deux liaisons P-O-P.

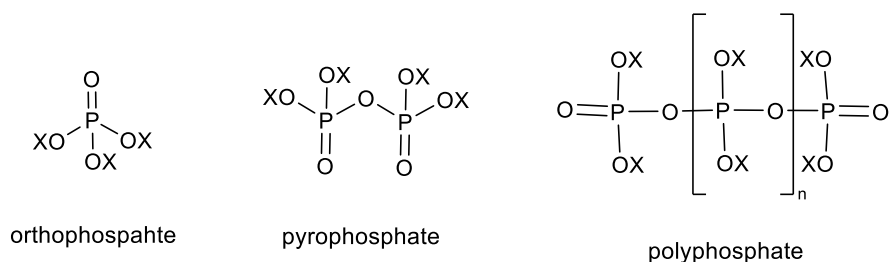


Schéma 2. Structures chimiques des différentes espèces phosphatées

Le spectre de PGO_3 est représenté dans la figure à droite. Un seul pic est identifié à -1,3 ppm. Ce signal est attribué à des orthophosphates correspondant à l'espèce phosphatée isolée attendue lié à la surface de GO par une, deux ou trois liaisons P-O-C.⁸

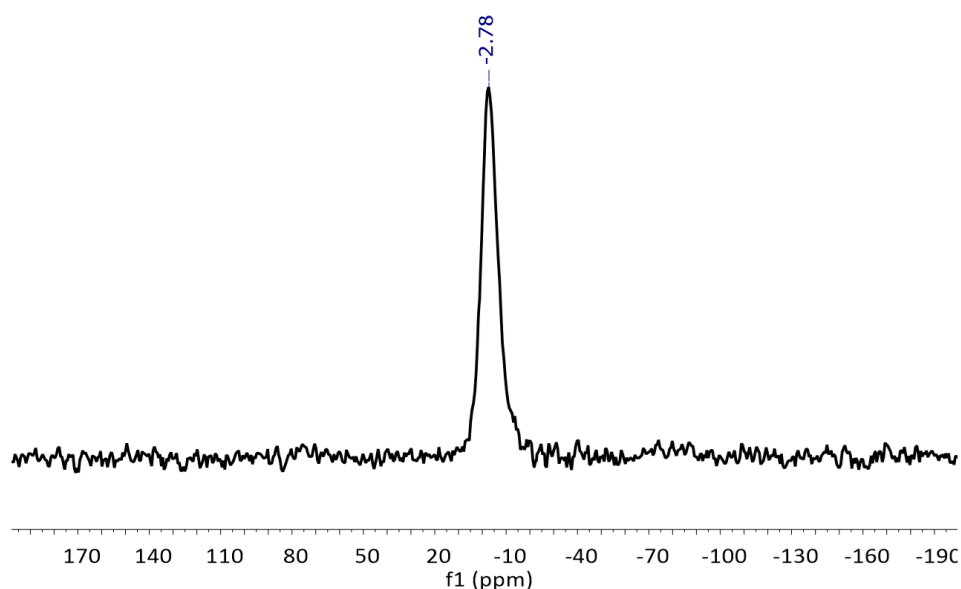


Figure 4. Spectre RMN ^{31}P MAS de PGO_1

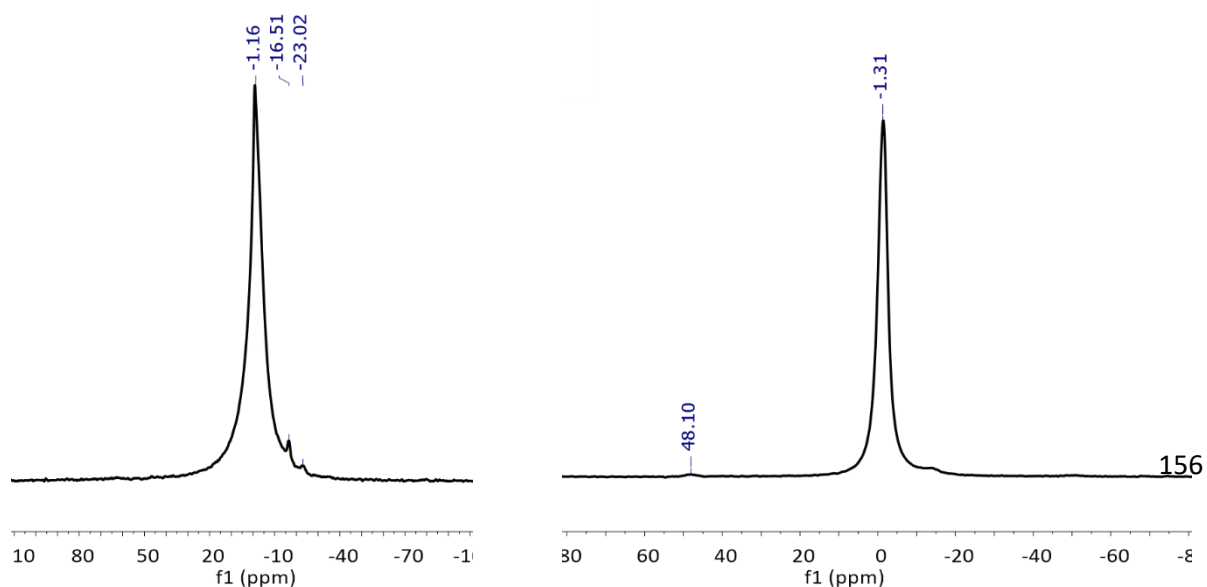


Figure 5. Spectre RMN ^{31}P MAS de PGO_2 et PGO_3

II.3.4- Analyse thermogravimétrique des oxydes de graphène phosphorylés (PGO)

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour évaluer la stabilité thermique des PGO synthétisés. L'oxyde de graphène est caractérisé par une faible stabilité thermique à cause notamment du caractère labile des groupements oxygénés.

En effet, le GO est un matériau dont la dégradation thermique se caractérise par trois pertes de masse. La première perte de masse se produit à une température inférieure à 100°C et correspond à la désorption des molécules d'eau superficielles et intercalées dans sa structure. La deuxième perte, généralement de 25%, se produit autour de 200°C et correspond à la décomposition des groupements oxygénés présents en surface. Quant à la perte de masse finale, elle se produit en général autour de 500°C et est attribuée à l'oxydation du carbone en CO_2 .¹¹

Après phosphorylation du GO comme montré sur la figure 6, une augmentation significative de la température de demi-décomposition des trois matériaux PGO_1 , PGO_2 et PGO_3 est observée puisque celle-ci passe de 400°C dans le cas de GO à 500°C dans le cas de PGO_2 , à 600°C dans le cas de PGO_3 et à 800°C dans le cas de PGO_1 . Concrètement pour ces trois matériaux, une amélioration de la stabilité thermique a été obtenue suite à la phosphorylation de GO. De ce fait, nous avons choisi le PGO_1 pour immobiliser les QDs.

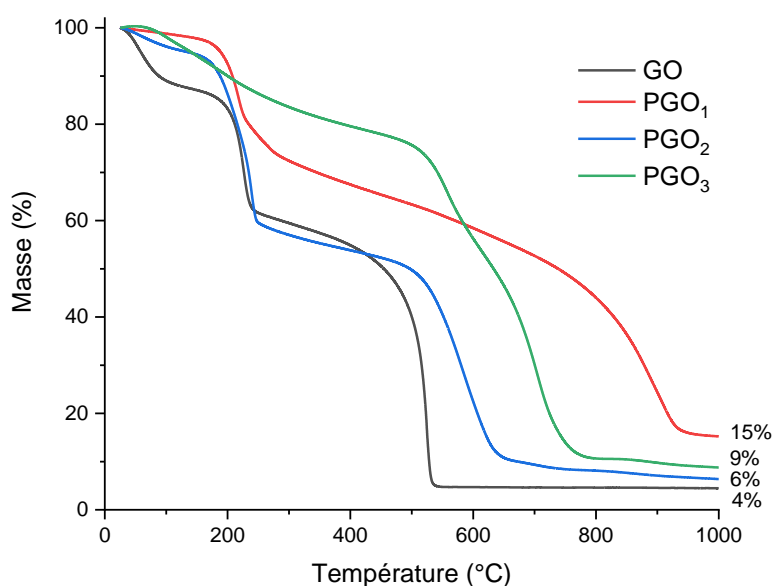


Figure 6. Courbes ATG des différents PGO synthétisés

II.3.5- Diffraction des Rayons-X

Les diffractogrammes du GO et des PGO sont représentés sur la figure 7. Dans le cas du GO, un pic apparaît à une valeur de $2\theta = 14^\circ$. Cette valeur correspond à une distance de 0,37 nm entre les feuillets du GO. Cette distance est calculée en utilisant la loi de Bragg. La distance inter-feuillets du graphite est de 0,34 nm. La distance entre les feuillets augmente donc avec l'oxydation du graphite à cause des fonctions chimiques introduites. Cette distance dépend du degré d'oxydation et du nombre de fonctions présentes entre les feuillets.¹² Dans le cas de PGO₁, PGO₂ et PGO₃, des larges pics ont été identifiés à des valeurs de 2θ plus élevées respectivement à 25,4, 23,4 et 25,8 correspondant à une distance de 0,2nm, 0,22nm et 0,2 nm. Cette diminution de la distance est probablement due à l'agrégation des feuillets pendant la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène et pourrait s'expliquer par les fortes interactions entre les groupements phosphatés greffés en surface de ces matériaux. En dépit de cette agrégation, les PGO se dispersent facilement en solution grâce à la pénétration rapide de l'eau, qui est facilitée par l'hydrophilie des groupements phosphates.

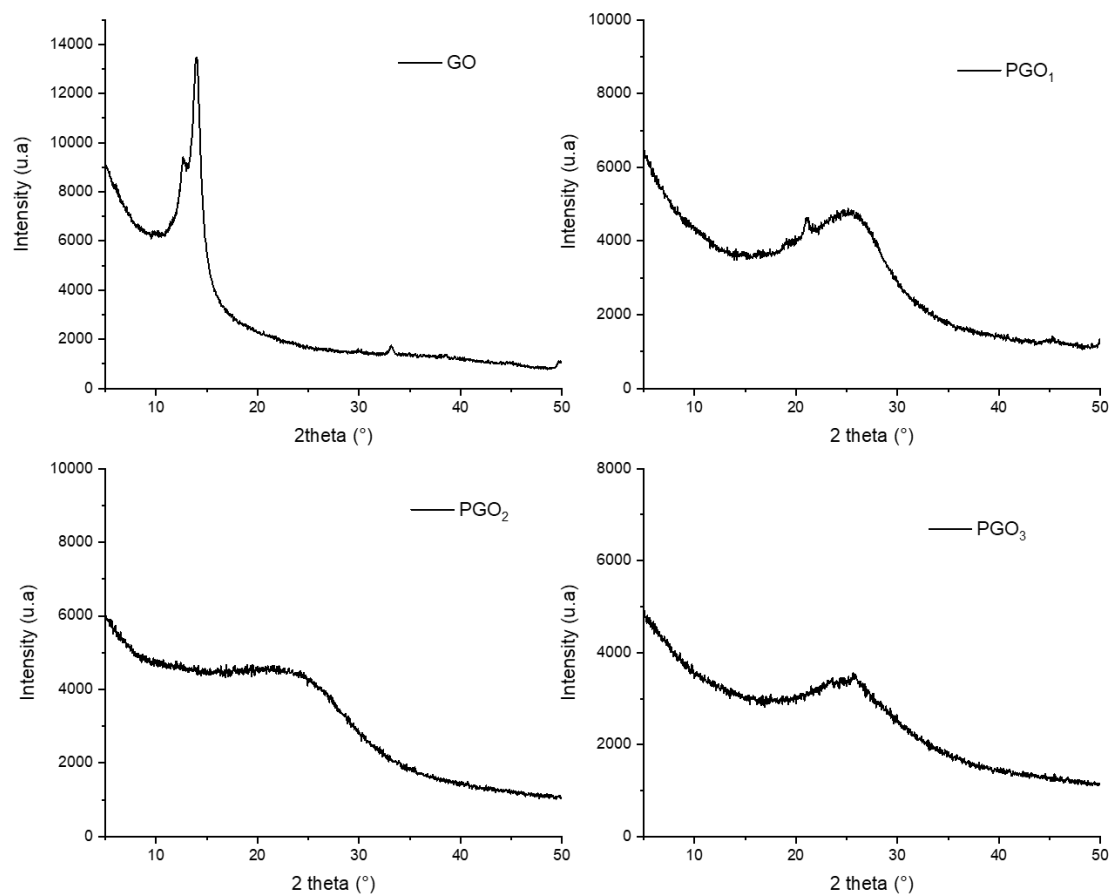


Figure 7. Diffractogrammes du GO, PGO₁, PGO₂ et PGO₃

II.3.6- Microscopie électronique en transmission du GO

La microscopie électronique en transmission à basse résolution a été utilisée pour analyser la morphologie du GO. Comme nous pouvons le constater sur la figure 8, le matériau ainsi préparé se présente sous forme des feuillets repliés sur eux-mêmes.

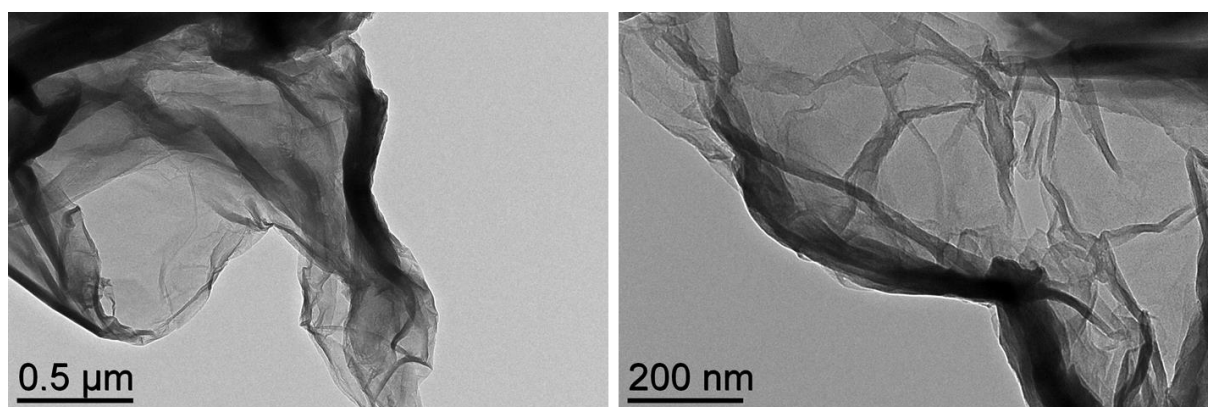


Figure 8. Images TEM du GO

III- Immobilisation des QDs sur le GO et PGO

Pour utiliser les QDs comme photocatalyseurs hétérogènes, des essais pour les supporter sur l'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène phosphorylé (PGO) ont été réalisés. L'influence de la taille des QDs sur l'immobilisation sur le GO et le PGO a été étudiée en utilisant deux tailles des QDs : des QDs₅₀₈ verts et des QDs₅₈₄ rouges.

Le protocole d'imprégnation est le même que celui suivi pour l'immobilisation des QDs sur les silices mésoporeuses décrite dans le chapitre précédent. Nous avons fixé un pourcentage massique de 5% en QDs qui sont dissous dans 20 ml de solvant (18 ml de toluène et 2 ml de DMF qui est utilisé pour faciliter la dispersion de GO et PGO).

Dans un premier temps, 5 mg des QDs (InP/ZnS) ont été dispersés dans un mélange de solvant toluène-DMF (18 : 2) sous agitation en boîte à gants et une première mesure d'Absorption (Abs) et de photoluminescence (PL) a été effectuée en utilisant une cuvette étanche. Ensuite, une masse de 95 mg de GO ou PGO a été ajoutée dans le pilulier et des mesures optiques d'Abs et de PL ont été à nouveau réalisées en fonction du temps d'agitation (15 min, 30 min, 1 h et 2 h).

Une centrifugation (5000 tr/min pendant une minute) a été effectuée avant chaque analyse optique d'Abs et de PL afin de sédimenter la phase solide contenant le support de graphène utilisé (GO et le PGO) et les QDs supportés.

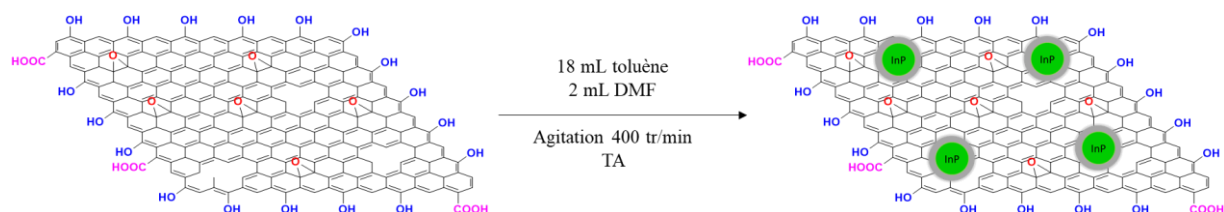


Schéma 2. Immobilisation des QDs sur le GO

L'efficacité de l'adsorption des QDs est suivie par la mesure au cours du temps des propriétés optiques du surnageant (la concentration des QDs stables en solution diminue au fur et à mesure de l'adsorption). Cela se traduit donc par une diminution de l'intensité du pic excitonique d'absorption à 584 nm pour les QDs₅₈₄ rouges et à 508 nm pour les QDs₅₀₈ verts. De la même façon, la diminution de l'intensité du pic d'émission (à 620 nm pour les gros QDs et à 555 nm pour les petits) est également observée. Le pourcentage des QDs supportés est calculé à partir des spectres d'absorption.

III.1- Immobilisation des QDs sur le GO : QDs₅₀₈ verts versus QDs₅₈₄ rouges

Dans un premier temps, nous avons commencé par l'immobilisation des QDs verts. La cinétique a été suivie par spectroscopie UV-visible et de photoluminescence. Il y a eu une diminution de l'intensité d'absorption des QDs à 508 nm après 30 min d'agitation. Après 2h d'agitation, le pic d'absorption des QDs (grandissement à droite de la figure 9) a disparu. Cela signifie qu'il y a eu une adsorption rapide et massive des QDs sur GO. Sur le spectre de photoluminescence, l'adsorption des QDs verts sur GO s'est également traduite par la diminution de l'intensité d'émission des QDs à 555 nm (figure 10).

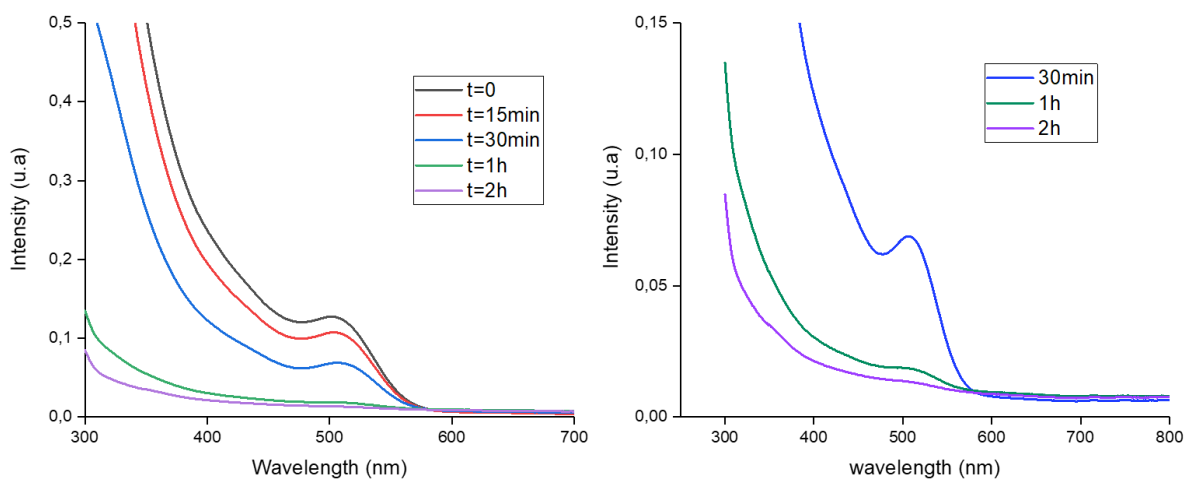


Figure 9. Suivi de la concentration des QDs par spectroscopie UV-vis

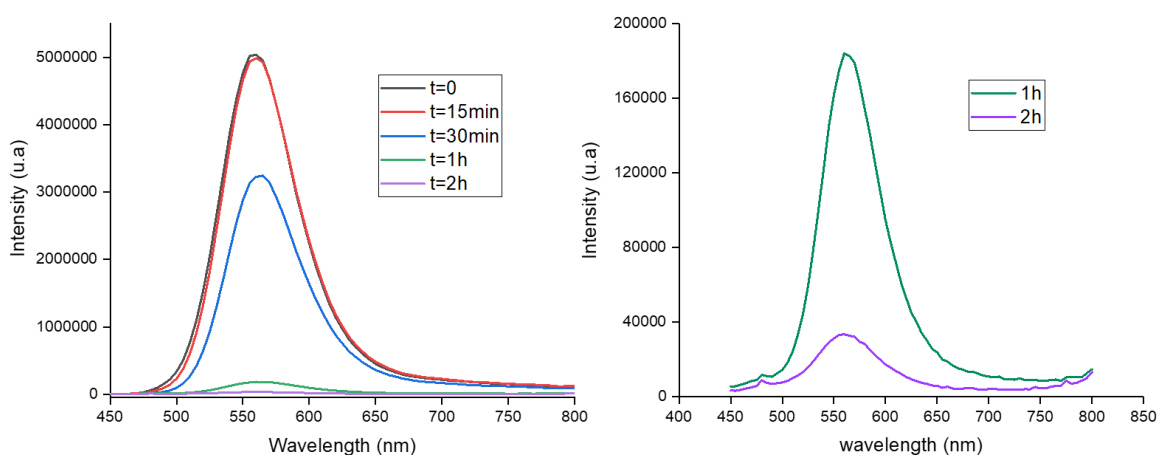


Figure 10. Suivi de l'immobilisation des QDs₅₀₈ verts sur le GO par PL

Par la suite, nous avons immobilisé les QDs rouges sur le GO. Les résultats sont montrés dans la figure 11. Le pic d'absorption des QDs à 584 nm diminue significativement en intensité

après 30 min d'agitation et n'évolue plus après, montrant que la durée optimale pour ce test est de 30 minutes. Les résultats de PL sont en accord avec ceux d'absorption avec une diminution significative de l'intensité d'émission des QDs après 30 minutes.

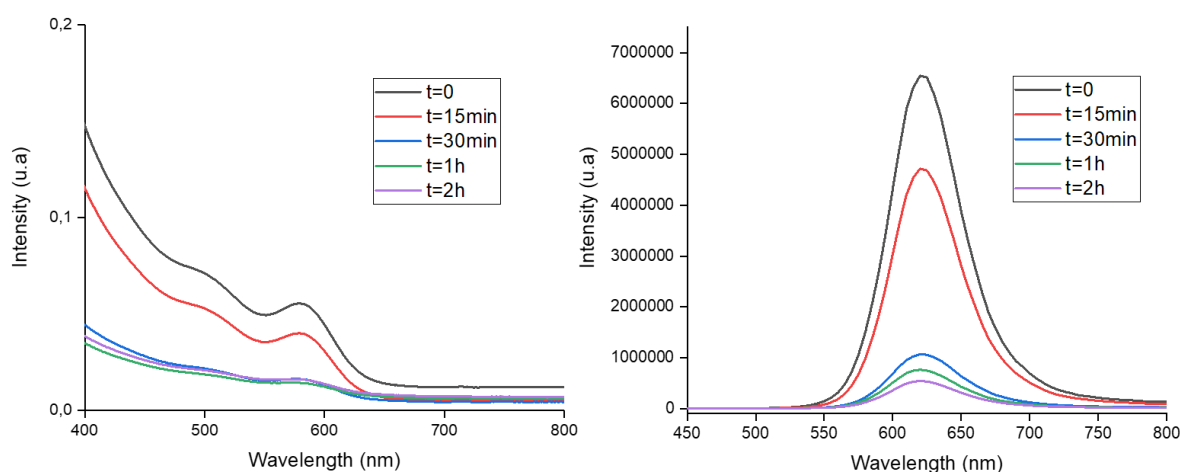


Figure 11. Suivi de l'immobilisation des QDs₅₈₄ rouges par spectroscopie UV-vis (à gauche) et de PL (à droite)

Le pourcentage de QDs supportés a été calculé pour les deux tailles (QDs₅₀₈ verts et les QDs₅₈₄ rouges) à partir des spectres d'absorption. Les résultats sont présentés dans le tableau 1. Dans le cas des QDs verts, 90% de la quantité de départ ont été supportés sur le GO. Dans le cas des QDs rouges, 70% ont été supportés sur le GO. Il y a donc un effet de taille sur l'interaction des QDs avec le GO, et les particules de plus petite taille ont une meilleure affinité pour le GO. Cette immobilisation réussie des QDs sur GO pourrait s'expliquer par différents modes d'interaction comme : des interactions hydrophobes faibles entre les chaînes carbonées de l'oléylamine et les cycles benzéniques de GO. Des interactions de coordination entre les groupements oxygénés de GO et les QDs peuvent également avoir lieu.

Tableau 1. Calcul du pourcentage des QDs supportés sur le GO

		QDs ₅₀₈ verts @ GO	QDs ₅₈₄ rouges @ GO
Intensité du pic excitonique en Abs	t=0 (QDs libres)	0,125	0,055
	t=24h	0,013	0,016
Intensité du max d'émission	t=0 (QDs libres)	5020512	6547704
	t=24h	33311	538391
Pourcentage adsorbé sur le GO calculé à partir des spectres d'absorption		90 %	70 %

III.2- Immobilisation des QDs sur PGO

Nous avons d'abord tenté d'immobiliser les QDs verts sur le PGO₁ en suivant le même protocole (schéma 3).

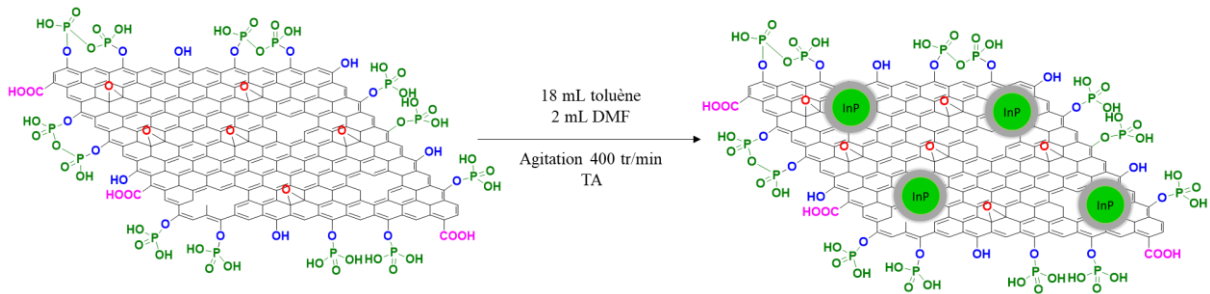


Schéma 3. Immobilisation des QDs₅₀₈ verts sur le PGO₁

III.2.1- propriétés optiques

Les résultats sont montrés dans la figure 12. Sur le spectre UV-visible, nous remarquons une diminution de l'intensité du pic excitonique de l'absorption des QDs à 508 nm, signifiant que la quantité des QDs a diminué dans le surnageant et qu'ils ont donc été supportés sur le PGO. Après 30 minutes d'agitation, le pic excitonique a complètement disparu comme nous pouvons le constater sur la figure 12.

Sur le spectre de photoluminescence présenté dans la figure 13, nous remarquons que l'intensité d'émission des QDs à 555 nm a chuté après 15 minutes d'agitation, signifiant qu'une quantité importante des QDs a été supportée sur le PGO₁. Après 30 minutes, le spectre de photoluminescence s'est élargie, suggérant l'apparition probable des défauts de surface.

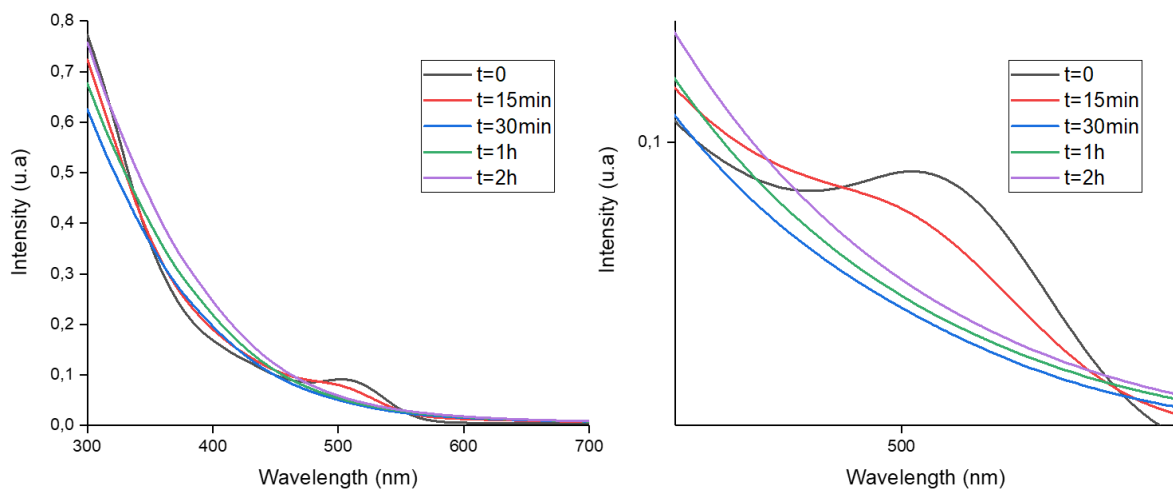


Figure 12. Suivi de la concentration des QDs₅₀₈ supportés sur PGO₁ par spectroscopie UV-vis

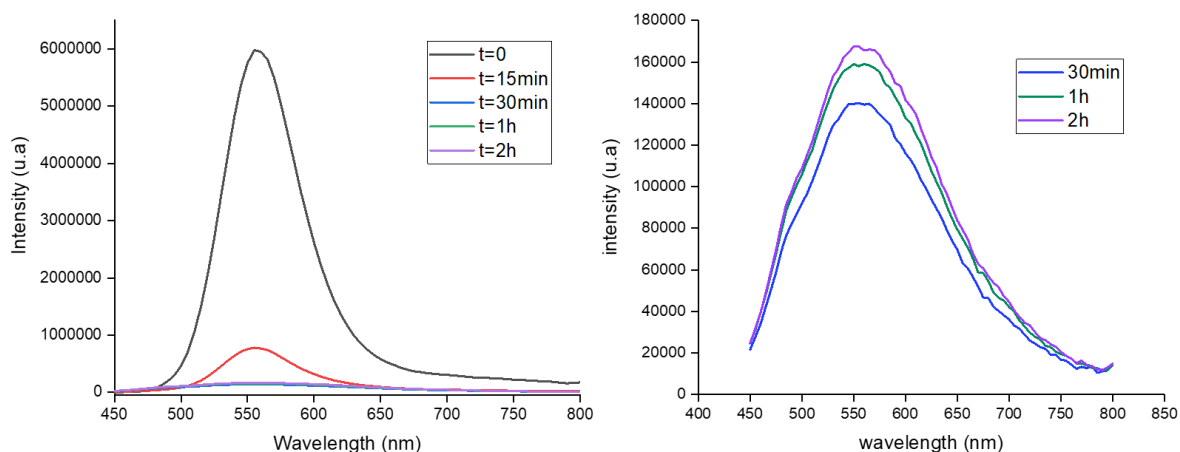


Figure 13. Suivi de l'immobilisation des QDs₅₀₈ verts sur le PGO₁ par PL

Des mesures de photoluminescence (PL) de photoluminescence résolue dans le temps (TR-PL) à l'état solide ont été effectuées. Les résultats sont présentés dans la figure 14 pour le GO et la figure 15 dans le cas du PGO. Dans le cas des QDs₅₀₈ verts supportés sur le GO, l'intensité du pic d'émission est très faible (non significative) et met en évidence un phénomène de quenching. L'étude par spectroscopie de photoluminescence résolue dans le temps présentée dans la figure 14 montre un déclin très rapide. Ce qui suggère au transfert de l'électron des QDs excités vers le GO. Des résultats comparables sont obtenus lorsque ces mêmes QDs₅₀₈ verts sont supportés sur PGO. Ce « quenching » de photoluminescence des QDs supportés sur le graphène a été précédemment rapporté dans la littérature et expliqué par le transfert de charges très rapide qui se produit entre les QDs et le graphène.¹³

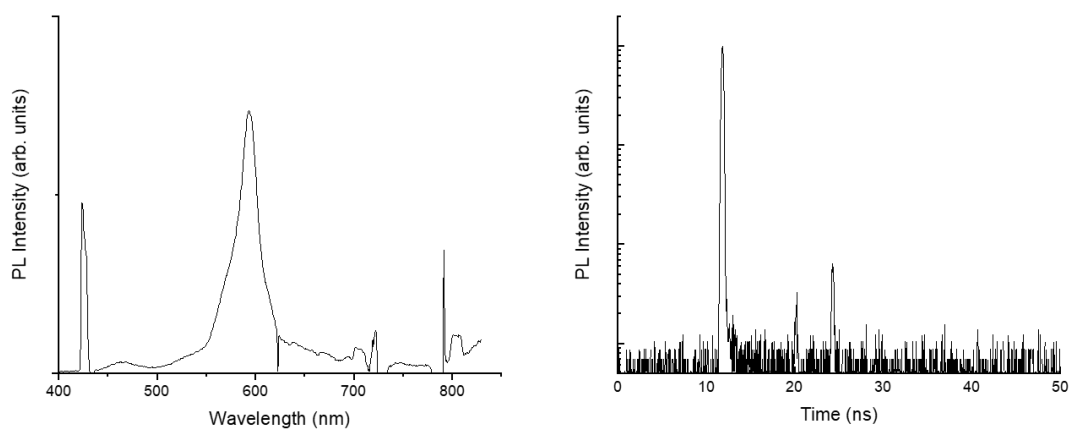


Figure 14. Spectres de PL (à gauche) et de TR-PL (à droite) des QDs₅₀₈ verts sur le GO à l'état solide

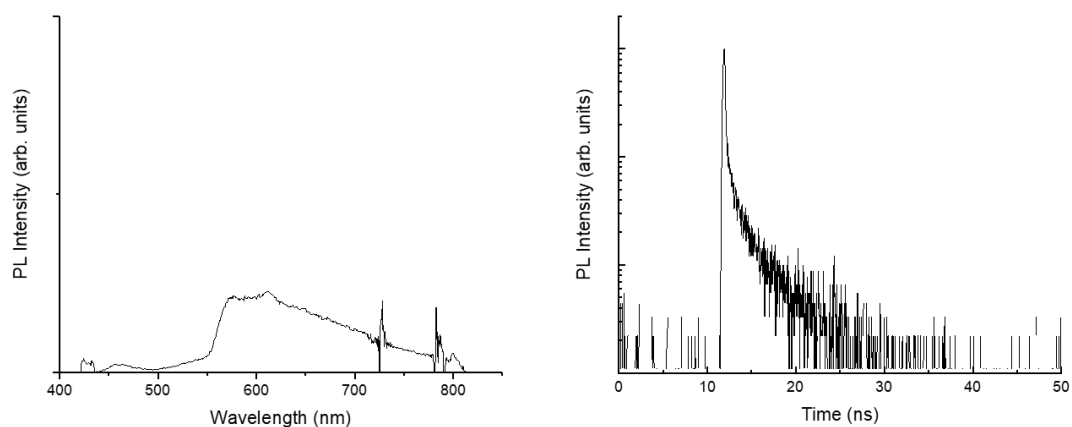


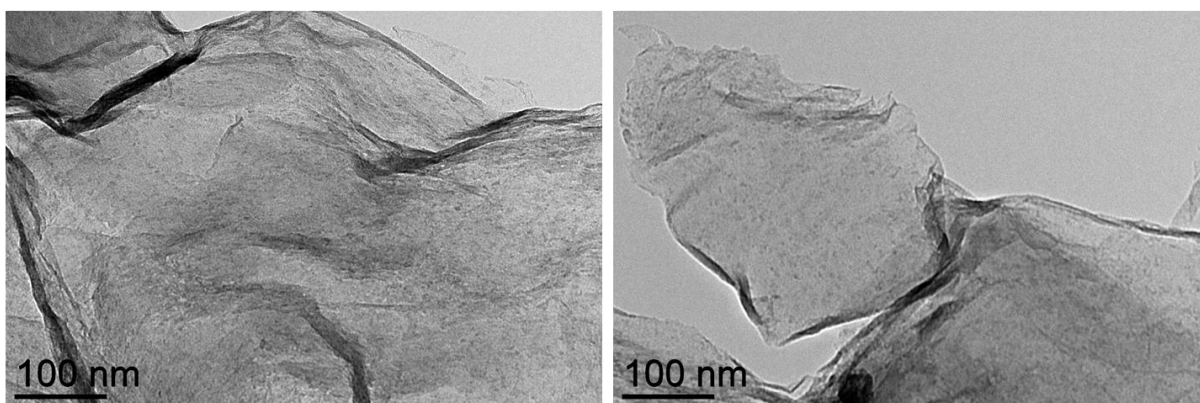
Figure 15. Spectres de PL (à gauche) et de TR-PL (à droite) des QDs₅₀₈ verts sur le PGO à l'état solide

III.2.2- Microscopie électronique en transmission

Les images TEM montrent la présence de petites particules sphériques dans le cas du GO-QDs (figure 16a) et PGO₁-QDs (figure 16b). La taille moyenne des QDs supportés est de 2.5 nm. La taille n'a pas évolué avec l'immobilisation ce qui montre que le GO et le PGO interagissent avec les QDs en empêchant leur agrégation.

Dans le cas du PGO, la morphologie a changé par rapport au GO et ne se représente plus sous forme de feuillets isolés mais plutôt sous forme d'agrégats sous forme de multifeuillets, ce qui est consistant avec les résultats en DRX.

a)



b)

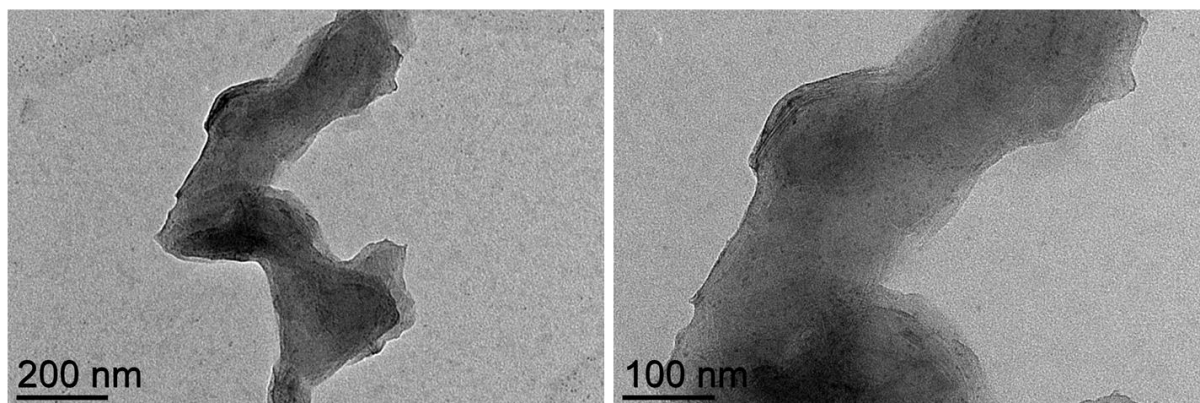


Figure 16. QDs₅₀₈ supportés sur a) le GO et b) le PGO

Les propriétés catalytiques de ces architectures ont été étudiées sur une réaction modèle de réduction de ferricyanure de potassium et les résultats présentés dans la partie VI.

IV- Silylation de l'oxyde de graphène

La silylation des surfaces de silice et d'oxydes métalliques est un moyen couramment utilisé pour les rendre plus hydrophobes.¹⁴ L'hydrophobisation par silylation a été largement étudiée dans divers domaines tel que les colonnes chromatographiques, l'adsorption et la catalyse hétérogène.¹⁵⁻¹⁷ Malgré ses avantages, la silylation du GO n'a été étudiée que très rarement et cette chimie sous-estimée devrait être exploitée pour tirer profit des propriétés de surface du GO.¹⁸

Dans cette étude, nous avons sélectionné cinq produits commerciaux pour la silylation du GO, à savoir le chlorure de triméthylsilane TMSiCl, le triméthylsilyltrifluorométhanesulfonate (TMSiOTf), le 1-(triméthylsilyl)imidazole (TMSiM), l'hexaméthylidisilazane (HMDS) et le N,O-bis-(triméthylsilyl) trifluoroacétamide (BSTFA) pour triméthylsilyler la surface du GO (schéma 4).

Une suspension homogène de GO exfolié a été préparée dans un mélange diméthylformamide (DMF) - toluène (1/9 : v/v) à une concentration de 1,6 mg.mL⁻¹ par sonication pendant 30 min. L'agent de silylation a été ajouté à la suspension de GO et le mélange a été maintenu sous agitation pendant 24 h à température ambiante, puis chauffé à 80°C pendant 48 h supplémentaires.

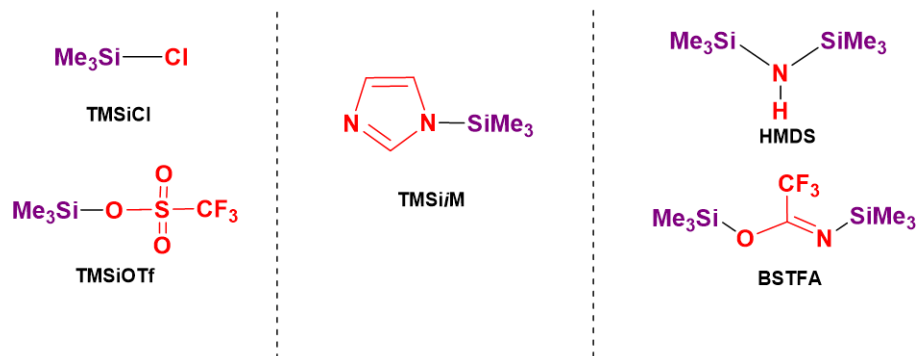


Schéma 4. Structures chimiques des réactifs commerciaux utilisés pour la silylation du GO

IV.1- Réactivité avec le chlorure de triméthylsilane

Nous avons commencé cette étude par le TMSiCl, qui est communément utilisé pour la silylation des surfaces solides de type silicates et oxydes métalliques. Dans notre cas de façon surprenante, la quantité du solide récupérée lors de la réaction de GO avec TMSiCl est presque cinq fois celle du GO de départ.

Le spectre infrarouge du solide isolé présente un aspect complètement différent de celui de GO, suggérant la formation d'un autre composé, vraisemblablement organique. L'analyse du spectre et l'identification de nouvelles bandes à 2935 cm^{-1} , 2839 cm^{-1} , 2454 cm^{-1} , 1471 cm^{-1} , 1021 cm^{-1} et 885 cm^{-1} suggèrent l'obtention de chlorure de diméthylammonium (figure 17).

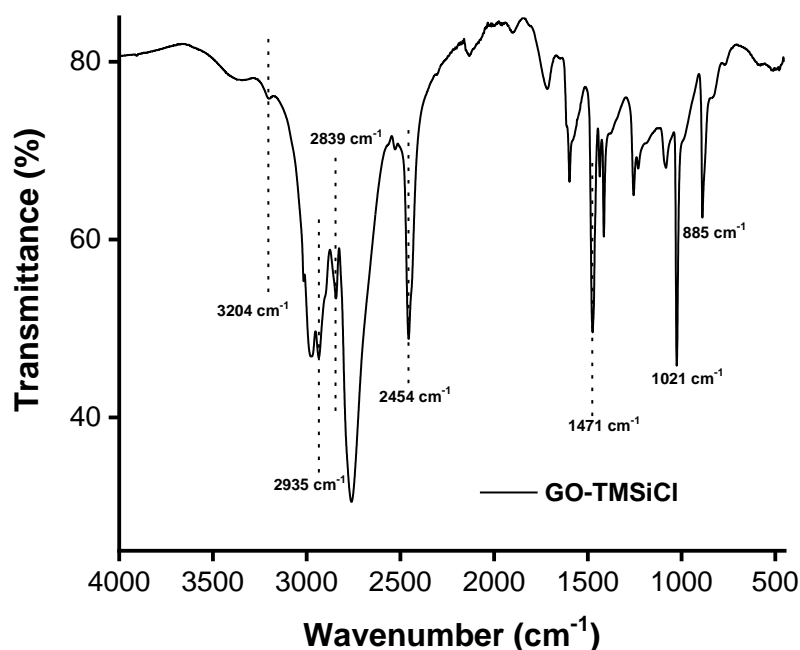


Figure 17. Spectre IR de GO-TMSiCl

La formation de l'ammonium a été confirmée par RMN du carbone. Le spectre RMN ^{13}C à l'état solide de GO-TMSiCl présente un signal intense à 34,4 ppm caractéristique du CH_3 du chlorure de diméthylammonium (figure 18). D'autres signaux de faible intensité que nous pouvons distinguer autour de 57,5 ppm, 63,4 ppm et 124,2 ppm sont caractéristiques des groupements fonctionnels époxyde, C-OH et C=C de l'oxyde de graphène.

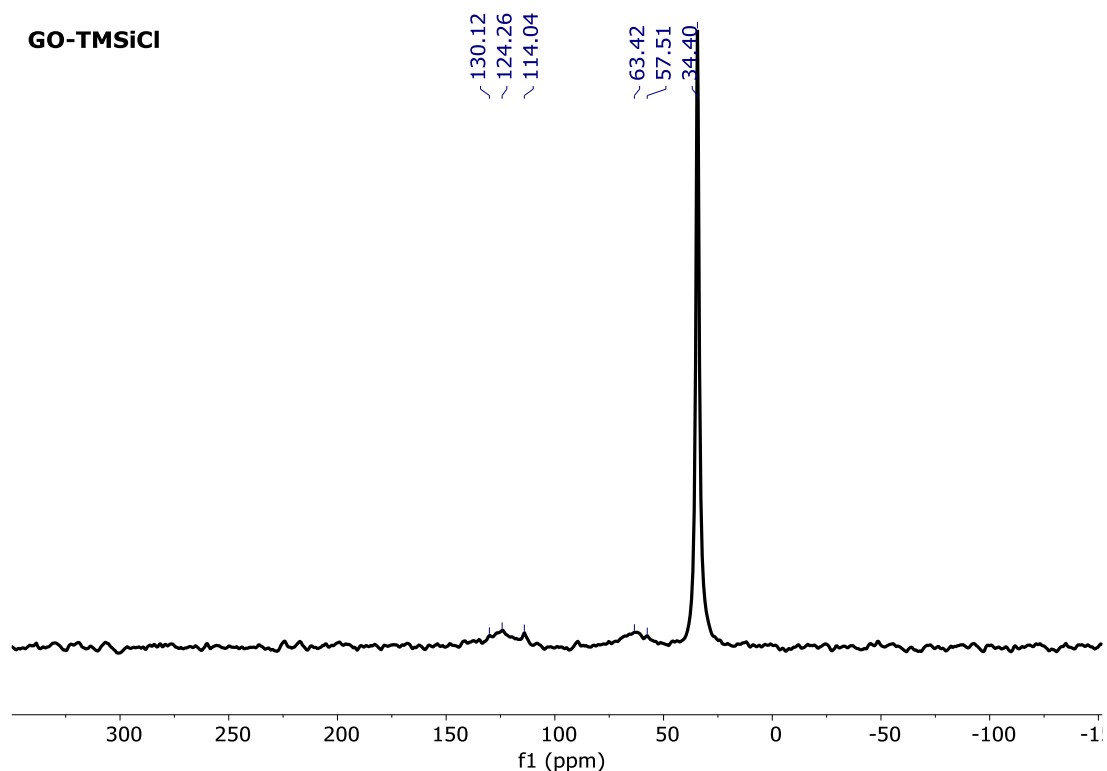


Figure 18. Spectre RMN ^{13}C du GO-TMSiCl

La synthèse du chlorure de diméthylammonium pourrait trouver son origine dans la formation de l'acide chlorhydrique comme sous-produit.¹⁸ Dans ce cas, l'hydrolyse du DMF en milieu acide produit un mélange d'acide formique et de diméthylamine¹⁹ et la quaternisation de cette dernière par l'acide chlorhydrique produit du chlorure de diméthylammonium.²⁰ Le mécanisme est présenté dans le schéma 5.

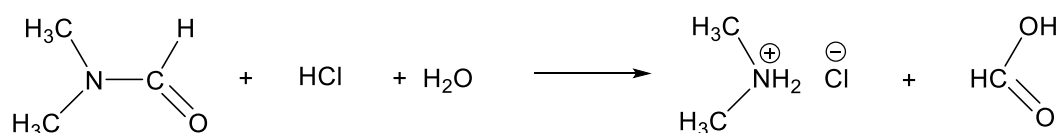


Schéma 5. Mécanisme d'hydrolyse de DMF en présence de HCl et formation de chlorure de diméthylammonium

La formation de chlorure de diméthylammonium a été confirmée par une expérience en l'absence de GO en faisant réagir le DMF avec du TMSiCl dans le toluène dans les mêmes conditions. Le spectre RMN ^1H des cristaux obtenus révèle un signal à 2,7 ppm caractéristique du CH_3 du chlorure de diméthylammonium (figure 19). Le spectre RMN ^{13}C présente un signal typique à 34,7 ppm très similaire à celui identifié dans le spectre RMN ^{13}C à l'état solide de GO-TMSiCl. Ce résultat confirme donc la formation de chlorure de diméthylammonium (figure 20).

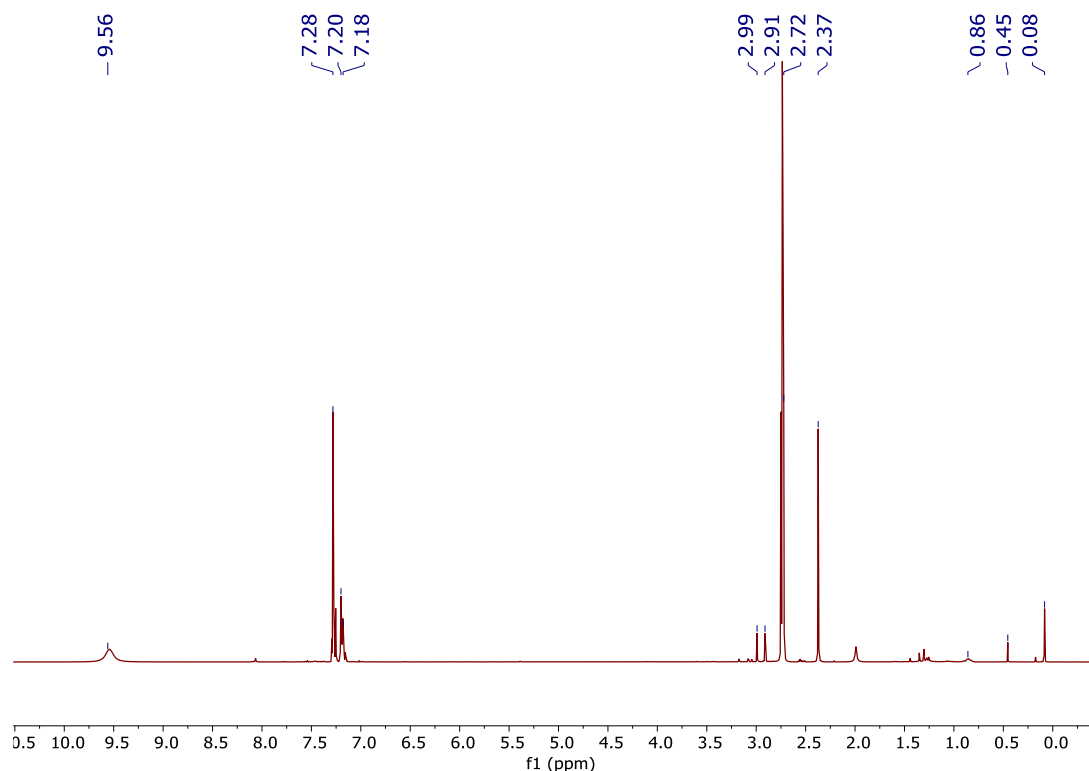


Figure 19. Spectre RMN ^1H des cristaux formés à partir de DMF et TMSiCl dans le toluène

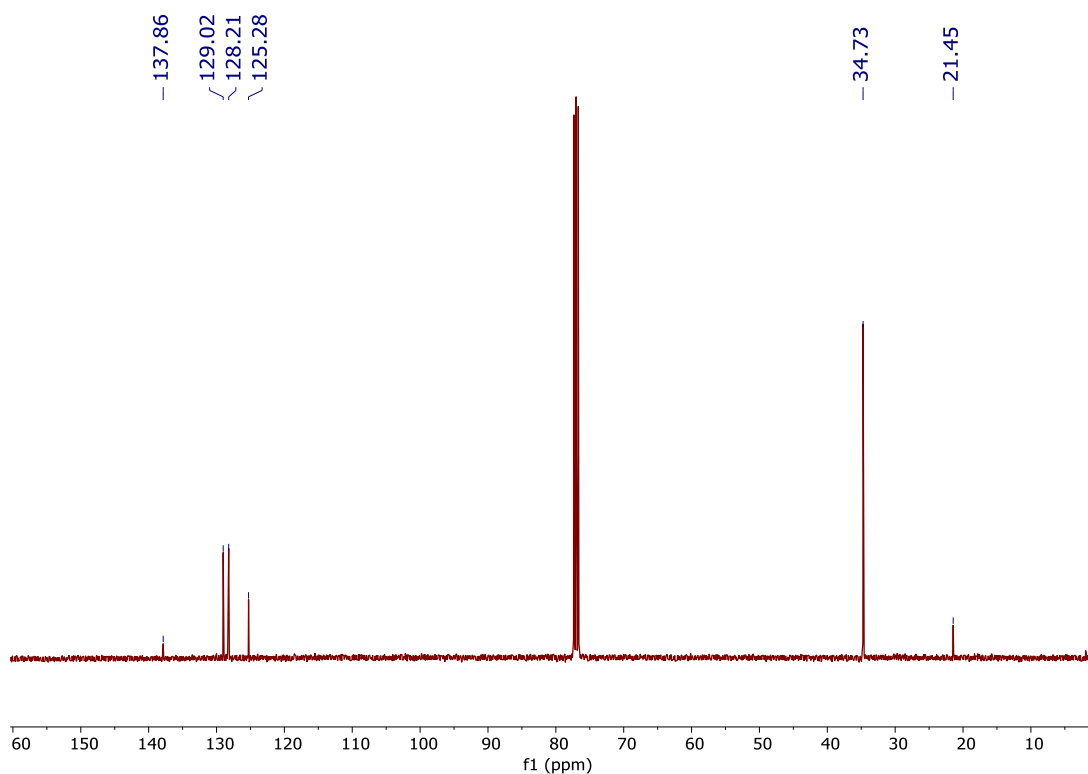


Figure 20. Spectre RMN ^{13}C des cristaux formés à partir de DMF et TMSiCl dans le toluène

Compte tenu de la prédominance de la réaction parasite de formation de chlorure de diméthylammonium, une analyse RMN du silicium à l'état solide a été effectuée pour vérifier la silylation du GO. Aucun signal n'a pu être observé dans le spectre RMN ^{29}Si à l'état solide (figure 21) suggérant donc que cette méthode ne permet pas de silyler GO.

GO-TMSiCl

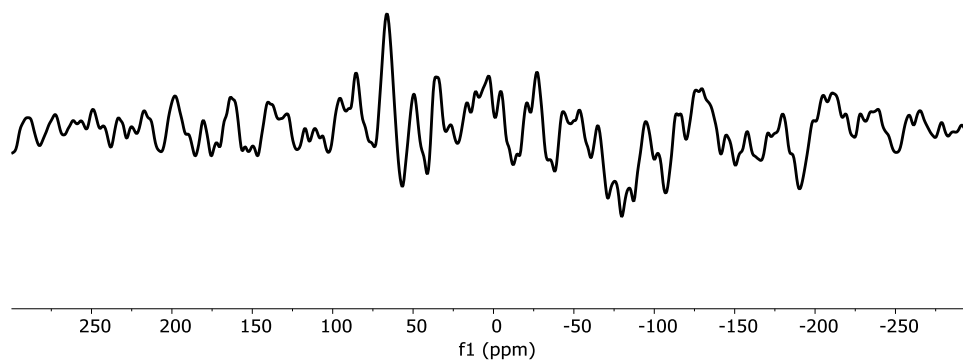


Figure 21. Spectre RMN ^{29}Si à l'état solide du GO-TMSiCl

L'analyse thermogravimétrique montre que GO-TMSiCl présente une stabilité thermique inférieure à celle de GO, ce qui confirme en outre que le matériau récupéré lors de la fonctionnalisation contient une grande quantité de matière organique qui se décompose facilement lors du chauffage (figure 22). Une estimation grossière en comparant la quantité de résidus récupérés à 1000°C sous air suggère que le matériau contient moins de 20% en poids de GO.

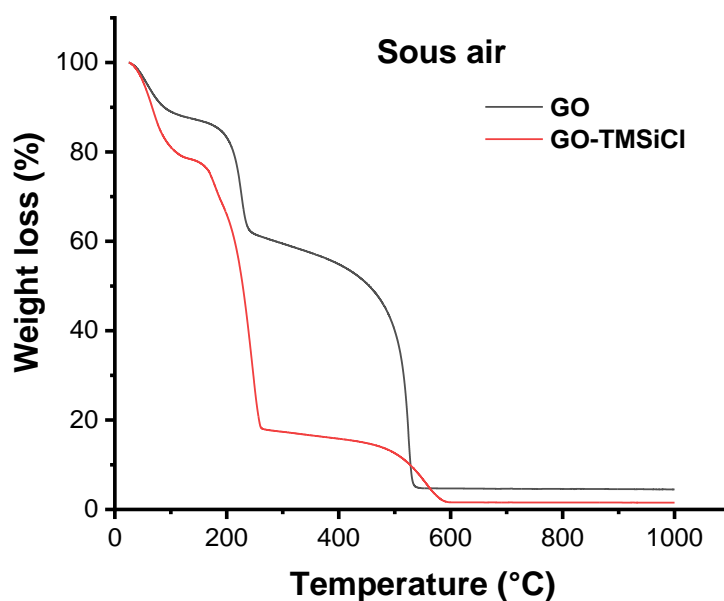


Figure 22. Thermogrammes de GO et GO-TMSiCl sous air

L'acquisition des images MEB était extrêmement difficile en raison de la quantité impressionnante de matière organique qui s'est formée (figure 23). L'analyse EDX montre que les principaux composants de GO-TMSiCl sont C, N, Cl et O (figure 24). Tous ces résultats sont cohérents avec les résultats de la RMN à l'état solide et corroborent la formation majoritaire de chlorure de diméthylammonium.

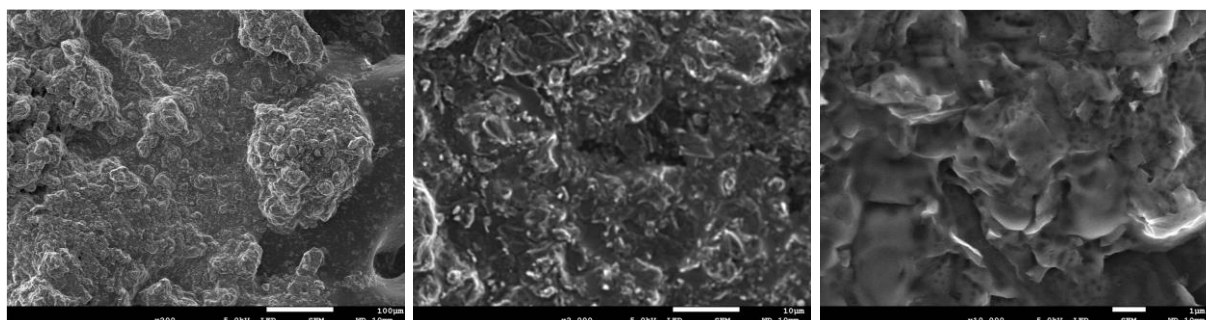


Figure 23. Images MEB du GO-TMSiCl

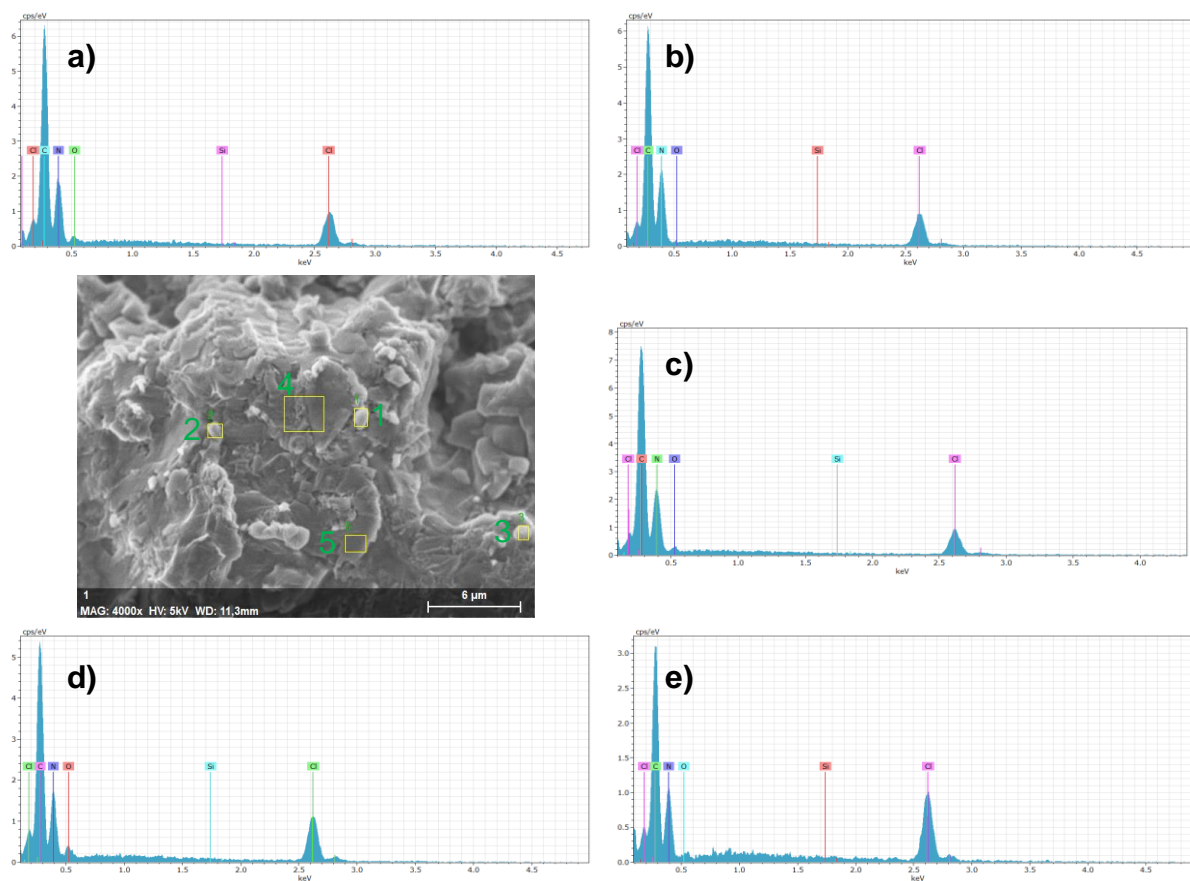


Figure 24. Spectres EDX du GO-TMSiCl : a) région 1, b) région 2, c) région 3, d) région 4 and e) région 5

IV.2- Réactivité avec le triméthysilyltriflate

Une réactivité similaire a été également observée en utilisant TMSiOTf comme agent de triméthysilylation. La quantité récupérée après silylation était trois fois supérieure à celle du GO initial. Le solide récupéré est composé de deux types de poudres aux couleurs distinctes (poudre noire et cristaux de couleur blanche). Les images SEM de GO-TMSiOTf révèlent une texture similaire à GO-TMSiCl, en raison de la génération substantielle de matière organique (figure 25). La cartographie élémentaire révèle la présence de C, O, N, S et F, sans présence détectable de silicium (figure 26) et confirme la réactivité comparable de TMSiCl et TMSiOTf, l'acide libéré dans ce dernier cas étant l'acide triflique (HOTf).

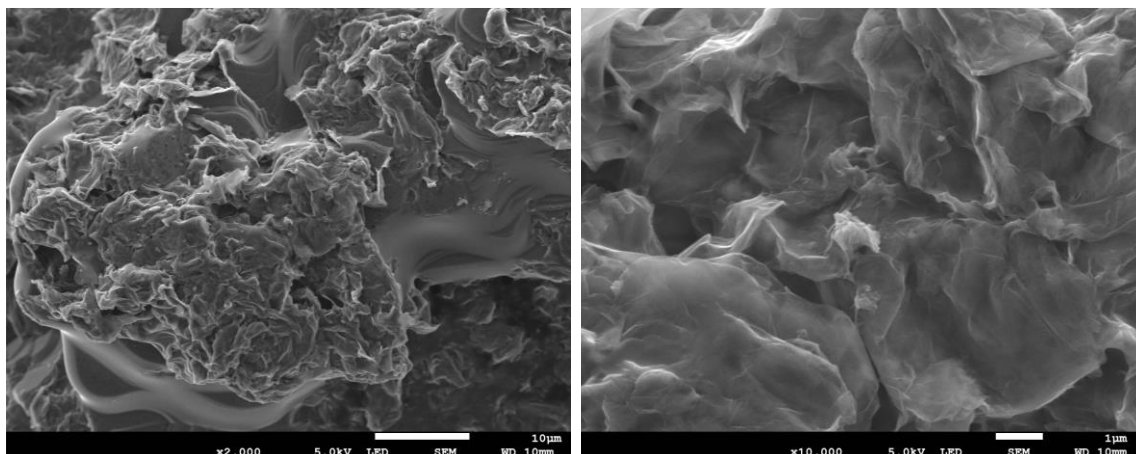


Figure 25. Images SEM du GO-TMSiOTf

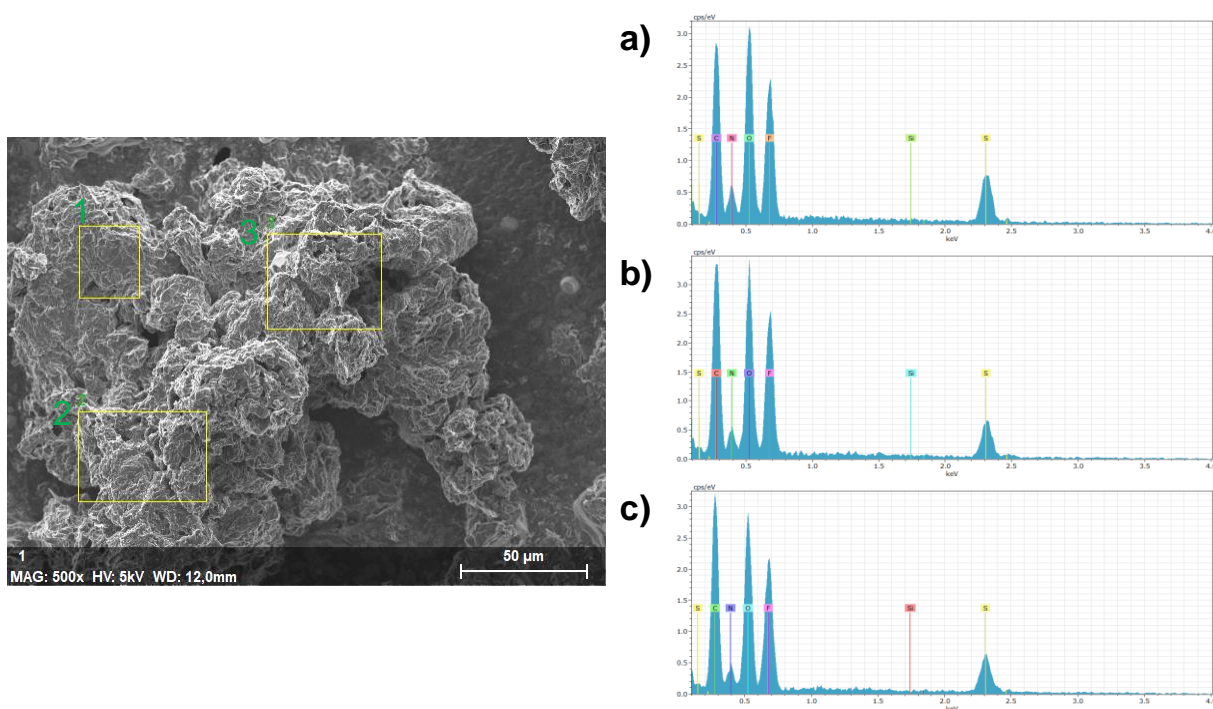


Figure 26. Spectres EDX du GO-TMSiOTf : a) région 1, b) région 2 et c) région 3

IV.3- Réactivité avec le triméthylsilylimidazole

L'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide triflique (HOTf) libérés étant préjudiciables à la silylation, nous avons porté notre attention sur le triméthylsilylimidazole (TMSiM) en tant qu'agent de silylation.²²

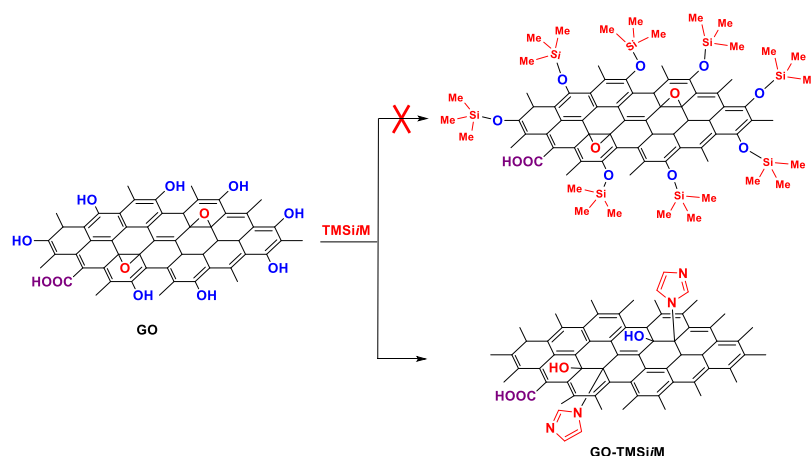


Schéma 6. Réactivité du triméthylsilylimidazole vis-à-vis du GO : en haut, la structure chimique attendue et en bas, la structure obtenue

Le spectre IR de GO-TMSiM est différent de celui de GO. Le spectre GO présente une large bande dans la région de 3000 à 3600 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O – H (figure 27). Les bandes à 1719 et 1611 cm^{-1} sont respectivement attribuées à l'étirement de C=O et à l'étirement de la liaison C=C aromatique, tandis que les bandes à 1216 , 1034 et 965 cm^{-1} correspondent aux élongations de C–OH, de C–O et des fonctions époxyde, respectivement. Dans le cas de GO-TMSiM, la disparition des bandes caractéristiques de l'élongation de C-O des groupes époxyde ainsi que l'altération de la large bande dans la région de 3000 à 3600 cm^{-1} suggèrent une réduction significative de l'oxyde de graphène (figure 27). Des liaisons bien reconnues du groupe imidazole ont été observées à 620 , 741 et 819 cm^{-1} .²³

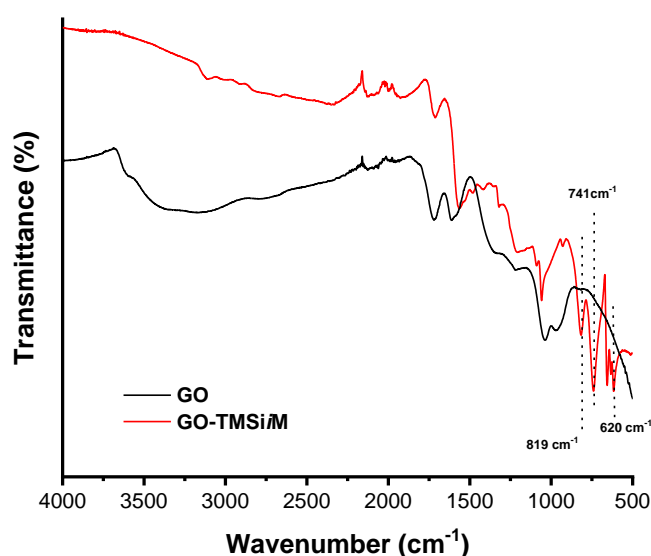


Figure 27. Spectres IR de GO et de GO-TMSiM

En RMN ^{13}C à l'état solide, l'absence des signaux autour de 60 et 70 ppm confirme l'ouverture de l'oxirane et la réduction significative de l'oxyde de graphène (figure 28). Le signal intense observé à 118,0 ppm correspond à la résonance des carbones des liaisons C=C du GO, chevauchant probablement avec ceux de l'imidazole, tandis que l'épaule à près de 157,0 ppm correspond vraisemblablement aux carbones des liaisons C=N. De manière surprenante, aucun signal de carbone attendu pour Me_3Si n'a été observé. En RMN ^{29}Si à l'état solide, aucun signal n'a été distingué, ce qui exclue de manière évidente la fixation de groupements triméthylsilyles en surface de l'oxyde de graphène (figure 29).

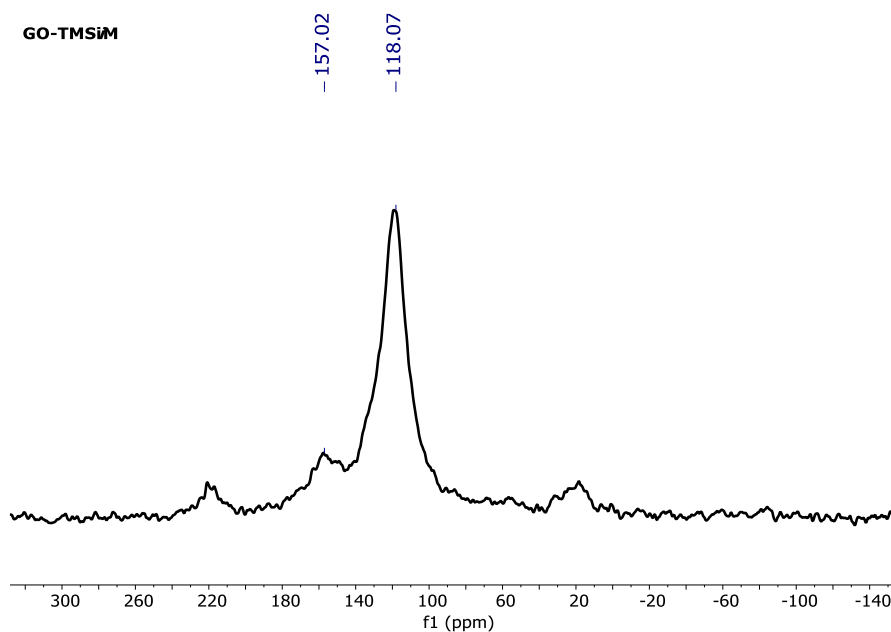


Figure 28. Spectre RMN ^{13}C du GO-TMSiM. Les 2 pics à environ 20 et 220 ppm sont des pics de rotation.

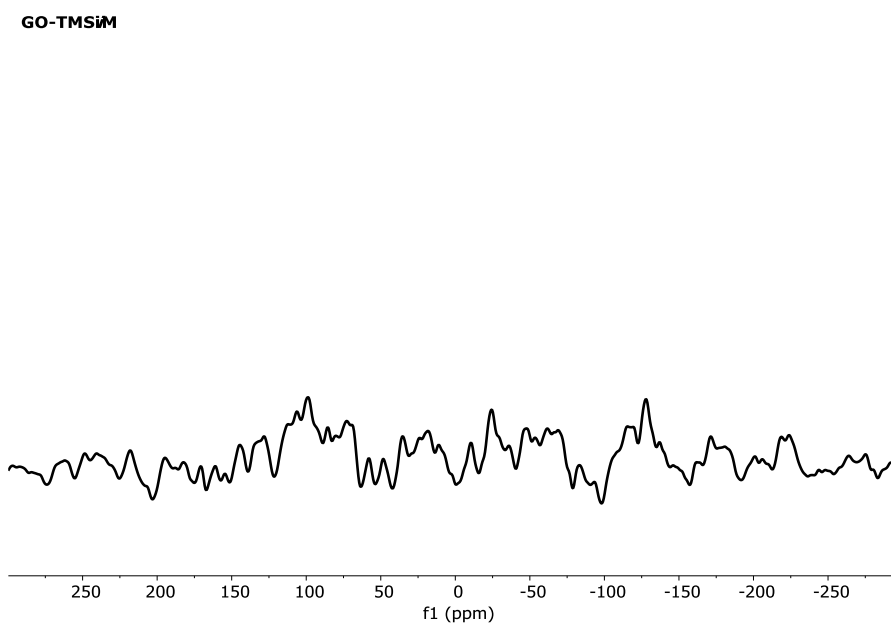


Figure 29. Spectre RMN ^{29}Si du GO-TMSiM

Au contraire, la RMN ^{13}C et l'analyse élémentaire montrent la présence de fragments azotés comme conséquence du greffage du cycle imidazole (tableau 2). De même, les spectres EDX montrent que les principaux composants de GO-TMSiM sont le carbone, l'oxygène et l'azote, sans détection de silicium (figure 31).

Tableau 2. Résultat des analyses élémentaires du GO et GO-TMSiM

Element (%)	GO	GO-TMSiM
C	43.39	60.30
H	2.96	2.46
N	0.04	15.51

La morphologie de GO-TMSiM a été analysée par MEB. Les images montrent une structure légèrement différente de celle du GO initial : on observe une structure émettée typique, vraisemblablement à la suite du greffage de l'imidazole (figure 30).

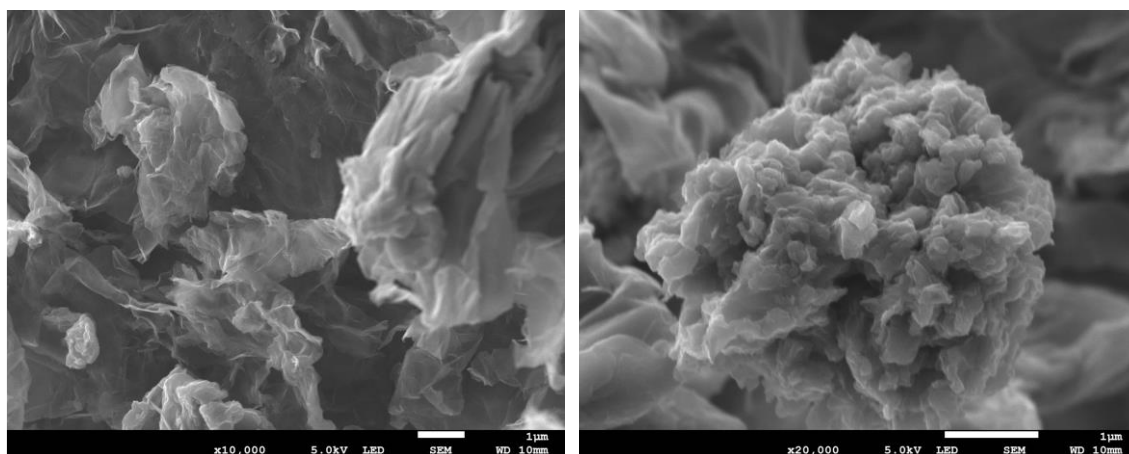


Figure 30. Images MEB du GO-TMSiM

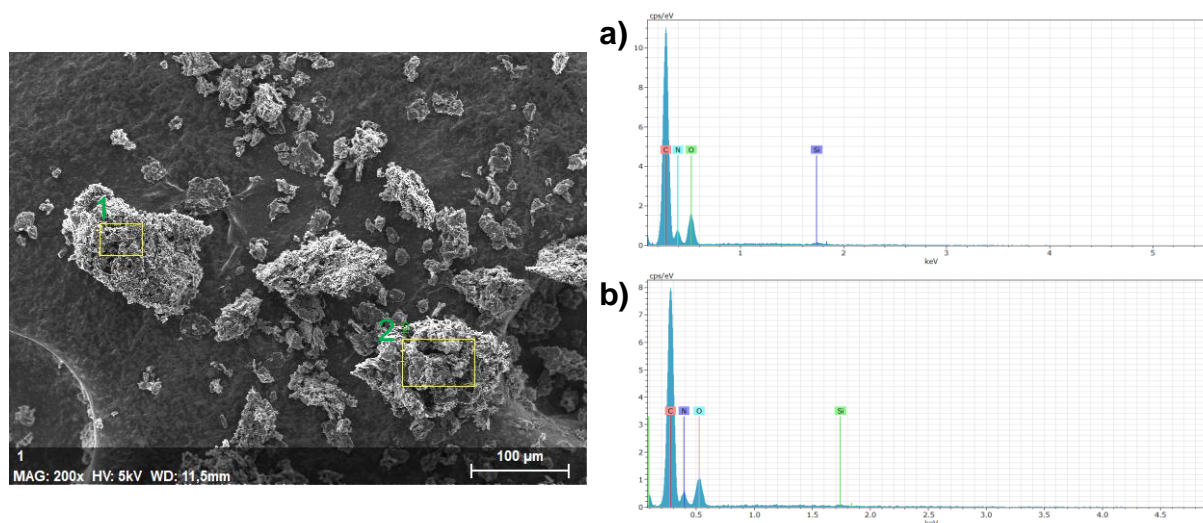


Figure 31. Spectres EDX du GO-TMSiM de a) région 1 et b) région 2

Une caractérisation DRX a été effectuée, le diffractogramme enregistré pour GO-TMSiM révèle de larges pics à 11,6 et autour de 30°. Le pic observé à 11,6° correspond à une distance entre les couches de 0,76 nm alors que la distance entre les couches de GO était de 0,64 nm. Les pores de GO-TMSiM ont en effet été élargies d'environ 0,12 nm, le cycle imidazole greffé étant la force motrice pour délaminer les feuilles du GO empilées.

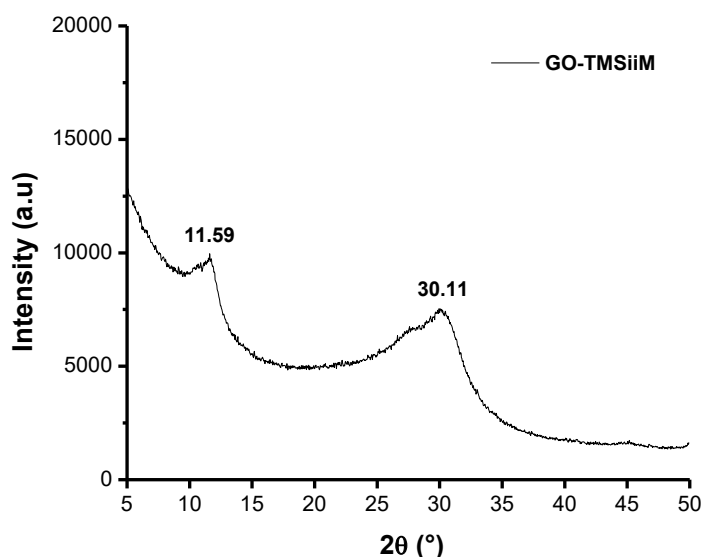


Figure 32. Diffractogramme de GO-TMSiM

Le spectre Raman de GO révèle deux bandes à 1343 et 1580 cm^{-1} correspondant respectivement aux bandes D et G (figure 33). Le spectre Raman de GO-TMSiM présente des bandes similaires à celles de GO à 1343 et 1582 cm^{-1} correspondant respectivement aux bandes D et G (figure 33). Cependant, le rapport I_D/I_G obtenu est de 1,13 valeur supérieure à 0,95 mesuré pour GO. La mesure du rapport I_D/I_G donne des informations sur les changements structurels qui se produisent lors de la modification chimique de l'oxyde de graphène.²³ En effet, une augmentation de ce rapport indique une augmentation des défauts sur le squelette carboné de l'oxyde de graphène.

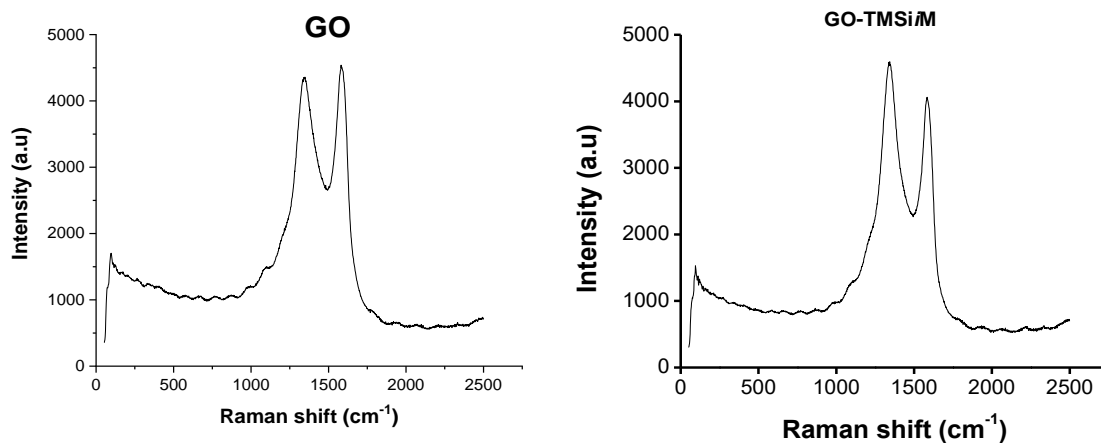


Figure 33. Spectre Raman de GO et de GO-TMSiM

Cette augmentation est cohérente avec une fonctionnalisation importante de la surface du GO et d'une intercalation à l'intérieur des feuillets. Ces résultats montrent donc que le triméthylsilylimidazole réagit avec l'oxirane situé sur les feuillets via le centre azoté nucléophile pour créer des liaisons C-N au lieu du greffage C-O-SiMe₃ attendu (schéma 6). Il convient de noter que la plupart des recherches ciblant le greffage d'imidazole sur GO utilisent des espaceurs flexibles qui placent l'imidazole loin de la surface,²⁴⁻²⁷ alors qu'aucun greffage direct d'un tel motif n'a été rapporté jusqu'à présent.

IV.4- Réactivité avec l'hexaméthylsilazane et le N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide

Nous avons ensuite choisi d'étudier la réactivité des réactifs bis-silylés, l'hexaméthylsilazane (HMDS) étant le premier sélectionné. Le HMDS est couramment utilisé pour fonctionnaliser la surface des silices avec des groupements triméthylsilyles, ce processus s'accompagnant de la libération simultanée de l'ammoniac (NH₃) en tant que sous-produit.²⁸

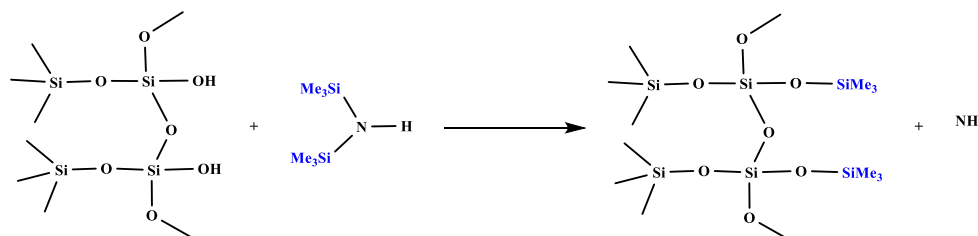


Schéma 7. Réactivité de HMDS avec les surfaces siliciques

Les spectres IR de GO et GO-HMDS montrent plusieurs différences qui mettent en évidence la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène (figure 34). Dans le cas de GO-HMDS, nous avons principalement constaté une disparition totale des bandes caractéristiques vers 3400 cm⁻¹, 1719

cm^{-1} et 965 cm^{-1} indiquant une réduction significative de l'oxyde de graphène. Les nouvelles bandes observées vers 840 cm^{-1} et 734 cm^{-1} indiquent la présence de groupements fonctionnels Si-CH_3 .

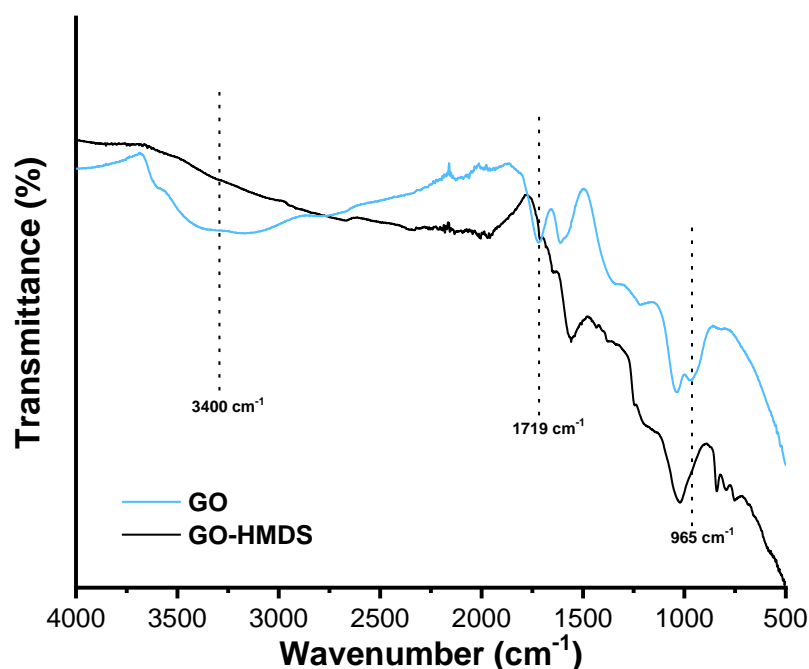


Figure 34. Spectres IR de GO et GO-HMDS

En RMN ^{13}C , le signal de l'oxirane C-O-C autour de $60,0 \text{ ppm}$ et celui de C-OH à $70,0 \text{ ppm}$ sont significativement réduits par rapport à l'intensité de C=C à $120,3 \text{ ppm}$, ce qui signifie que le HMDS se comporte comme un substituant nucléophile de l'oxirane et comme un agent réducteur des groupements oxygénés situés en surface de GO (figure 35). Deux nouveaux signaux sont également observés à $58,8 \text{ ppm}$ et $-3,5 \text{ ppm}$ et peuvent être attribués à C-N et à $\text{Me}_3\text{Si-N}$, respectivement.

Le spectre RMN ^{29}Si (figure 35) présente deux larges résonances à $-26,3 \text{ ppm}$ et $3,5 \text{ ppm}$, confirmant ainsi l'ancrage de deux espèces distinctes de silicium. Le premier correspond aux motifs siloxane $\text{D}_1 (\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}^{2-})$ et le second à $\text{Me}_3\text{Si-N}$.²⁹

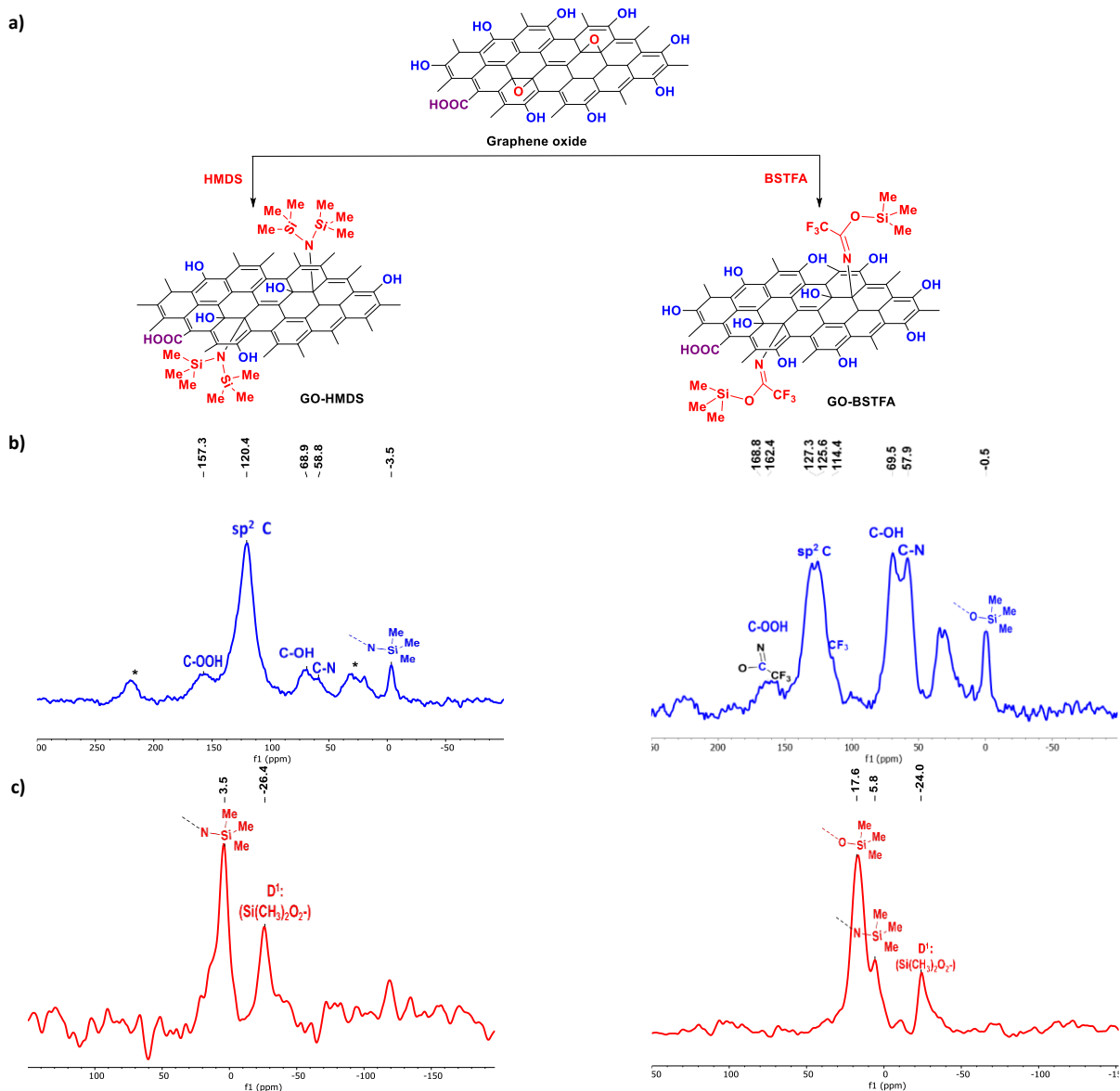


Figure 35. Réactivité du HMDS et du BSTFA vis-à-vis de GO. a) structure chimique des GO-HMDS et GO-BSTFA résultants. b) RMN du carbone à l'état solide de GO-HMDS (à gauche) et GO-BSTFA (à droite). c) RMN du silicium à l'état solide de GO-HMDS (à gauche) et GO-BSTFA (à droite).

Les analyses XPS de GO-HMDS sont présentés dans la figure 36. La région carbonée typique (C1s) du GO-HMDS peut être déconvoluée en quatre composantes à 284,7, 288,2, 286,9 et 289,2 eV correspondant aux atomes de carbone des domaines graphitiques, à ceux des alcools tertiaires, des groupes carboxyle et O-C=O, respectivement. Le pic à 288,3 eV indique la formation de liaisons C-N corroborant ainsi les résultats trouvés en RMN à l'état solide.³⁰ Une preuve supplémentaire de la persistance de N-Si a été tirée du pic à environ 102 eV sur le spectre Si (2p) indiquant la présence de liaisons Si-X avec X étant N ou O.³⁰ Le spectre O (1s)

révèle quant à lui la présence de deux populations associées à la fois au carbone (C-O à 533 eV) et au silicium (Si-O à 531 eV). Le spectre N (1s) du GO-HMDS se compose de deux composants à 399 et 402 eV indiquant la formation de liaisons C-N (C-N(SiMe)₃ et C-NHSiMe₃) et d'ammoniums, respectivement.³¹⁻³²

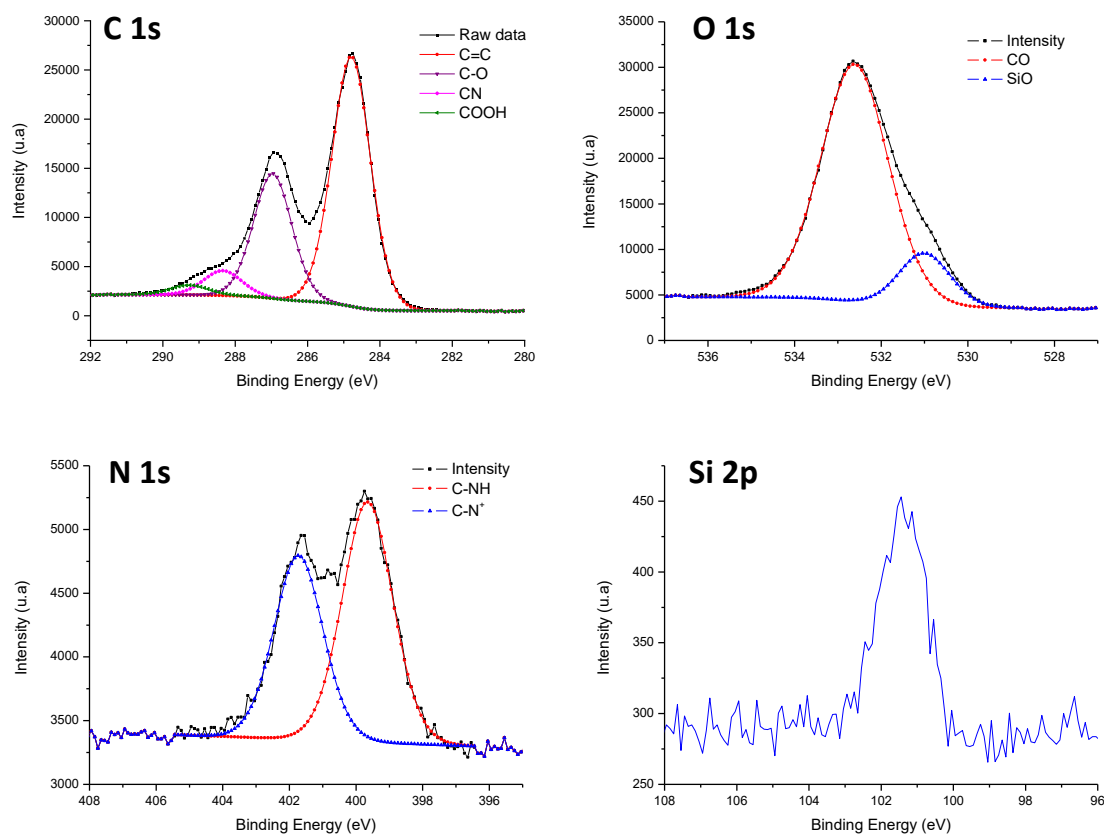


Figure 36. Spectres XPS de GO-HDMS

En se basant sur tous ces résultats, nous pouvons conclure que le caractère nucléophile de (Me₃Si)₂NH est la clé d'un greffage réussi par ouverture de l'époxyde. Contrairement à sa réaction avec les silanols où se produit un clivage de la liaison azote-silicium, l'azote reste lié aux groupes triméthylsilyle pendant la réaction de HDMS avec l'oxyde de graphène.

Pour explorer plus avant cette réactivité, nous avons sélectionné le N,O-bis-triméthylsilyltrifluoroacétamide (BSTFA) qui est un agent bis-silylé dissymétrique. Le spectre IR de GO-BSTFA présente des changements majeurs caractérisés par l'apparition des pics intenses et bien résolus (figure 37). Les bandes à 1709 cm⁻¹ et 1586 cm⁻¹ sont attribuées à l'étirement C=O et C=C de l'oxyde de graphène tandis que celles observées à 845 et 721 cm⁻¹ indiquent plutôt la présence de Si-CH₃. La présence de nouvelles bandes à 1642 cm⁻¹ d'une part

et à 660, 1382 et 1415 cm^{-1} d'autre part confirme la présence à la fois de $\text{C}=\text{N}^{33}$ et de CF_3 , respectivement.

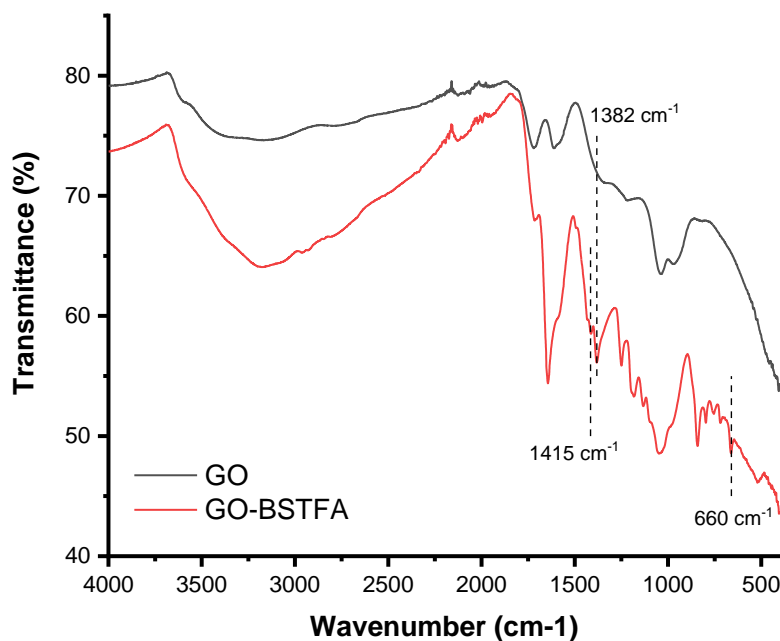


Figure 37. Spectre IR de GO et de GO-BSTFA

Le spectre RMN ^{13}C indique également des changements majeurs lors de la fonctionnalisation. La résonance autour de 0,5 ppm indique la présence de méthyle appartenant au fragment Me_3Si tandis que celle observée à 57,9 ppm indique la formation d'une liaison C-N à partir de l'ouverture du groupement époxyde.³⁴ De plus, le signal autour de 127,2 ppm révèle la présence de $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$, corroborant ainsi les résultats de l'analyse infrarouge mentionnés ci-dessus (figure 35).

Sur le spectre RMN ^{29}Si de GO-BSTFA, deux signaux sont observés à 17,5 ppm et -24,0 ppm et correspondent respectivement aux unités $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}$ et aux motifs siloxane ($\text{Si}-(\text{CH}_3)_2\text{O}^{2-}$) D_1 (figure 35). La RMN du fluor confirme le greffage de CF_3 par la présence d'un signal bien résolu à -76,7 ppm.³⁵ Toutes ces données confirment que BSTFA réagit par ouverture d'oxirane impliquant une substitution nucléophile par des groupes imine $\text{C}=\text{N}$, et entraînant l'ancrage du fragment $\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{OSiMe}_3$.

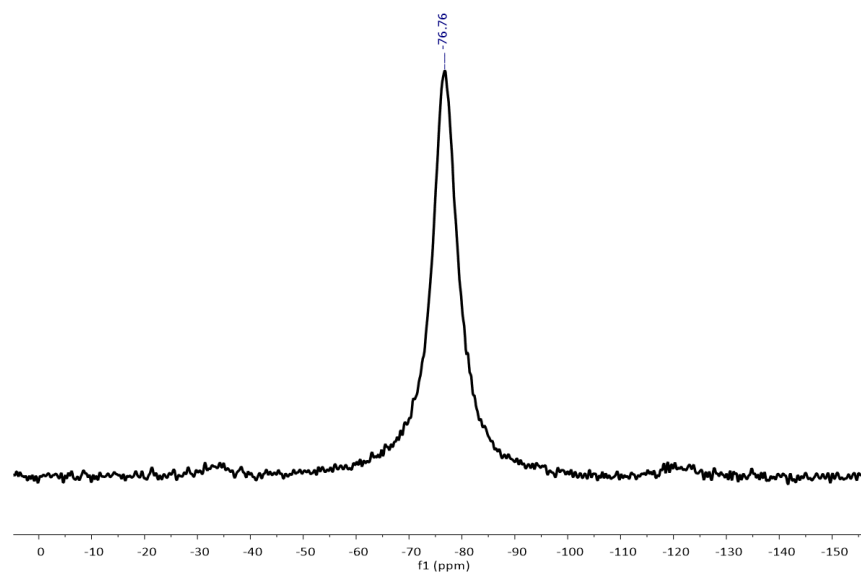


Figure 38. Spectre RMN ^{19}F de GO-BSTFA

Par la suite, nous avons étudié les propriétés texturales de ces deux matériaux par microscopie électronique à balayage à émission de champ dans le but de comprendre l'effet du greffage sur les propriétés finales. Le GO possède une texture froissée provenant de l'empilement de plusieurs couches, tandis que le GO-HMDS présente une texture plus dense (figure 39). Le GO-BTSFA présente des morphologies et des textures similaires à celles de GO-HMDS (figure 39). Les principaux composants sont C, O, Si, F et N, comme en témoigne l'analyse EDX (figure 40). Ces résultats sont donc en parfait accord avec les résultats de la RMN du solide.

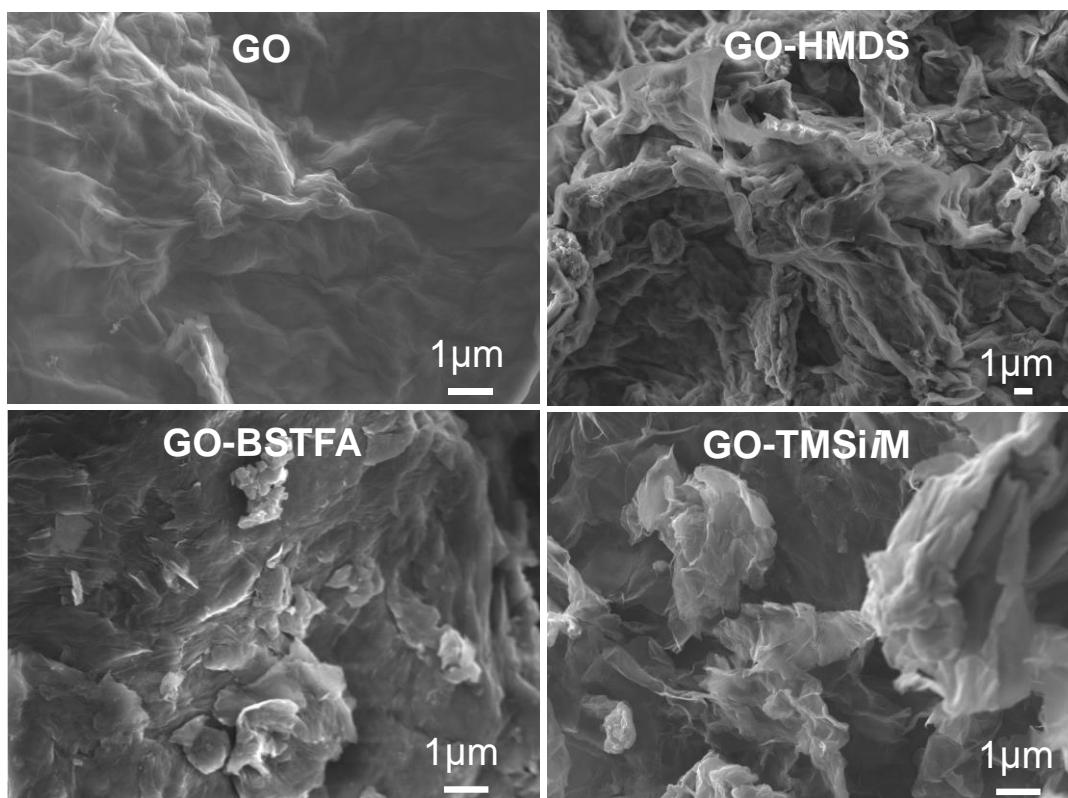


Figure 39. Images MEB de GO, GO-HMDS, GO-BSTFA et GO-TMSiM

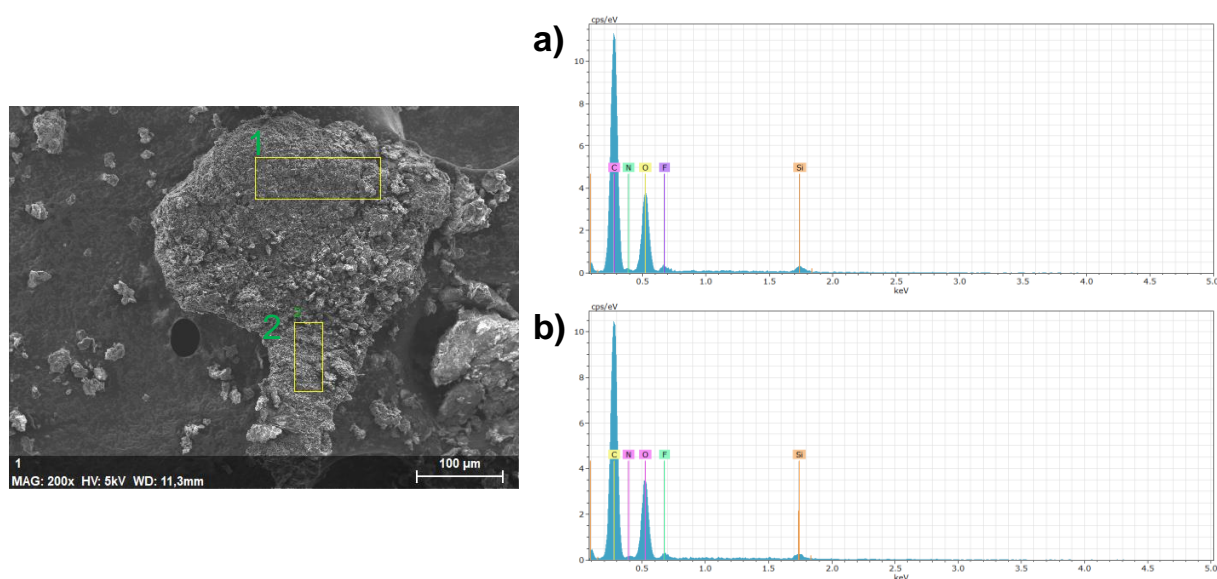


Figure 40. Spectres EDX de GO-BSTFA : a) zone 1 et b) zone 2

La cartographie élémentaire révèle que C, O, N et Si sont répartis de façon homogène et sans agrégation à la surface du GO-HMDS, qui pourrait confirmer un greffage homogène sur le matériaux (figure 41).

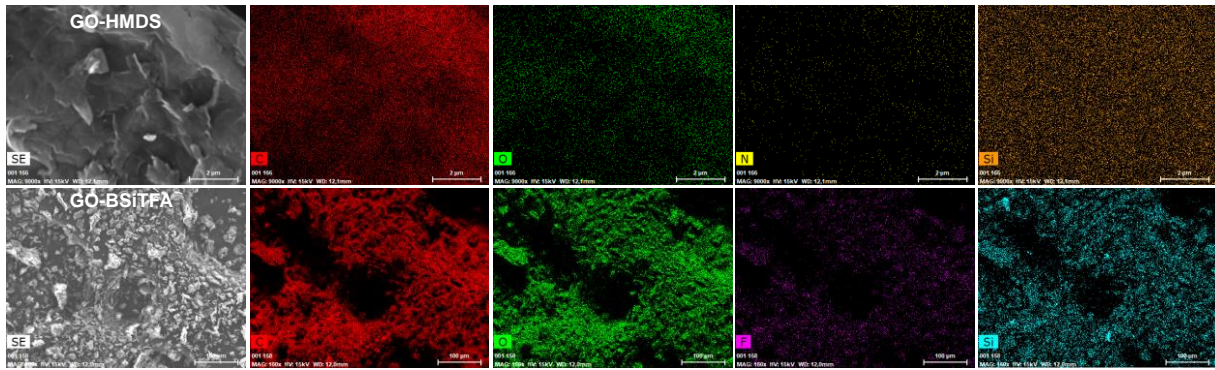


Figure 41. Cartographie de GO-HMDS (en haut) et GO-BSTFA (en bas).

Les diffractogrammes enregistrés pour GO-HMDS montrent de larges pics à $13,8$ et $27,5^\circ$ (figure 42). L'apparition du deuxième pic large montre la fonctionnalisation des couches de GO résultant en la diminution de la distance entre les couches. Pour GO-BSTFA, le diffractogramme montre un pic étroit à $2\theta = 11,3^\circ$ (figure 42). L'augmentation de la distance entre les couches est une conséquence du greffage du fragment volumineux $-N=C(CF_3)-OSiMe_3$.

Les spectres Raman du GO-HMDS et GO-BSTFA présentent des bandes similaires à celles du GO à 1339 et 1587 cm^{-1} correspondant respectivement aux bandes D et G (figure 42). Une augmentation de l'indice I_D/I_G de $0,14$ et $0,06$ a été observée pour GO-HMDS et GO-BSTFA, respectivement. Une telle augmentation est la conséquence directe du greffage se produisant à la surface du matériau qui induit davantage de défauts sur les feuilles de graphène.

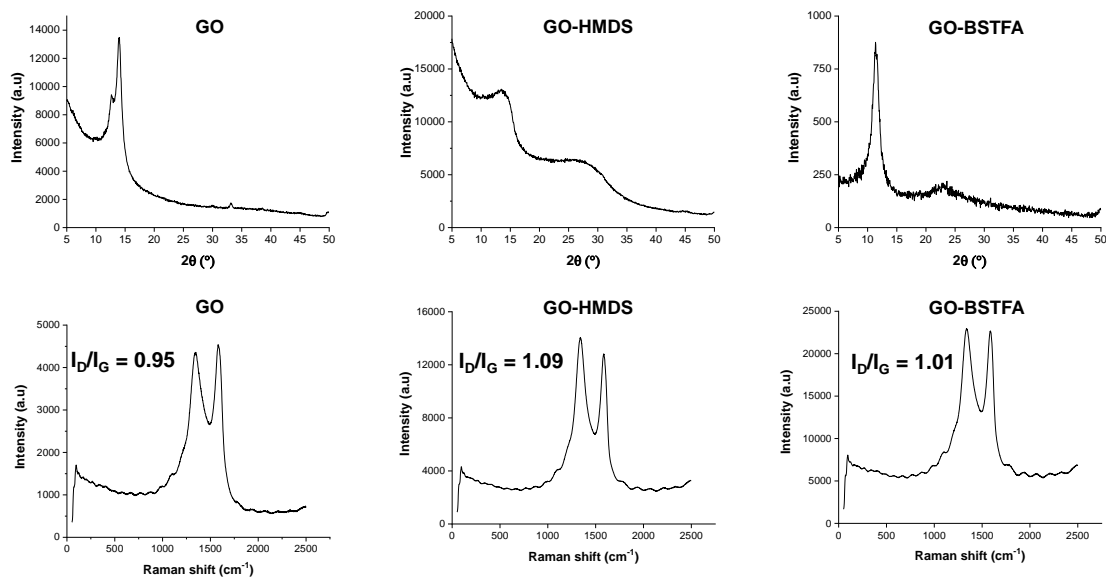


Figure 42. Diffractogrammes et spectres Raman de GO, GO-HDMS et GO-BSTFA

Il est à noter que des précautions doivent être prises lors de la triméthylsilylation car la présence d'humidité s'est avérée propice pour déclencher la nucléation et la croissance des espèces de silice sur les feuilles de GO. La réaction sous atmosphère ambiante pendant une durée prolongée (24 heures à température ambiante suivie de 48 heures supplémentaires à 80 °C contre 24 heures à 80 °C pour la fonctionnalisation) a entraîné la formation de particules sphériques supportées sur GO comme illustré dans la figure 43. En effet, les liaisons Si-N et Si-O sont exposées à l'hydrolyse par des traces d'eau, comme cela a été rapporté précédemment.²⁸ De plus, il est bien établi que des particules de silice peuvent être formées à partir de monomères de silicium hydrolysés en présence d'ammoniaque.³⁶ En raison de la nature hygroscopique du DMF, il est très probable que des faibles quantités d'eau soient présentes dans le milieu réactionnel.

À l'appui de ces hypothèses, il a été précédemment démontré que le GO pourrait initier la formation de sphères de silice via des sites chélatants qui agissent comme point de germination.³⁷ Les particules observées ont un diamètre moyen de 271 nm. La cartographie a été utilisée pour confirmer la formation de particules sphériques de silice (figure 44).

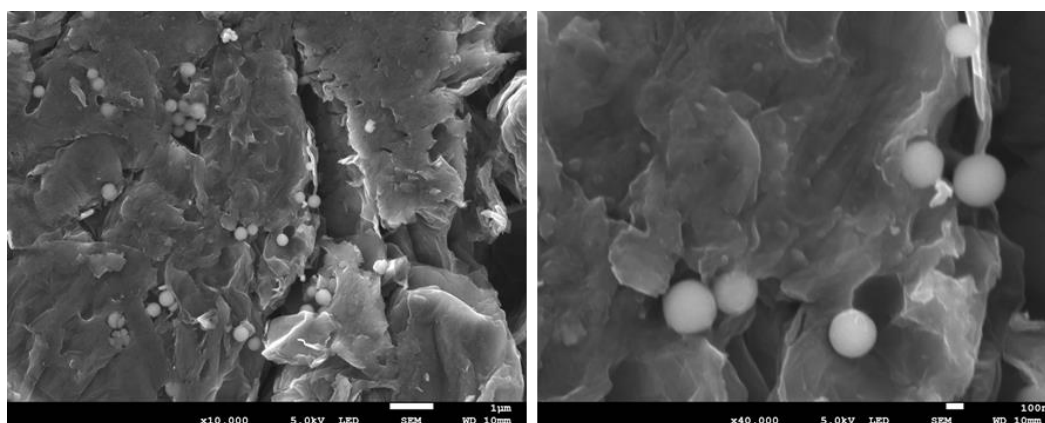


Figure 43. Images MEB des particules de silice sur les feuilles de GO-HDMS sous atmosphère ambiante

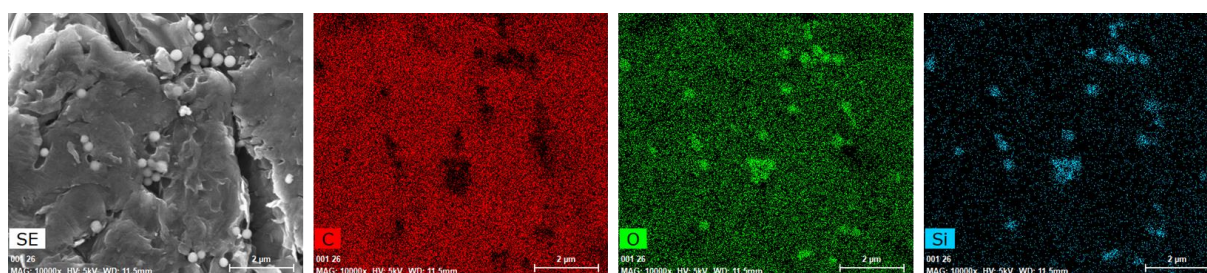


Figure 44. Cartographie montrant la formation des particules de silice sur le GO-HDMS préparé dans les conditions ambiantes

IV.5- Stabilité thermique des oxydes de graphène silylés

L'une de nos motivations pour mettre en place un protocole de fonctionnalisation de surface est de conférer à l'oxyde de graphène une stabilité thermique améliorée. A cet égard, l'analyse thermogravimétrique (ATG) des matériaux obtenus a été étudiée à la fois sous argon et sous air. L'oxyde de graphène est connu pour sa stabilité thermique limitée. Le thermogramme de GO présente trois décompositions majeures vers 80°C, 200°C et 480°C correspondant à la désorption de l'eau et les molécules physisorbées, la décomposition des groupements carbonyles et la combustion du squelette carboné sous air (figure 45). Dans le cas de GO-HMDS, la décomposition des groupements carbonyles a été retardée de 100°C puisqu'elle se produit vers 580°C au lieu de 480°C dans le cas de GO.

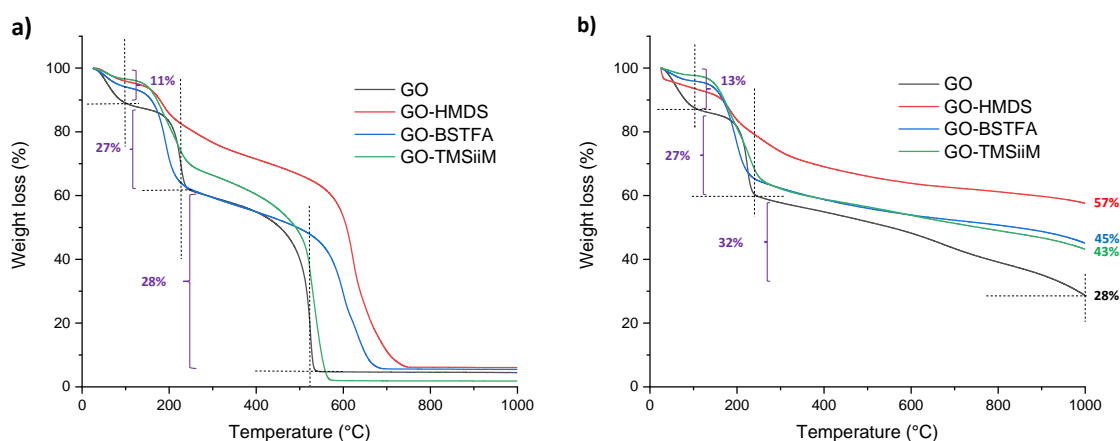


Figure 45. Thermogrammes de GO, GO-HMDS, GO-BSTFA and GO-TMSiM : a) sous air et b) sous argon.

IV.6- Dispersion des oxydes de graphène silylés

L'évaluation de la dispersion du GO fonctionnalisé est d'une importance primordiale pour des utilisations pratiques. En général, le GO peut être facilement dispersé dans les solvants polaires (eau, DMF, THF et éthylène glycol) à une concentration de 0,5 mg/ml.³⁸ Des dispersions avec des concentrations plus élevées peuvent être obtenues, mais elles ne sont pas stables et ont tendance à précipiter. Dans notre cas, des dispersions de concentration de 1,6 mg/ml ont été préparées par sonication des GO fonctionnalisés dans l'eau, l'éthanol, le toluène et l'hexane. La figure 46 montre des images des dispersions soniquées.

Alors que le GO peut être facilement dispersé dans l'eau, les GO fonctionnalisés présentent un comportement différent selon l'agent de silylation utilisé. Le GO-TMSiM et le GO-BSTFA

conservent leur capacité à être dispersés dans l'eau tandis que le GO-HMDS perd sa dispersibilité mais devient soluble dans le toluène. Ce changement reflète une hydrophobisation importante du GO-HMDS. Le GO-HMDS, GO-TMSiM et GO-BSTFA peuvent être facilement dispersés dans l'éthanol tandis que le GO dans l'éthanol (0,5 mg/ml) a tendance à précipiter même après des heures de sonication. La fonctionnalisation avec les composés mentionnés permet une dispersion stable même à des concentrations plus élevées.

Les solvants non polaires tels que le toluène et le n-hexane ne parviennent pas à disperser l'oxyde de graphène. De manière surprenante, la fonctionnalisation avec TMSiM s'est avérée conférer au GO une surface amphiphile car le GO-TMSiM peut être facilement dispersé dans l'eau, le toluène, l'éthanol et l'hexane et les dispersions restent stables dans les trois premiers solvants.

Dans le cas de GO-BSTFA, outre sa dispersion dans l'eau, il semble que les molécules de fonctionnalisation permettent de maximiser son interaction avec l'éthanol comme en témoigne la grande dispersion atteinte dans ce cas.

Compte tenu de leur comportement, les trois matériaux de GO fonctionnalisés peuvent être classés comme suit : le GO-HMDS est le plus hydrophobe, le GO-TMSiM est amphiphile et GO-BSTFA est le plus hydrophile.

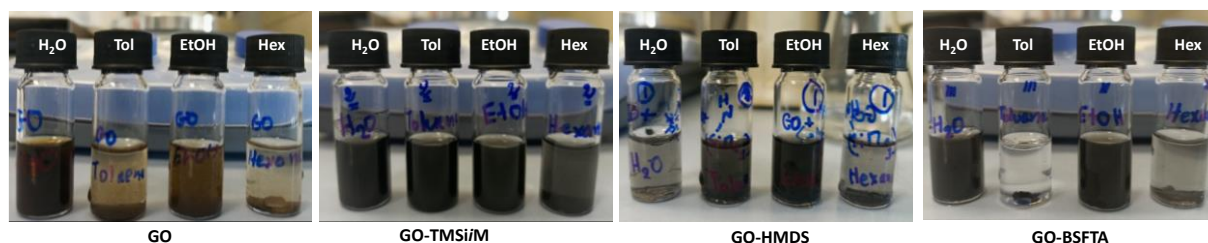


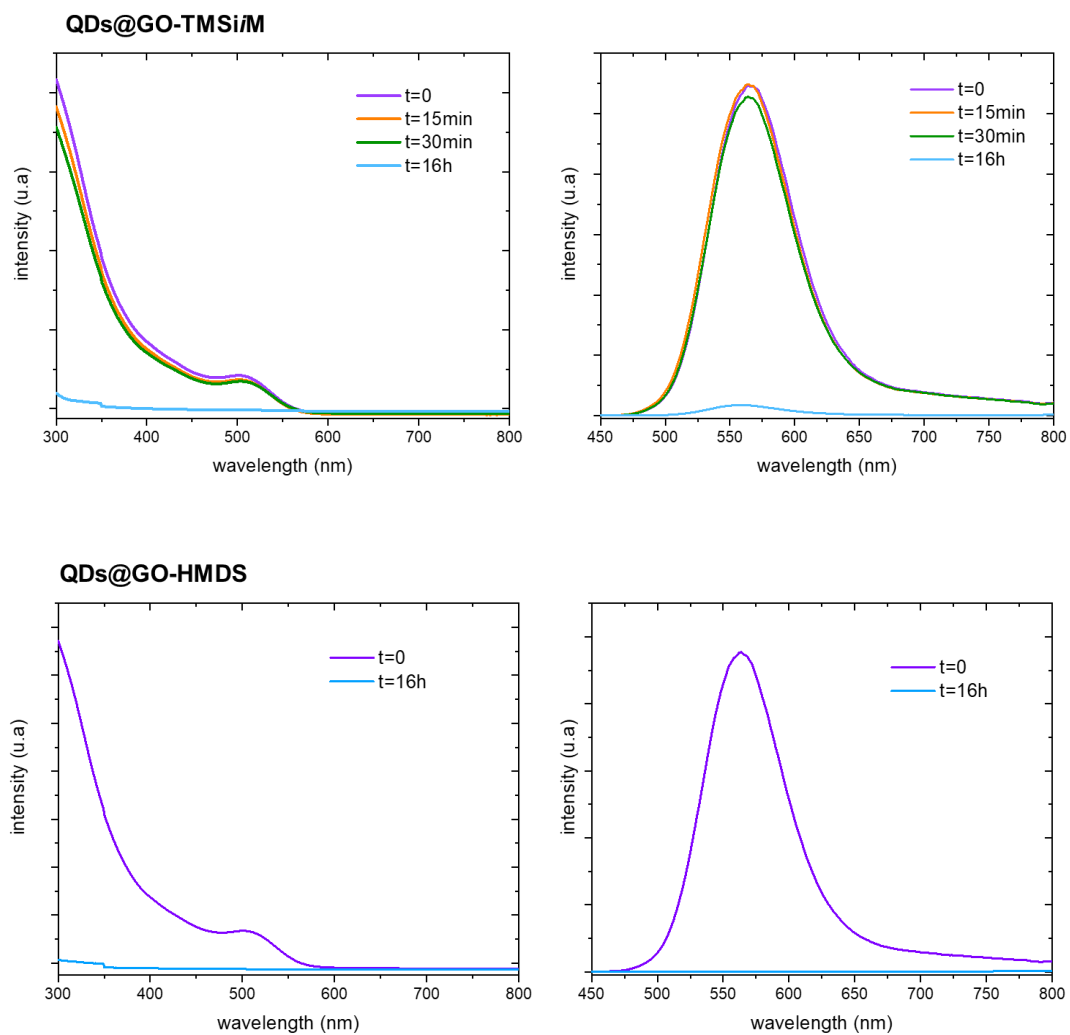
Figure 46. Dispersion de GO, GO-TMSiM, GO-HMDS et GO-BSTFA dans l'eau, toluène, éthanol et hexane.

V- Immobilisation des QDs₅₀₈ verts sur les oxydes de graphène silylés

Le GO est connu pour sa capacité à supporter des atomes, des clusters et des nanoparticules métalliques, ce qui est en fait un support de choix incontournable en catalyse hétérogène.³⁹⁻⁴¹ Toutefois, il existe peu de recherches portant sur le piégeage des QDs sur la surface de l'oxyde de graphène, bien qu'une telle combinaison semble être attrayante en raison de la communication électronique plausible et d'un potentiel effet synergique. Nous nous sommes donc intéressés à l'impact de la fonctionnalisation mentionnée ci-dessus sur la capacité de

coordination des feuilles de graphène. Pour ce faire, nous avons immobilisé les nanocristaux semi-conducteurs à la surface des différentes versions de GO fonctionnalisés. Nous avons sélectionné les QDs₅₀₈ InP/ZnS verts et leur immobilisation sur la surface des GO modifiés a été suivie par spectroscopie UV-visible et de photoluminescence (PL) (figure 47).

Pratiquement, un pourcentage massique de 5% des QDs a été utilisé par rapport au support à base de graphène (GO, GO-TMSiM, GO-HMDS et GO-BSFTA). L'analyse du surnageant par spectroscopie UV-visible au cours du temps montre une disparition complète des QDs du milieu liquide en 16 h pour les trois matériaux modifiés (figure 47).



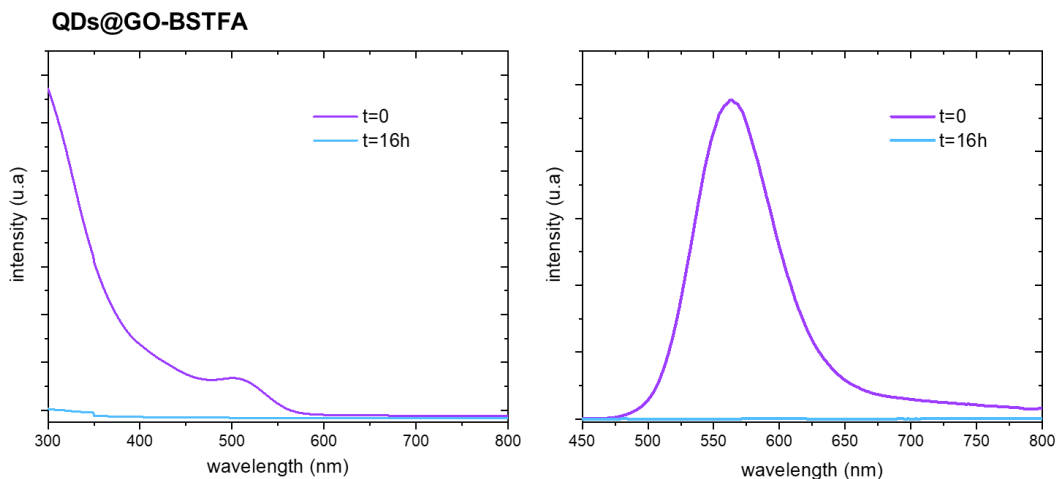
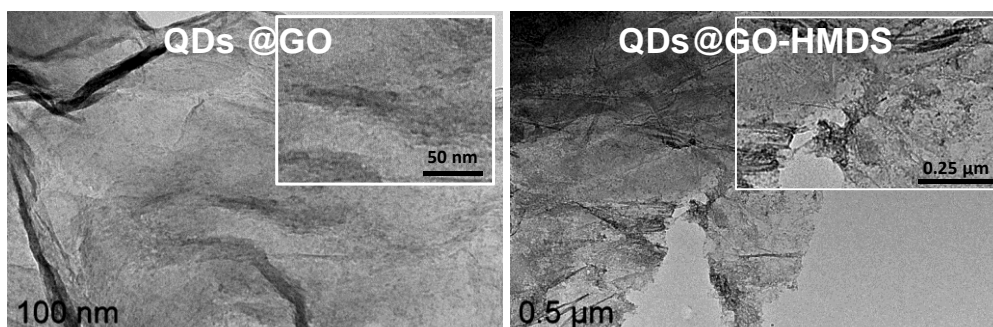


Figure 47. Variation de l'absorption (à gauche) et de photoluminescence (à droite) des QDs avec l'agitation

Les analyses TEM montrent la présence des QDs de petite taille et bien dispersés sur les feuilles du GO et de ses versions modifiées (figure 48). La taille des QDs avant l'immobilisation était de près de $2,4 \pm 0,3$ nm. Ceux supportés sur le GO présentent une taille moyenne de $2,7 \pm 0,4$ nm, ce qui signifie que les QDs sont bien dispersés en surface de GO. Il est à noter, l'utilisation de DMF comme co-solvant était obligatoire pour disperser les feuillets de GO avant d'immobiliser les QDs.

Les QDs supportés sur GO-TMSiM, GO-HMDS et GO-BSFTA sont également bien dispersés sur des feuilles de GO. Cela indique clairement que les GO modifiés conservent leur capacité à coordonner les QDs.

Les QDs ont donc été immobilisés avec succès sur GO-TMSiM, GO-HMDS et GO-BSFTA sans avoir recours à un solvant additionnel comme le DMF, grâce à leur meilleure dispersibilité obtenue par la fonctionnalisation (figure 48). Quel que soit le dérivé de GO utilisé, la photoluminescence des QDs disparaît totalement lors de leur immobilisation sur la surface du support carboné.



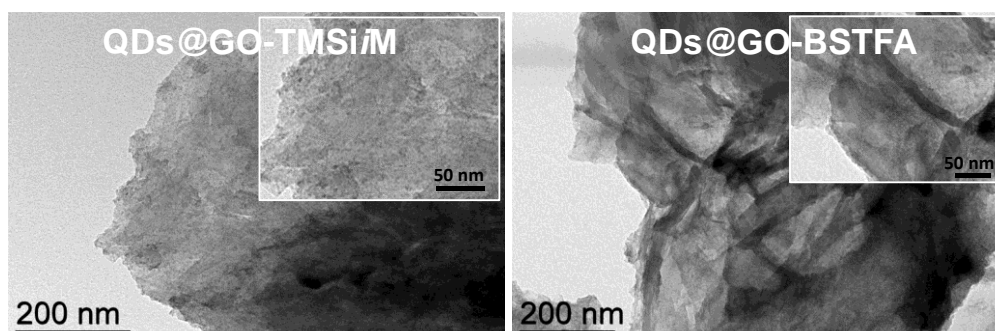


Figure 48. Images TEM de GO modifié après immobilisation des QDs

Bien que l'origine exacte du quenching reste à éclaircir et fera l'objet d'une étude plus approfondie, nous pouvons conclure à ce stade qu'une forte interaction électronique se produit au sein de l'interface QDs-GO quel que soit le groupement fonctionnel utilisé.

VI- Tests de photocatalyse hétérogène avec les QDs supportés par de l'oxyde de graphène et ses versions fonctionnalisées

Les QDs supportés sur le GO, le GO phosphorylé et les GO silylés ont été utilisés dans le cadre de la réduction du ferricyanure en ferrocyanure catalysée par les QDs d'InP/ZnS.

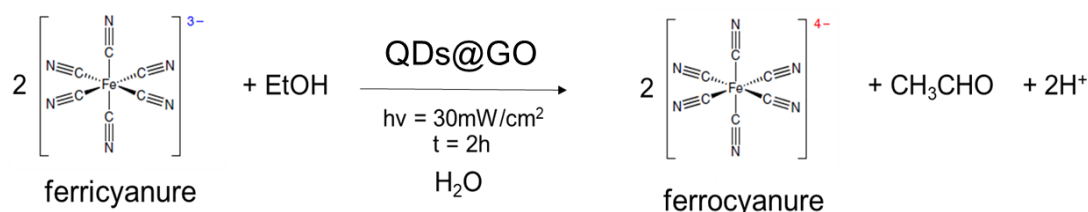


Schéma 8. Réduction de ferricyanure en ferrocyanure

La réaction a été réalisée dans les mêmes conditions (concentration du catalyseur, durée d'irradiation ainsi que l'intensité de puissance d'irradiation) que celles décrites au chapitre 2. La concentration du catalyseur (poudre de couleur orange des QDs supportés sur le GO modifié) utilisée est de 600 nM. La réaction a été suivie par spectroscopie UV-visible par la diminution de l'intensité du pic d'absorption du complexe ferricyanure de potassium à 420 nm. Le rendement de la réaction a été calculé à partir des spectres d'absorption.

A la fin de la réaction, le mélange a été centrifugé deux fois pour séparer le catalyseur (QDs supportés sur le support graphitique) de la solution. Cette dernière est analysée par spectroscopie UV-visible. Le catalyseur est ensuite réintroduit dans le mélange réactionnel pour le recycler.

Les résultats sont présentés dans la figure 49. En utilisant les QDs₅₀₈ verts supportés sur le GO, nous avons eu une conversion de 52% calculé sur le spectre UV-vis. 48% de conversion a été obtenue en utilisant les QDs supportés sur le PGO₁. En ce qui concerne les GO modifiés par silylation, des rendements de 43%, 34% et 24% ont été obtenus en utilisant GO-TMSiM, GO-BSTFA et GO-HDMS, respectivement.

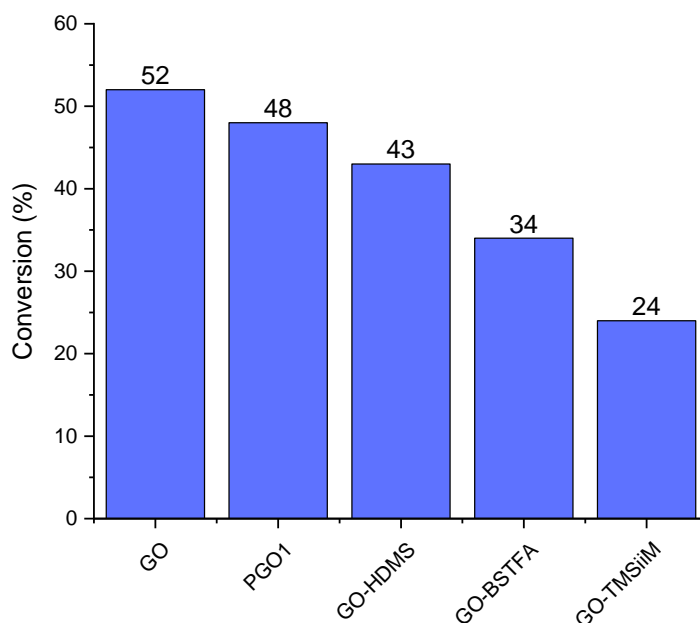


Figure 49. Conversion de la réaction pour chaque support

De cette étude, nous concluons que quelle que soit la fonctionnalisation, son effet n'est pas très pertinent sur le rendement de la réaction. Le rendement de la réaction n'est pas amélioré par rapport au GO dans aucun cas. Nous pouvons par contre supposer que la fonctionnalisation ne modifie pas le comportement électronique des QDs.

Une étude de recyclage des QDs supportés ont a été effectuée, le catalyseur hétérogène a été récupéré après la réaction catalytique par centrifugation, lavé et réutilisé dans la même réaction. Les résultats du recyclage du photocatalyseur sont présentés sous forme d'histogrammes dans la figure 50. En effet, pour les trois premiers cycles, le pourcentage de conversion de 52% n'a pas significativement diminué. Au-delà du 3^{ème} cycle, la conversion du complexe ferrique commence à diminuer jusqu'à 21% pendant le 5^{ème} cycle (figure 50). Ceci montre au moins que durant les trois premiers tests de recyclage, le catalyseur peut être recyclé sans dégradation ou désactivation significative.

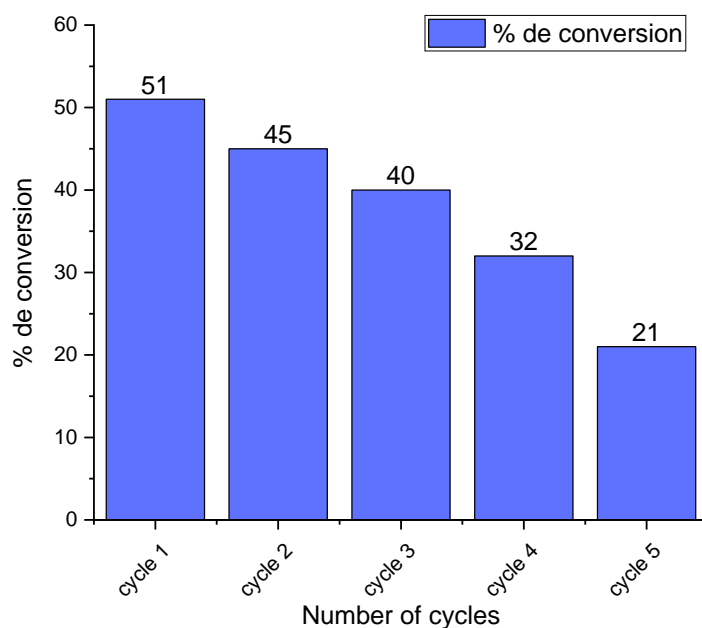


Figure 50. Tests de recyclage du catalyseur QDs@GO

VI- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par différents dérivés phosphorés et silylés. Nous avons montré que l'incorporation d'un fragment phosphoré dans la structure du GO lui confère une excellente stabilité thermique et chimique contournant les limitations du GO notamment son instabilité thermique. Dans le cas de la silylation (triméthylsilylation), la réactivité vis-à-vis de cinq produits commerciaux a été étudiée. Nous avons constaté une réactivité différente en fonction de l'agent de fonctionnalisation donnant lieu à différents matériaux dérivés de GO de polarité différente. GO et ses différentes variantes (GO phosphorylés et silylés) ont été ensuite utilisés comme supports des QDs. Enfin, les potentialités catalytiques des QDs supportés sur les différentes versions de GO ont été évaluées dans le cadre d'une réaction catalytique modèle.

Références bibliographiques

- [1] W. S. Hummers and R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1339-1339
- [2] D. Chen, H. Feng and J. Li, Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 6027-6053
- [3] A. Anouar, N. Katir, A.S. Mamede, A. Aboulaich, K. Draoui, S. Royer and A. El Kadib, Synthesis and multifaceted use of phosphorylated graphene oxide: growth of titanium dioxide clusters, interplay with gold nanoparticles and exfoliated sheets in bioplastics. *Mater. Chem. Front.*, **2019**, 3, 242-250.
- [4] Galande, C.; Mohite, A. D.; Naumov, A. V.; Gao, W.; Ci, L.; Ajayan, A.; Gao, H.; Srivastava, A.; Weisman, R. B.; Ajayan, P. M. Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide. *Scientific Reports*, **2011**, 1, 85.
- [5] E. Kusriani, F. Oktavianto, A. Usman, D. P. Mawarni, and M. I. Alhamid, Synthesis, characterization, and performance of graphene oxide and phosphorylated graphene oxide as additive in water-based drilling fluids, *Applied Surface Science*, **2020**, 506, 145005.
- [6] Ferrari, A. C., and Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nature nanotechnology*, 2013, **8**, 235-246.
- [7] W. Wang, X. Wang, Y. Pan, K. M. Liew, O. A. Mohamed, L. Song, Y. Hu, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2017**, 56, 6664-6670.
- [8] C. Presti, J. G. Alauzun, D. Laurencin, and P. H. Mutin, Improvement of the oxidative stability of nanodiamonds by surface phosphorylation, *Chem. Mater.* **2013**, 10, 2051–2055.
- [9] N. J. Clayden, P. Pernice, Aand A. Aronne, Clayden, Multinuclear NMR study of phosphosilicate gels derived from POCl₃ and Si (OC₂H₅)₄, *Journal of non-crystalline solids*, **2005**, 351(3), 195-202.
- [10] B. J. Cade-Menun, Characterizing phosphorus in environmental and agricultural samples by ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Talanta*, **2005**, 66, 359–371.
- [11] Gao, W. In Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications; Gao, W., Ed.; Springer International Publishing: Cham, **2015**, p 1.
- [12] Y. Cai, C. Wu, Z. Liu, L. Zhang, L. Chen, J. Wang, X. Wang, S. Yang, S. Wang, Fabrication of a phosphorylated graphene oxide–chitosan composite for highly effective and selective capture of U (VI), *Environ. Sci: Nano*, **2017**, 4, 1876-1886.
- [13] Jiang, G., Su, Y., Li, M., Hu, J., Zhao, B., Yang, Z., and Wei, H. Synthesis and optoelectronic properties of reduced graphene oxide/InP quantum dot hybrids, *RSC advances*, **2016**, 6, 97861-97864.
- [14] K. A. Koyano, T. Tatsumi, Y. Tanaka and S. Nakata, Stabilization of mesoporous molecular sieves by triméthylsilylation, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 9436-9440
- [15] J. McMurry, Organic Chemistry, 7th Edition edn., **2008**
- [16] D. C. DeJongh, T. Radford, J. D. Hribar, S. Hanessian, M. Bieber, G. Dawson and C. C. Sweeley, Analysis of triméthylsilyl derivatives of carbohydrates by gas chromatography and mass spectrometry, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 1728-1740.

- [17] J.-S. Chen, Y.-F. Ke, H.-Y. Lin, W. Lin, W.-C. Yen, H.-R. Wu and S.-Y. J. S. Luo, Development of a novel method for trimethylsilylation of saccharides, *Synthesis*, **2021**, 53, 2000-2006
- [18] Y. Matsuo, T. Tabata, T. Fukunaga, T. Fukutsuka and Y. Sugie, Preparation and characterization of silylated graphite oxide, *Carbon*, **2005**, 43, 2875-2882.
- [19] N. K. Noel, M. Congiu, A. J. Ramadan, S. Fearn, D. P. McMeekin, J. B. Patel, M. B. Johnston, B. Wenger and H. J. Snaith, *Joule*, **2017**, 1, 328-343
- [20] T. Cottineau, M. Richard-Plouet, J.-Y. Mevellec and L. Brohan, Hydrolysis and Complexation of N,N-Dimethylformamide in New Nanostructured Titanium Oxide Hybrid Organic–Inorganic Sols and Gel, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 12269-12274.
- [21] J. Duchoslav, A. Lumetzberger, D. Leidlmair, M. Kehrer, G. Säckl, S. Breitenbach, C. Unterweger, C. Fürst and D. Stifter, Development of a method for vapour phase trimethylsilylation of surface hydroxyl groups, *Surf. Interfaces*, **2021**, 23, 100957.
- [22] J. Bu and H. K. Rhee, Silylation of Ti-MCM-41 by trimethylsilyl-imidazole and its effect on the olefin epoxidation with aqueous H₂O₂, *Catal. Lett*, **2000**, 66, 245-249.
- [23] J.-B. Wu, M.-L. Lin, X. Cong, H.-N. Liu and P.-H. Tan, Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices, *Chem. Soc. Rev*, **2018**, 47, 1822-1873
- [24] Surabhi, D. Sah, J. Shabir, P. Gupta and S. Mozumdar, Imidazole-Functionalized Porous Graphene Oxide Nanosheets Loaded with Palladium Nanoparticles for the Oxidative Amidation of Aldehydes, *ACS Appl. Nano Mater*, **2022**, 5, 5776-5792
- [25] Y. Dai, X. Ruan, Z. Yan, K. Yang, M. Yu, H. Li, W. Zhao and G. He, Imidazole functionalized graphene oxide/PEBAX mixed matrix membranes for efficient CO₂ capture, *Sep. Purif. Technol*, **2016**, 166, 171-180
- [26] T. Das, S. Sengupta, A. Jana, A. Pal, I. Roy, S. Sardar, N. R. Saha, S. Ghosh and A. Bandyopadhyay, Graphene oxide grafted hyperbranched poly (vinyl imidazole) with ionic liquid components as a potential carbon dioxide scrubber, *React. Funct. Polym*, **2020**, 146, 104432.
- [27] L. Lei, J. Shan, J. Hu, X. Liu, J. Zhao and Z. Tong,] Co-curing effect of imidazole grafting graphene oxide synthesized by one-pot method to reinforce epoxy nanocomposites, *Compos. Sci. Technol*, **2016**, 128, 161-168.
- [28] R. Wasylishen, G. Birdi and A. C. Janzen, Hydrolysis and intermolecular silyl exchange in N-(trimethylsilyl) imidazole and N-(trimethylsilyl)-2-methylimidazole, *Inorg. Chem*, **1976**, 15, 3054-3056.
- [29] I. S. Protsak, Y. M. Morozov, W. Dong, Z. Le, D. Zhang and I. M. Henderson, A ²⁹Si, ¹H, and ¹³C Solid-State NMR Study on the Surface Species of Various Depolymerized Organosiloxanes at Silica Surface, *Nanoscale Research Letters*, **2019**, 14, 160.
- [30] P. Y. Jouan, M. C. Peignon, C. Cardinaud and G. Lempérière, Characterisation of TiN coatings and of the TiN/Si interface by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci*, **1993**, 68, 595-603
- [31] L.-Y. Chen and F. Chau-Nan Hong, Surface tension studies of (Si, N)-containing diamond-like carbon films deposited by hexaméthylidisilazane, *Diam. Relat. Mater*, **2003**, 12, 968-973

- [32] M. Šetka, R. Calavia, L. Vojkůvka, E. Llobet, J. Drbohlavová and S. Vallejos, Raman and XPS studies of ammonia sensitive polypyrrole nanorods and nanoparticles, *Sci. Rep.*, **2019**, 9, 8465.
- [33] V. Krishnamurthy, I. L. Kamel and Y. Wei, Analysis of plasma polymerization of allylamine by FTIR, *J. Polym. Sci.*, **1989**, 27, 1211-1224.
- [34] N. Katir, A. Benayad, D. Rouchon, N. Marcotte, N. El Brahmi, J. P. Majoral, M. Bousmina and A. El Kadib, Interfacial complexation driven three-dimensional assembly of cationic phosphorus dendrimers and graphene oxide sheets, *Nanoscale Adv.*, **2019**, 1, 314-321.
- [35] S. P. Von Halasz Und and O. Glemser, Darstellung und Eigenschaften von N-Heptafluorisopropyl- und N= Trifluoracetyl-schwefeldichloridimid und -schwefeloxidimid sowie N.O-Bis-trimethylsilyl-trifluoracetimidssäure, *Chem. Ber.*, **1970**, 103, 553-560.
- [36] X.-D. Wang, Z.-X. Shen, T. Sang, X.-B. Cheng, M.-F. Li, L.-Y. Chen and Z.-S. Wang, Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetraethyl-orthosilicate, *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**, 341, 23-29.
- [37] S. S. Abbas, G. J. Rees, N. L. Kelly, C. E. J. Dancer, J. V. Hanna and T. McNally, Facile silane functionalization of graphene oxide, *Nanoscale*, **2018**, 10, 16231-16242.
- [38] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso and J. M. D. Tascón, Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir*, **2008**, 24, 10560-10564
- [39] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro and H. Garcia, Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 312, 99-148
- [40] H.-Y. Zhuo, X. Zhang, J.-X. Liang, Q. Yu, H. Xiao and J. Li, Theoretical understandings of graphene-based metal single-atom catalysts: stability and catalytic performance, *Chem. Rev.*, **2020**, 120, 12315-12341
- [41] R. Gusmão, M. Veselý and Z. Sofer, Recent developments on the single atom supported at 2D materials beyond graphene as catalysts, *ACS Catal.*, **2020**, 10, 9634-9648.
- [42] Y.-F. Xu, M.-Z. Yang, B.-X. Chen, X.-D. Wang, H.-Y. Chen, D.-B. Kuang and C.-Y. Su, A CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dot/Graphene Oxide Composite for Photocatalytic CO₂ Reduction, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 5660-5663

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé des photocatalyseurs hétérogènes à base de nanocristaux semi-conducteurs (ou quantum dots - QDs) de phosphore d'indium. Ces QDs non toxiques ont été supportés sur des matrices fonctionnalisées de silices mésoporeuses de type SBA-15 ou d'oxyde de graphène. Les systèmes qui en résultent ont été caractérisés et ensuite utilisés en tant que photocatalyseurs hétérogènes dans une réaction de réduction du ferricyanure de potassium en ferrocyanure de potassium.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les QDs, leurs propriétés optiques et électroniques attrayantes, l'évolution de leur synthèse et les domaines d'application notamment la catalyse photo-assistée. Des études récentes ont montré l'activité catalytique des QDs à base de cadmium dans divers types de réactions chimiques (couplage carbone-carbone et carbone-azote, dépolymérisation de molécules modèles de la biomasse...). En revanche, dans le cas des QDs à base de phosphore d'indium, une seule étude a été rapportée dans la littérature sur leur activité catalytique. Ce travail présente deux réactions : la réduction d'un complexe ferrique et le couplage carbone-carbone entre la 1-phénylpyrrolidine et la phényl(trans-styryl)sulfone. Dans une seconde partie du chapitre bibliographique, nous avons présenté un état de l'art sur les matériaux poreux notamment siliciques, leur mécanisme de synthèse et les méthodes de fonctionnalisation permettant d'ajuster leurs propriétés notamment la polarité. Ces matériaux présentent des avantages liés à leurs grandes surfaces spécifiques et leur diamètre de pores approprié pour confiner les QDs pour une utilisation en catalyse hétérogène. Ce chapitre s'achève par une synthèse bibliographique sur les matériaux dérivés du graphène. Grâce à ses propriétés électroniques exceptionnelles, le graphène et son analogue oxydé (oxyde de graphène) ont attiré beaucoup d'attention dans divers domaines et en particulier la catalyse. La possibilité de fonctionnaliser ces matériaux permet de leur conférer de nouvelles propriétés pour favoriser leurs applications. Il s'agit principalement de l'amélioration de la stabilité thermique et colloïdale surtout dans les solvants apolaires.

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit en détails la synthèse de deux tailles différentes de QDs d'InP/ZnS en se reposant sur une méthode précédemment décrite dans la littérature. Cette méthode est facile à mettre en œuvre, reproductible et consiste en l'utilisation d'un précurseur de phosphore peu coûteux : la tris(diéthylamino)phosphine. Il a été ainsi possible de disperser ces QDs dans l'eau tout en conservant leurs propriétés optiques, en effectuant un échange de ligand entre l'oléylamine initialement présente en surface par différents ligands de

type acide mercaptocarboxylique : l'acide mercaptoacétique, l'acide mercaptopropanoïque, l'acide 11-mercaptoundécanoïque et l'acide mercaptobenzoïque. Cette étape d'échange de ligand des QDs a permis de les utiliser pour catalyser la réaction de réduction du complexe hexacyanoferrique dans l'eau. L'effet du ligand sur la réaction photocatalytique a été étudié : des conversions de 28%, 42% et 100% ont été obtenus en utilisant les QDs stabilisés respectivement par l'acide 11-mercaptoundécanoïque, l'acide mercaptopropanoïque et l'acide mercaptobenzoïque. Des études de photoluminescence résolue dans le temps ont été réalisées pour étudier la dynamique de l'exciton, mesurer son temps de vie et étudier les différents chemins de recombinaison. Ces mesures ont montré qu'un transfert d'électron très rapide (5 ps) se fait de la bande de conduction des QDs vers l'acide mercaptobenzoïque alors qu'aucun des autres acides ne présente ce phénomène. Ce transfert de charge très efficace pourrait donc être à l'origine de l'activité photocatalytique remarquable des QDs stabilisés par l'acide mercaptobenzoïque.

Dans le troisième chapitre, la synthèse de différentes silices mésoporeuses de type SBA-15 a été présentée. Nous avons pu ajuster la polarité en introduisant des groupements aryles dans les murs de silice conduisant à des matériaux hybrides organiques-inorganiques. Les QDs ont été supportés sur les silices avec des taux d'immobilisation qui dépendent de l'hydrophobie de la silice. Par la suite, une fonctionnalisation de la surface des pores de SBA-15 par des fonctions chimiques (thiol, acide carboxylique, amine) a été réalisée par la méthode de co-condensation. Cette fonctionnalisation a permis l'obtention des silices modifiées en surface des pores (contrairement à la fonctionnalisation des murs dans le cas précédent). Les propriétés texturales (surface spécifique, volume et diamètre des pores) varient en fonction de l'agent de fonctionnalisation greffé sur les surfaces des pores des silices. Par exemple, dans le cas de la silice fonctionnalisée avec le groupement acide carboxylique, le diamètre des pores est supérieur à celui des autres matériaux de silice (6,7 Å contre 5,6 Å dans le cas de la silice non fonctionnalisée). Enfin, les QDs stabilisés par l'oléylamine et par l'acide mercaptobenzoïque et supportés sur la silice SBA-15 ont été utilisés en tant que photocatalyseurs hétérogènes dans la réaction de réduction du complexe de ferricyanure en ferrocyanure. Dans le cas des QDs stabilisés par l'oléylamine, une conversion de 52% a été obtenue en utilisant une concentration de 2,5 µM de QDs tandis que dans le cas des QDs stabilisés par l'acide mercaptobenzoïque, une conversion similaire (51%) a été obtenue à une concentration 4 fois plus faibles en QDs (600 nM). Il est à noter qu'avec une concentration de 600 nM en QDs stabilisés par l'oléylamine, nous n'avons pas eu de conversion du complexe ferrique. Ceci montre donc l'effet

du ligand dans cette réaction et confirme les résultats obtenus en catalyse homogène. A la fin de la réaction de catalyse, les QDs supportés sur les silices ont pu être récupérés par centrifugation à basse vitesse (5000tr/min) et ont pu être recyclés cinq fois pour la même réaction avec une conservation de la conversion.

Le quatrième chapitre est consacré à la préparation et la caractérisation de l'oxyde de graphène (GO) mais aussi à sa fonctionnalisation. Deux types de fonctionnalisation ont été discutés : la phosphorylation et la triméthylsilylation. La phosphorylation de GO a été effectuée en utilisant trois précurseurs de phosphore différents : le trichlorure de phosphore, l'acide phosphorique et l'anhydride phosphorique. La phosphorylation réussie dans les trois cas a été confirmée par des caractérisations par RMN de phosphore à l'état solide avec la formation des liaisons C-O-P sur la surface de GO. Nous avons montré que l'incorporation d'un fragment phosphoré dans la structure du GO lui confère une excellente stabilité thermique (dégradation à 800°C dans le cas de GO phosphorylé par le trichlorure de phosphore au lieu de 400°C dans le cas de GO). Ensuite, nous avons discuté la triméthylsilylation de GO en utilisant cinq précurseurs différents. De manière surprenante, nous avons constaté une réactivité différente en fonction de l'agent de fonctionnalisation donnant lieu à différents matériaux dérivés de GO de polarité différente. Spécifiquement : i) le chlorure de triméthylsilyle et le triflate de triméthylsilyle ne permettent pas la triméthylsilylation de GO, ii) le triméthylsilylimidazole réagit plutôt par son groupement imidazole avec élimination simultanée des groupements triméthylsilyle, iii) les réactifs *bis*-silylés comme l'hexaméthylidisilazane et le N,O-*bis*-triméthylsilyl-trifluoroacétamide permettent d'ancrer un bras fonctionnel tout en libérant le deuxième groupement triméthylsilyle. De manière surprenante, la fonctionnalisation avec le triméthylsilylimidazole s'est avérée conférer au GO une surface amphiphile car le GO-TMSiM peut être facilement dispersé dans l'eau, le toluène, l'éthanol et l'hexane et les dispersions restent stables pour les trois premiers solvants. Par la suite, les QDs₅₀₈ ont été immobilisés sur tous les matériaux dérivés de graphène (phosphorylés et silylés) dans le but de les utiliser en photocatalyse hétérogène dans la réaction de réduction du complexe ferrique. En utilisant les QDs supportés sur GO, une conversion de 52% a été obtenue, 48% dans le cas des QDs supportés sur GO phosphorylé par le trichlorure de phosphore, 43% dans le cas des QDs immobilisés sur GO-HMDS, 34% dans le cas des QDs supportés sur GO-BSTFA et enfin 21% dans le cas des QDs supportés sur GO-TMSiM. Bien que l'effet de la fonctionnalisation n'améliore pas le rendement de la réaction, nous pouvons conclure qu'elle ne modifie pas le

comportement électronique de GO. A la fin de la réaction, les QDs supportés sur le GO ont pu être récupérés par centrifugation et réutilisés cinq fois.

Pour la continuité de ce travail, des études plus approfondies sur le mécanisme de transfert de charge/d'énergie sont envisagées, en particulier par la mise en place d'études électrochimiques. La compréhension des phénomènes de transfert d'énergie ou de charge nous aideront à cibler efficacement des systèmes photocatalytiques. Egalement, une étude de stabilisation des QDs avec des ligands de type NHC (carbènes N-hétérocycliques) a été initiée. Les résultats préliminaires montrent que ces ligands sont de bons stabilisants pour les QDs en leur assurant également une dispersion dans l'eau. Concernant la photocatalyse hétérogène, d'autres types de supports des QDs seront exploités. Le nitrure de carbone graphitique est un nanomatériau semi-conducteur et qui a attiré beaucoup d'attention dans le domaine de photocatalyse. Son association avec les QDs de CdSe a été récemment décrite dans la littérature et le composite a été utilisé pour photocatalyser une réaction de production d'hydrogène et les résultats sont prometteurs. Des tests préliminaires d'immobilisation des QDs de deux tailles sur le g-C₃N₄ ont été déjà réalisés, 64% des QDs₅₈₄ ont été supportés contre 90% des QDs₅₀₈.

Partie expérimentale

Table des matières

I- Conditions de manipulation.....	203
II- Réactifs.....	203
II.1- Solvants	203
II.2- Précurseurs de synthèse des QDs d'InP/ZnS.....	204
II.3- Précurseurs de synthèse des silices mésoporeuses	205
II.4- Précurseurs de préparation des matériaux de graphène.....	206
II.5- Réactifs utilisés dans les réactions de photocatalyse.....	206
III- Techniques de caractérisation	207
III.1- Spectroscopie d'absorption	207
III.2- Spectroscopie de photoluminescence.....	207
III.3- Spectroscopie de photoluminescence résolue dans le temps	207
III.4- Diffraction des Rayons-X.....	208
III.5- Microscopie électronique en transmission	208
III.6- Analyses élémentaires	208
III.7- Résonance magnétique nucléaire	209
III.8- Spectroscopie Infrarouge.....	209
III.9- Analyse thermogravimétrique	209
III.10- Adsorption – désorption d'azote	209
III.11- Microscopie électronique à balayage	209
IV- Réactions photocatalytiques	210
IV.1- Sources d'irradiation des QDs pour les réactions de photocatalyse	210
IV.2- Réaction de couplage C-C photocatalysée par les QDs d'InP/ZnS	210
IV.3- Réaction de réduction de ferricyanure de potassium catalysée par les QDs d'InP/ZnS	210
210	
V- Expériences du chapitre 2	211
V.1- Synthèse des cœurs InP rouges	211
V.2- Synthèse des cœurs InP verts	211
V.3- Enrobage des cœurs InP par ZnS	212
V.4- Lavage des QDs InP/ZnS	212
V.5- Echange de ligand	213
V.5.1- Echange de l'oléylamine avec l'acide 11-mercaptoundécanoïque	213

V.5.2- Echange de l'oléylamine avec l'acide mercaptoacétique, mercaptopropanoïque et mercaptobenzoïque.	213
VI- Expériences du chapitre 3	213
VI.1- Synthèse du matériau T100.....	213
VI.2- Synthèse du matériau B100.....	214
VI.3- Synthèse du matériau T50.....	214
VI.4- Synthèse du matériau SBA-SH	214
VI.5- Synthèse du matériau SBA-CO ₂ H	215
VI.6- Synthèse du matériau SBA-NH ₂	215
VI.7- Synthèse du matériau SBA-diamine	215
VI.8- Synthèse du matériau SBA-triamine.....	215
VI.9- Immobilisation des QDs InP/ZnS sur les différents matériaux de silice	215
VII- Expériences du chapitre 4	216
VII.1- Préparation de l'oxyde de graphène	216
VII.2- Préparation du matériau PGO ₁ (oxyde de graphène phosphorylé avec POCl ₃)	217
VII.3- Préparation du matériau PGO ₂ (oxyde de graphène phosphorylé avec H ₃ PO ₄).....	217
VII.4- Préparation du matériau PGO ₃ (oxyde de graphène phosphorylé avec P ₂ O ₅).....	217
VII.5- Synthèse de GO-HDMS	217
VII.6- Synthèse de GO-HDMS anhydre.....	218
VII.7- Synthèse de GO-TMSiM	218
VII.8- Synthèse de GO-BSTFA.....	218
VII.9- Synthèse de GO-TMSiCl.....	218
VII.10- Synthèse de GO-TMSiOTf	218
VII.11- Réaction de contrôle du TMSiCl et DMF.....	219
VII.12- Synthèse des QDs InP/ZnS	219
VII.13- Support des QDs sur les oxydes de graphène silylés.....	219
Références bibliographiques	220

I- Conditions de manipulation

Tous les composés utilisés pour la synthèse des QDs sont stockés à l'abri de l'air et les réactions sont conduites à l'abri de l'air, en utilisant la boîte à gants et de la ligne de Schlenk. Après chaque réaction, des solvants organiques sont utilisés pour laver l'intérieur du récipient de réaction, qui est ensuite placé dans le bain de base (contenant de l'hydroxyde de potassium et de l'éthanol) pendant au moins trois heures, suivi d'un rinçage et d'une exposition au bain d'acide (contenant HCl aqueux) pendant la nuit. Ensuite, la verrerie est soigneusement rincée avec de l'eau, de l'éthanol et de l'acétone, et placée dans un four à 110°C pendant au moins six heures avant utilisation.

Le transfert de la verrerie chaude dans la boîte à gants se fait rapidement pour éviter la condensation, et pour la même raison, la verrerie est conservée dans le sas de la boîte à gants pendant au moins 20 minutes et laissée refroidir avant d'ajouter des réactifs.

Les cuvettes et les barreaux d'agitation magnétiques sont rincés après chaque utilisation avec des solvants organiques, puis exposés à l'eau régale pendant au moins 30 minutes avant un rinçage approfondi avec de l'eau, de l'éthanol, de l'acétone et une mise au four pendant au moins une heure avant utilisation.

Des cuvettes étanches sont utilisées pour empêcher l'exposition des nanoparticules sensibles pendant les caractérisations optiques.

Pour la préparation des différents supports des QDs (silices mésoporeuses et les matériaux de graphène), toutes les synthèses sont effectuées à l'air sous la hotte.

II- Réactifs

II.1- Solvants

Le tableau répertorie les solvants utilisés dans les études de synthèse, de précipitation, de lavage et de RMN. Ceux marqués avec une étoile (*) sont purifiés dans un appareil de purification des solvants « PureSolv-MD (Multiple Dispensing System)-7 ». Les solvants sont dégazés et stockés sur tamis moléculaires (diamètre 4Å) et stockés dans la boîte à gants remplie d'argon. Ceux qui ne sont pas marqués en étoile (*) ne sont pas séchés dans le purificateur de solvants mais simplement dégazés et stockés dans la boîte à gants. Les exceptions sont l'acétone, le méthanol et l'éthanol, qui sont stockés dans des flacons de Schlenk fermés sous argon sur la paillasse.

Tableau 1 : Liste des solvants (*solvant purifié à l'aide du purificateur de solvant), PF : point de fusion, PE : point d'ébullition

Nom	Formule	Fournisseur	Pureté (%)	PF/PE (°C)
Acétone	(CH ₃) ₂ CO	VWR Chemicals	99.0	-95/56
Chloroforme	CHCl ₃	Sigma-Aldrich	>99,8	-63/61
Chloroforme-d	CDCl ₃	Eurisotop	99.5	-63/61
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	Sigma-Aldrich	99.8	-114/78
1-octadécène	CH ₂ =CH(CH ₂) ₁₅ CH ₃	Sigma-Aldrich	95.0	15/315
Oléylamine	C ₁₈ H ₃₅ NH ₂	Sigma-Aldrich	95.0	21/364
Pentane*	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	Fisher Scientific	99.0	-130/63
Toluène*	C ₆ H ₅ (CH ₃)	Fisher Scientific	99.0	-95/111
THF*	C ₄ H ₈ O	Fisher Scientific	99.0	-108/66
TOP	P[CH ₃ (CH ₂) ₇] ₃	Strem Chemicals	97	52/408
Méthanol	CH ₃ OH	Sigma-Aldrich	99.0	-97/64
Eau distillée	H ₂ O	-	-	0/100
DMF	C ₃ H ₇ NO	Sigma Aldrich	99.8	-61/153

II.2- Précurseurs de synthèse des QDs d'InP/ZnS

Les précurseurs (Tableau 2) ont été utilisés sans purification supplémentaire. Ils sont conditionnés sous argon sauf les ligands de type acide mercaptocarboxylique qui sont stockés sous air.

Tableau 2. Liste des précurseurs utilisés pour la synthèse des QDs et les échanges de ligand

Nom	Formule	Fournisseur	Pureté (%)	M (g/mol)
Chlorure d'indium	InCl ₃	Sigma-Aldrich	>99,99	221,18
Iodure d'indium	InI ₃	Sigma-Aldrich	99,99	495,53
Chlorure de zinc	ZnCl ₂	Sigma-Aldrich	>99,99	136,28
Soufre	S	Sigma-Aldrich	99,98	32,07
Stéarate de zinc	Zn[CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COO] ₂	Sigma-Aldrich	10-12% Zn	632,33
tris(diéthylamino)phosphine	P(NEt ₂) ₃	Sigma-Aldrich	97	247,36

Acide mercaptoacétique	HSCH ₂ CO ₂ H	Sigma-Aldrich	98	92,12
Acide mercaptoundécanoïque	HS(CH ₂) ₁₀ CO ₂ H	Sigma-Aldrich	95	218,36
Acide mercaptopropanoïque	HSCH ₂ CH ₂ CO ₂ H	Sigma-Aldrich	>99	106,14
Acide mercaptobenzoïque	p-HSC ₆ H ₄ CO ₂ H	Sigma-Aldrich	90	154,19
Hydroxyde de tétraméthylammonium	(CH ₃) ₄ N(OH).5H ₂ O	Sigma-Aldrich	25	181,23

II.3- Précurseurs de synthèse des silices mésoporeuses

Tous les réactifs de synthèse des différents matériaux de silice mésoporeuse sont stockés dans le réfrigérateur dans des conditions ambiantes et utilisés sans purification supplémentaire. Ces réactifs sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3. Liste des précurseurs utilisés pour la synthèse des silices mésoporeuses

Nom	Formule	Fournisseur	Pureté (%)	M (g/mol)
Pluronic P123	-	Sigma Aldrich	-	-
Tetraéthoxysilane	Si(OCH ₂ CH ₃) ₄	Alfa Aesar	98	208,33
1,4-bis(triéthoxysilyl)benzène	C ₆ H ₄ (Si(OC ₂ H ₅) ₃) ₂	Sigma Aldrich	96	402,63
3-mercaptopropyl)-triéthoxysilane	HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	Alfa Aesar	94	196,34
carboxyéthylsilanetriol	C ₃ H ₆ Na ₂ O ₅ Si	Gelest	25	196,14
3-aminopropyl)-triéthoxysilane	H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	Alfa Aesar	98	221,37
triméthoxysilylpropyléthylènediamine	C ₈ H ₂₂ N ₂ O ₃ Si	Sigma Aldrich	97	222,36
triméthoxysilylpropyldiéthylènetriamine	C ₁₀ H ₂₆ N ₃ O ₃ Si	Sigma Aldrich	-	265,43

II.4- Précurseurs de préparation des matériaux de graphène

Les réactifs utilisés pour l'oxydation du graphite et la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène sont donnés dans le tableau 4. Ils ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Tableau 4. Liste des précurseurs utilisés pour la synthèse des matériaux de graphène

Nom	Formule	Fournisseur	Pureté (%)	M (g/mol)
Graphite	C	Sigma Aldrich	-	12,01
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Loba Chemie	98	98,07
Acide chlorhydrique	HCl	RPE	37	36,461
Permanganate de potassium	KMnO ₄	Solvachim	99	158,03
Nitrate de sodium	NaNO ₃	Alfa aesar	99	84,99
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	Solvachim	30	34,01
Trichlorure de phosphoryle	POCl ₃	Sigma Aldrich	99	153,33
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	Fluka	85-90	96,00
Pentoxyde de phosphore	P ₂ O ₅	Sigma Aldrich	99	141,94
Hexaméthylidisilazane	HN[Si(CH ₃) ₃] ₂	Sigma Aldrich	99,9	161,39
1-(triméthylsilyl)imidazole	C ₆ H ₁₂ N ₂ Si	Sigma Aldrich	98	140,26
Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide	C ₆ H ₁₈ F ₃ ONSi ₂	Sigma Aldrich	99	257,40
Chlorure de triméthylsilyle	(CH ₃) ₃ SiCl	Alfa aesar	98	108,64
Triflate de triméthylsilyle	CF ₃ SO ₃ Si(CH ₃) ₃	Sigma Aldrich	99	222,26

II.5- Réactifs utilisés dans les réactions de photocatalyse

Tous les produits commerciaux utilisés dans les réactions de photocatalyse sont listés dans le tableau 5 ci-dessous. Ils ont été stockés en boîte à gants (sauf le ferricyanure de potassium) et utilisés sans aucune purification supplémentaire.

Tableau 5. Liste des précurseurs utilisés dans les réactions de photocatalyse

Nom	Formule	Fournisseur	Pureté (%)	M (g/mol)
Ferricyanure de potassium	K ₃ Fe(CN) ₆	Sigma Aldrich	>99	329,24
1-phénylpyrrolidine	C ₁₀ H ₁₃ N	Alfa aesar	98	147,22
phényl(trans-styryl)sulfone	C ₁₄ H ₁₂ O ₂ S	Alfa aesar	96	244,32

acétate de césium	CH ₃ COOCs	Sigma Aldrich	99	191,95
1,3,5-trimethoxybenzène	C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₃	Sigma Aldrich	99	168,19

III- Techniques de caractérisation

III.1- Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre UV-vis-NIR à balayage Perkin Elmer lambda 35 dans des cuves en quartz hermétiques de 2 mm de trajet optique. La résolution de l'spectromètre est de 0,2 nm. Les cuvettes en quartz utilisés sont d'abord lavées avec de l'eau régale et ensuite rincées avec du toluène et éthanol, séchées à l'étuve et enfin entrées en boîte à gants.

Pour les synthèses des QDs, une goutte des QDs est récupérée à l'aide d'une pipette Pasteur et placée dans la cuvette contenant le toluène.

Dans le cas des manips de l'immobilisation des QDs sur les différents supports (différents silices mésoporeuses, l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène modifié), des cuvettes en Quartz étanches de 4ml ont été utilisées.

III.2- Spectroscopie de photoluminescence

Les spectres de photoluminescence ont été enregistrés dans une cuve UV hermétique de 2 mm de trajet optique au moyen d'un fluorimètre de marque PTI (Photon Technology International) avec une lampe Xénon. Le détecteur utilisé est un détecteur UV-Visible (200-900 nm). Les cuves sont préparées de la même manière que pour la spectroscopie d'Absorption UV-vis. Les mesures sont prises entre 450 nm et 700 nm, la longueur d'onde d'excitation est 420 nm.

III.3- Spectroscopie de photoluminescence résolue dans le temps

Pour les mesures d'émission résolues dans le temps (émission TR), des expériences ont été réalisées à l'aide d'impulsions laser de 1,5 ps générées par un laser Ti:Sa à verrouillage de mode accordable. Un sélecteur d'impulsions a été utilisé pour réduire le taux de répétition de 80 MHz à 0,04 MHz et une unité de génération de deuxième harmonique a converti la longueur d'onde d'excitation à 390 nm. Le faisceau laser a été focalisé sur la cuvette (ou sur la lame de verre dans le cas des échantillons solides) sur un spot de diamètre 1/e d'environ 100 µm et une puissance moyenne de 50 µW. Le signal PL a été dispersé par un spectromètre f#-6.5 et détecté

en fonction du temps par une caméra à balayage synchronisé Hamamatsu avec une résolution temporelle globale de 25 ns.

III.4- Diffraction des Rayons-X

Les diffractogrammes des rayons X sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre Empyrean Panalytical en utilisant la radiation Co K α (1.789 Å et 6.9 keV). Ce dernier est équipé d'un détecteur linéaire X'Célébrator. La tension de travail est de 45 kV et le courant de 35 mA. L'erreur sur la mesure du diffractomètre est de 0,02°.

L'échantillon de QDs est dissous dans un minimum de pentane. La solution est déposée goutte par goutte sur un disque de silicium pour y créer une couche uniforme. Avant d'ajouter une nouvelle goutte nous attendons que le solvant se soit évaporé.

Les diffractogrammes sont enregistrés de 25° à 80°, avec un pas de 0,013° (soit une totalité de 4190 points), avec un temps de comptage de 440 secondes, donnant un enregistrement durant 2 heures et 7 minutes.

Dans le cas des silices mésoporeuses et les oxydes de graphène, les échantillons ont été dissous dans de l'éthanol et la solution est déposée sur un disque de silicium jusqu'à la formation d'une couche uniforme. Les diffractogrammes sont obtenus de 0,5° à 5°.

III.5- Microscopie électronique en transmission

Les microscopies ont été réalisées au centre de microscopie Raimond Castaing (UMS 3623). Le microscope utilisé pour les caractérisations est le JEOL JEM-1400. Ce dernier possède une tension accélératrice de 120kV. La cathode utilisée est du tungstène. La résolution du microscope est de 4.5 Å.

Les échantillons TEM ont été préparés en boîte à gants en laissant tomber une seule goutte d'une solution diluée de particules lavées dans du toluène ou du pentane sur une grille de cuivre recouverte de carbone et en laissant le solvant sécher lentement. Ensuite, la grille est alors séchée sous vide secondaire (2×10^{-4} bar) pendant au moins 3h pour éliminer les espèces volatiles. Les distributions de taille ont été déterminées en mesurant au moins 100 particules avec le logiciel ImageJ.

III.6- Analyses élémentaires

Les résultats de spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) ont été obtenues par le Mikroanalytisches Laboratorium Kolbe, à Oberhausen, en Allemagne. Les

échantillons des QDs sont analysés sous argon pour éviter l'exposition à l'air, alors que les échantillons de silice mésoporeuse sont analysés sous air.

III.7- Résonance magnétique nucléaire

Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C à en solution ont été enregistrés au Laboratoire de Chimie de Coordination sur un spectromètre Bruker Avance I 500 équipé d'une sonde de gradient-Z inverse (TBI, BB). Les spectres ont été enregistrés dans CDCl_3 à 293K.

A l'état solide, les spectres RMN MAS et/ou CP-MAS ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{29}Si et ^{19}F ont été enregistrés par Yannick Coppel au Laboratoire de Chimie de Coordination sur un spectromètre Bruker Avance III 400. Pour chaque échantillon, 50 mg de poudre sont pesés dans un rotor de ZrO_2 de 3.2 mm ou de 4mm dans la boîte à gants (dans le cas des QDs) et sous atmosphère ambiante dans le cas des matériaux de graphène et de silice. La rotation des échantillons a été réalisée à une vitesse de 16 ou 20 kHz à 293K.

III.8- Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier ont été obtenus avec un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum 100FT-IR sur des échantillons purs (ATR FT-IR). Le logiciel utilisé pour traiter les données est OMNIC.

III.9- Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur un METTLER TOLEDO, TGA/DSC 3+ en utilisant une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ de la température ambiante à 1000°C sous air ou argon.

III.10- Adsorption – désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K ont été obtenues avec un appareil Micromeritics. Avant chaque mesure, les échantillons ont été dégazés pendant 12 h à 80°C . La surface spécifique (S_{BET}) a été déterminée à partir des analyses BET dans la plage 0,04 à 1 p/p°.

III.11- Microscopie électronique à balayage

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été acquises à l'aide d'un microscope Jeol JEM7800F équipé d'un détecteur de rayons X (EDS) (Bruker XFlash6/60). Les échantillons sont préparés un jour avant la caractérisation. Les poudres sont étalées sur un scotch double face collé sur un disque en acier et séchés sous vide secondaire pendant au moins 3h.

IV- Réactions photocatalytiques

IV.1- Sources d'irradiation des QDs pour les réactions de photocatalyse

Les réactions de photocatalyse sont réalisées en utilisant une LED bleue à 450 nm d'une intensité de 1W. L'intensité au niveau de la paroi de la cuvette est réglable de 12mW/cm² à 400 mW/cm² est mesurée en utilisant un Wattmètre optique.

IV.2- Réaction de couplage C-C photocatalysée par les QDs d'InP/ZnS

Dans une cuvette étanche de 4 ml équipée d'un barreau magnétique, 0,08 mmol de phényl trans-styryl sulfone, 0,08 mmol de 1,3,5-triméthoxybenzène, 0,2 mmol de 1-phényl pyrrolidine, 0,24 mmol d'acétate de césium et 5 µM des QDs d'InP/ZnS ont été prélevés dans 1 ml de toluène et agité en boîte à gants pendant 15 min. Ensuite, la cuvette est fermée avec un bouchon étanche et sortie de la boîte à gants et irradiée à 30mW/cm² pendant 16h à 450 nm sous agitation continue. A la fin de la réaction, la cuvette est entrée dans la boîte à gants et transférée dans un Schlenk pour sécher le solvant sous vide en utilisant la rampe à vide. Le résidu est dissous dans le CDCl₃ et analysé par RMN ¹H.

Le rendement de la réaction de couplage C-C a été calculé à partir des spectres RMN ¹H par rapport au 1,3,5-triméthoxybenzène qui est utilisé comme étalon interne. Le pic 3H (δ 6,12, s) de l'étalon interne et la moyenne des deux pics de produit distinguables (1H, δ 6,25, dd et 1H, δ 6,5, d) ont été pris comme pics de référence pour calculer le rendement de la réaction.

IV.3- Réaction de réduction de ferricyanure de potassium catalysée par les QDs d'InP/ZnS

Dans une procédure reportée dans la littérature,¹ 300 µM de ferricyanure de potassium et 600 nM des QDs d'InP/ZnS stabilisés avec les ligands de type acide mercaptocarboxylique ont été ajoutés à 2 ml de solution aqueuse d'éthanol 5 M dans une cuvette en quartz. Le mélange réactionnel est irradié en plaçant la cuvette devant une LED bleue 1W (450 nm) à une distance d'environ 2 cm (intensité incidente = 30 mW.cm⁻²). La réaction est ensuite suivie par spectroscopie en fonction du temps.

En photocatalyse hétérogène, c'est-à-dire en utilisant les QDs d'InP/ZnS supportés sur la silice mésoporeuse ou ceux supportés sur l'oxyde de graphène, la poudre est d'abord pesée et mise dans la cuvette et 300 µM de ferricyanure de potassium dans 2 ml d'éthanol 5M sont ensuite ajoutés. Puis, la cuvette est placée devant la LED et irradiée pendant 2h à 30 mW.cm⁻².

Le mélange est centrifugé à 5000 tr/min pendant 1 min pour décanter la silice (qui diffuse la lumière lors de l'analyse d'absorption), et le surnageant est analysé par spectroscopie UV-vis.

Pour les tests de recyclage, la poudre des QDs supportés sur le support (silices mésoporeuses ou oxyde de graphène) et récupérée après centrifugation, lavée avec de l'éthanol, séchée sous vide et à nouveau placée dans la cuvette sur laquelle 2 ml de la solution de ferricyanure de potassium est ajouté. La cuvette est irradiée à la même puissance pendant 2h.

V- Expériences du chapitre 2

V.1- Synthèse des cœurs InP rouges

Dans la boîte à gants, 100 mg (0,45 mmol) de chlorure d'indium (III) InCl_3 , 300 mg (2,2 mmol) de chlorure de zinc (II) ZnCl_2 sont pesés dans de petits flacons. Ces poudres sont ensuite ajoutées dans un ballon tricol de 100ml contenant un agitateur magnétique. Le pilulier de l' InCl_3 est rincé avec 2 mL d'OLA, prélevé à la pipette à piston (celui du ZnCl_2 n'est pas rincé, le réactif est sous forme de petites billes dures et non collantes). Le ballon est ensuite complété de 3 mL d'OLA, pour en avoir en tout 5 mL. Le ballon est fermé et sorti de la boîte à gants. Sur la paillasse, le ballons est placé, sous agitation magnétique, dans un bain d'huile préalablement chauffé à 120°C et branché à la rampe à vide (avant d'être mis sous vide, on purge 3 fois le tuyau connecteur au vide-argon).

Après 30 minutes, le ballon est mis sous atmosphère inerte. Il est retiré du bain d'huile avant d'être placé dans un chauffe ballon pour être chauffé à 180°C, toujours sous agitation magnétique. Le réfrigérant à eau est mis en place, lui aussi sous flux d'argon. Il est alors prélevé, en BAG, à l'aide d'une seringue 1 mL, 0,45 mL (1,6 mmol) de $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ (Rapport indium : phosphore 1 : 3,6) et nous l'injectons rapidement dans le réacteur. La solution devient jaune instantanément puis la couleur devient orange et puis maronne. Le ballon est laissé sous agitation pendant 30 minutes à 180°C.

V.2- Synthèse des cœurs InP verts

Nous avons suivi le même protocole que pour la synthèse des QDs rouges sauf que le chlorure d'indium est remplacé par 224 mg (0,45 mmol) d'iodure d'indium (III) InI_3 . La couleur du milieu réactionnel après injection du précurseur de phosphore est plus clair que dans le cas des QDs rouges. La couleur devient jaune et puis orange foncé.

V.3- Enrobage des cœurs InP par ZnS

En premier les solutions pour l'enrobage sont préparées, dans deux piluliers de 15 mL hermétiques, avec un barreau aimanté. Dans le premier, il est pesé 0,01 mol de soufre et il y est ajouté 0,01 mol de trioctylphosphine (TOP) prélevés à la pipette à piston (solution préparée pour 2 synthèses). Le second pilulier contient 0,003 mol de Zn(stéarate)₂ et 8 mL d'ODE. Ils sont ensuite placés sous agitation magnétique.

Les injections pour la synthèse des coquilles sont faites à l'aide d'un pousse-seringue automatique où il est possible de régler la vitesse d'écoulement. Les solutions sont conservées en boîte à gants et elles y sont prélevées.

Deux injections de TOP-S sont faites. La première, en prélevant 1 mL de la solution à l'aide d'une seringue de 3 mL et injectée lentement (0,1 mL/min). La seconde, en prélevant 0,7 mL de la solution à l'aide d'une seringue de 1 mL et injectée lentement (0,07 mL/min).

Deux injection de la solution de Zn(stéarate)₂ sont réalisées. La première, en prélevant 4 mL de la solution à l'aide d'une seringue de 6 mL et injectée lentement (0,4 mL/min). La seconde, en prélevant 2 mL de la solution à l'aide d'une seringue de 3 mL et injectée lentement (0,2 mL/min). Après cela, le réfrigérant est retiré et le ballon est fermé sous atmosphère inerte avant d'être placé en boîte à gants pour la nuit.

V.4- Lavage des QDs InP/ZnS

En premier lieu, le ballon est sorti de la boîte à gants et il est réchauffé dans le bain d'huile pour liquéfier la solution. Une fois fait, il est nettoyé et recouvert d'une feuille d'aluminium (pour éviter qu'il ne se refroidisse trop vite) avant d'être remis en boîte à gants.

La solution est alors transvasée équitablement dans trois tubes de centrifugeuse, à l'aide d'une pipette à piston. Le ballon et la pipette à piston sont rincés avec un minimum de chloroforme (HCCl₃) et réparti équitablement entre les trois tubes.

Les tubes de centrifugeuse sont placés dans un grand tube de Schlenk, en boîte à gants. Le lavage à proprement dit est fait dans le tube de Schlenk ouvert, sous la rampe avec un flux d'argon, car l'éthanol est proscrit en boîte à gants. (Les QDs, bien que tous les tubes soient ouverts, seront protégés par le flux de gaz inerte).

Le premier lavage se fait uniquement à l'EtOH (10 mL), les deux autres avec le mélange HCCl₃ (5 mL) - EtOH (10 mL). Après l'injection du solvant - contre solvant, les tubes sont

sortis, fermés hermétiquement du grand tube de Schlenk et bien homogénéisés en les agitant. Ensuite, après chaque lavage, ils sont centrifugés 10 minutes à 15 000 t/min. Après quoi, le surnageant est récupéré à l'aide d'une seringue préalablement purgée. Les tubes sont enfin séchés sous vide, à la rampe, dans le grand tube de Schlenk pendant au moins 1 heure. Ils sont conservés en boîte à gants jusqu'à leur utilisation.

V.5- Echange de ligand

V.5.1- Echange de l'oléylamine avec l'acide 11-mercaptoundécanoïque

L'échange de ligand est effectué selon un protocole reporté dans la littérature.¹ Typiquement, l'acide 11-mercaptoundécanoïque est dissous dans 2 ml d'une solution basique (pH~12) d'un mélange 1:3 eau : MeOH à une concentration de 0,2M. l'ajustement du pH de la solution est effectué en utilisant hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% dans l'eau [N(CH₃)₄OH]. Ensuite, en boîte à gants dans un pilulier de 15 ml contenant un barreau magnétique, une solution des QDs InP/ZnS de concentration de 5µM est préparée dans 5ml de chloroforme et le pilulier est fermé avec un septum et sorti de la boîte à gants. Par la suite, la solution aqueuse est injectée dans la solution des QDs dans le chloroforme en utilisation une seringue et le mélange est agité pendant 4 heures à température ambiante à 1400 tr/min. Après 4 heures, la phase aqueuse est récupérée avec une seringue et lavée avec un excès d'acétone pour enlever l'acide libre. Les QDs sont ensuite séché sous vide et stockés pour une utilisation en photocatalyse.

V.5.2- Echange de l'oléylamine avec l'acide mercaptoacétique, mercaptopropanoïque et mercaptobenzoïque.

Le protocole d'échange de l'oléylamine avec l'acide mercaptoacétique, l'acide mercaptopropanoïque et l'acide mercaptobenzoïque est le même que celui décrit dans le cas de l'acide 11-mercaptoundécanoïque.

VI- Expériences du chapitre 3

VI.1- Synthèse du matériau T100

La silice mésoporeuse de type SBA-15 a été synthétisée selon un protocole reporté dans la littérature,² et décrit comme suit :

Dans un ballon de 250 ml, 2 g de pluronic P123 sont pesés directement dans le ballon (car sa nature visqueuse risque de se coller dans la verrerie lors de la pesée). Ensuite, un volume de 60 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 2M préalablement préparée a été ajouté dans le

ballon. Un volume de 15 ml de l'eau distillée a été ensuite ajouté et le ballon est mis sous agitation dans un bain d'huile à 35°C pendant 4 heures. Par la suite, 4,5 ml de tétraéthoxysilane (TEOS) ont été ajoutés goutte à goutte dans le mélange réactionnel à 35°C. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 heures à 35°C. Après 30 minutes de l'injection de TEOS, un solide blanc commence à se former dans le ballon. Après 24 heures, la température a été augmentée à 80°C et laissé sous agitation pendant 48 heures. A la fin de la synthèse après refroidissement, le mélange a été filtré et lavé jusqu'à neutralisation du pH et lavé ensuite avec de l'éthanol. La poudre silice@pluronic a été ensuite séchée à l'étuve à 80°C pour éliminer toutes les traces du solvant. Le matériau obtenu est un matériau hybride : silice mésoporeuse SBA-15 @ pluronic P123.

L'étape suivante est l'élimination du tensioactif. Pour ce faire, 1 g de la poudre a été mise dans une cartouche est placée dans un appareil Soxhlet. Le solvant d'extraction utilisé est l'éthanol avec quelques gouttes d'HCl. La durée de l'extraction de l'agent structurant est de 96 heures.

VI.2- Synthèse du matériau B100

Les étapes de synthèse du matériau B100 ont été reproduites sauf que la concentration d'HCl a été diminuée à 0,6M. Après solubilisation de l'agent structurant, 0,02 mmol de 1,4-bis(triéthoxysilyl)benzène ont été ajoutés dans le milieu réactionnel goutte à goutte. Les étapes de synthèse sont identiques.

VI.3- Synthèse du matériau T50

Les étapes de synthèse du matériau B100 ont été reproduites sauf que la concentration d'HCl a été diminuée à 0,6M. Après solubilisation de l'agent structurant, 0,1 mmol de tétraéthoxysilane et 0,1 mmol de 1,4-bis(triéthoxysilyl)benzène ont été ajoutés dans le milieu réactionnel goutte à goutte. Les étapes de synthèse sont identiques.

VI.4- Synthèse du matériau SBA-SH

Le protocole de synthèse de ces matériaux hybrides est le même que celui décrit précédemment dans le cas de silice non fonctionnalisée T100, mais cette fois-ci en présence de 10 % du précurseur de fonctionnalisation par rapport au TEOS.

Dans un ballon de 250 ml, 2 g de pluronic P123 ont été pesés et 60 ml d'HCl 2M ont été ajoutés ainsi que 15 ml de l'eau distillée. Le ballon est mis sous agitation à 35°C pendant 4 heures jusqu'à ce que la solution devienne transparente. Ensuite, 0,018 mmol de TEOS ont été ajoutés dans le ballon goutte à goutte. Ensuite, 0,002 de 3-(mercaptopropyl)-triéthoxysilane ont

été ajoutés goutte à goutte et le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 heures à 35°C dans un bain d'huile. Par la suite, la température a été augmentée à 80°C pendant 48 heures supplémentaires. A la fin de la synthèse, le mélange est filtré et la poudre obtenue est lavée avec de l'eau jusqu'à neutralisation du pH et lavée ensuite avec de l'éthanol. La poudre est séchée à l'étuve pour éliminer les traces de solvant.

L'étape suivante est l'élimination de l'agent structurant. Pour ce faire, 1 g de la poudre obtenue est mise dans un cartouche et placée dans un appareil Soxhlet. L'extraction de l'agent structurant est fait selon le même protocole décrit dans le cas du matériau T100. La poudre est ensuite récupérée et séchée dans l'étuve à 80°C.

VI.5- Synthèse du matériau SBA-CO₂H

Les étapes de synthèse de ce matériau sont exactement ceux décrits dans le cas du matériau SBA-SH. La seule différence est l'utilisation de carboxyéthylsilanetriol au lieu de 3-(mercaptopropyl)-triéthoxysilane. L'extraction de l'agent structurant se fait dans les mêmes conditions que les autres matériaux de silice décrites précédemment.

VI.6- Synthèse du matériau SBA-NH₂

La synthèse du matériau SBA-NH₂ a été effectuée selon le même protocole décrit précédemment dans le cas du matériau SBA-SH sauf que la molécule de fonctionnalisation utilisée dans ce cas est 3-(aminopropyl)-triéthoxysilane. La différence dans le protocole expérimental est le pourcentage de la molécule de fonctionnalisation qui est de 7% au lieu de 10%. Egalement, l'injection du précurseur de fonctionnalisation est faite après 4 heures de l'injection de TEOS pour éviter la condensation de 3-(aminopropyl)-triéthoxysilane.

VI.7- Synthèse du matériau SBA-diamine

La synthèse du matériau SBA-diamine a été effectuée selon le même protocole de synthèse du matériau SBA-NH₂.

VI.8- Synthèse du matériau SBA-triamine

La synthèse du matériau SBA-triamine a été effectuée selon le même protocole de synthèse du matériau SBA-NH₂.

VI.9- Immobilisation des QDs InP/ZnS sur les différents matériaux de silice

Premièrement, 5 mg des QDs (verts ou rouges) sont pesés dans un pilulier de 30 ml contenant un barreau magnétique et 20 ml de toluène sont ensuite ajoutés. Le pilulier est mis sous agitation

jusqu'à ce que la solution devienne homogène. Puis, 1 ml de la solution est mis dans une cuvette en quartz étanche pour l'analyser par spectroscopie UV-vis et de PL. Après l'analyse, la cuvette est remise en boîte à gants et la solution est retransférée dans le pilulier. Ensuite, 95 mg de silice (T100, B100, T50, SBA-SH, SBA-CO₂H, SBA-NH₂, SBA-diamine et SBA-triamine) sont ajoutés dans le pilulier contenant les QDs dans le toluène. Le mélange est agité en boîte à gants pendant 15 minutes. Puis, 2 ml de mélange réactionnel sont transférés dans un tube de centrifugation en verre étanche et sorti de la boîte à gants. La solution est centrifugée à 5000 tr/min pendant 1 min pour précipiter la silice. Le tube est remis en boîte à gants et le surnageant (1 ml) est transféré dans une cuvette étanche en Quartz et sortie de la boîte à gants pour l'analyse d'absorption et d'émission. Par la suite, la cuvette est remise en boîte à gants et la solution est retransférée dans le pilulier et le mélange est remis sous agitation en fonction du temps. Les mêmes étapes de centrifugation et d'analyse d'absorption et d'émission sont répétées après 30 min, 1h, 2h, 16h et 24h d'agitation en boîte à gants.

Après 24 heures d'agitation, le mélange est transféré dans des tubes de centrifugation étanches en verre et sortis de la boîte à gants. Le mélange est centrifugé à 5000 tr/min pendant 2 min et les tubes sont ensuite remis en boîte à gants. Le surnageant est enlevé en utilisant une pipette pasteur et la poudre est séchée sous vide dans les tubes de centrifugation dans un Schlenk en utilisant la rampe à vide. La poudre émissive est ensuite pesée et stockée en boîte à gants.

Le même protocole est suivi pour l'immobilisation des QDs (verts et rouges) sur les différents matériaux de silice.

VII- Expériences du chapitre 4

VII.1- Préparation de l'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène est préparé par oxydation du graphite selon la méthode de Hummers.³ Typiquement, dans un ballon de 500 ml, 5g du graphite et 2,5 g de nitrate de sodium (NaNO₃) ont été dispersés dans 150 ml de l'acide sulfurique. Le ballon est mis sous agitation continue dans un bain de glace (0°C) pendant 4 heures. Ensuite, 15g de permanganate de potassium (KMnO₄) sont ajoutés très lentement dans le milieu réactionnel. Par la suite, le bain d'huile est enlevé et 100 ml de l'eau sont ajoutés dans le milieu réactionnel et laissé sous agitation pendant 2 heures. L'ajout de l'eau a entraîné l'augmentation de la température du mélange à 95°C. La solution a été ensuite agitée pendant 30 min à 95 °C, et puis, diluée par une grande quantité d'eau distillée (450 ml), et traitée par une solution de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂, 30 %) (pour réduire le permanganate résiduel en ions de manganèse solubles) jusqu'à ce que le dégagement

gazeux cesse. Enfin, le mélange a été centrifugé pour séparer le graphite n'ayant pas réagi. Puis, la suspension a été lavée par l'acide chlorhydrique HCl puis à l'eau jusqu'à neutralisation du pH. L'oxyde de graphite obtenu est ensuite exfolié dans l'eau distillée par sonication. Puis, la suspension a été lyophilisée et la poudre de l'oxyde de graphène a été récupérée.

VII.2- Préparation du matériau PGO₁ (oxyde de graphène phosphorylé avec POCl₃)

Dans une procédure typique de phosphorylation de GO en utilisant le POCl₃ comme agent de phosphorylation, 80 mg de GO lyophilisé sont dispersés dans 250 ml de THF. Le mélange est mis dans un bain d'ultrasons jusqu'à l'obtention d'une suspension homogène. Ensuite, 42,9 mmol de K₂CO₃ sont ajoutés à la suspension, et le mélange est maintenu sous agitation pendant 3 heures. Puis, 42,9 mmol de POCl₃ sont ajoutés dans la suspension et le mélange est maintenu sous agitation pendant 4 jours. Enfin, le produit est récupéré par filtration et soigneusement lavé avec de l'eau et de l'éthanol et séché à l'étuve.

VII.3- Préparation du matériau PGO₂ (oxyde de graphène phosphorylé avec H₃PO₄)

Dans un premier temps, 80 mg de GO sont pesés et dispersés dans 200 ml d'éthanol par sonication jusqu'à l'obtention d'une suspension plus ou moins homogène. Ensuite, 50 mmol de l'acide phosphorique sont ajoutés dans le milieu réactionnel et le mélange obtenu est laissé sous agitation pendant 4 jours à température ambiante. Le produit est ensuite filtré et lavé avec de l'éthanol et séché dans l'étuve.

VII.4- Préparation du matériau PGO₃ (oxyde de graphène phosphorylé avec P₂O₅)

De manière identique que dans le cas de l'acide phosphorique, la phosphorylation de GO avec l'anhydride phosphorique est effectuée selon le même protocole. Dans un premier temps, 80 mg de GO est dispersés dans 200 ml de l'éthanol en utilisant un bain d'ultrasons jusqu'à l'obtention d'une suspension homogène. Par la suite, 25 mmol de l'anhydride phosphorique sont ajoutés et le mélange est agité pendant 4 jours à température ambiante. Enfin, le produit est récupéré par filtration et lavé avec de l'éthanol et séché à l'étuve. Le poudre est ensuite pesée et stockée pour une utilisation ultérieure.

VII.5- Synthèse de GO-HDMS

Une masse de 160 mg de l'oxyde de graphène lyophilisé est dispersée dans 10 ml de diméthylformamide. Après 15 min de sonication, 90 ml de toluène sont ajoutés au mélange puis 16 ml d'hexaméthylsilazane sont ajoutés à la suspension. Le mélange est maintenu sous

agitation à température ambiante pendant 24h puis est chauffé à 80°C pendant 48h. Enfin, le solide est récupéré par filtration et soigneusement lavé avec du toluène.

VII.6- Synthèse de GO-HDMS anhydre

Une masse de 160 mg de l'oxyde de graphène lyophilisé sont dispersés dans 10 ml de diméthylformamide. Après 15 min de sonication, 90 ml de toluène sont ajoutés au mélange puis 16 ml d'hexaméthylidisilazane sont ajoutés à la suspension. Le mélange est chauffé à 80°C et maintenu sous agitation pendant 48h. Enfin, le solide est récupéré par filtration et soigneusement lavé avec du toluène.

VII.7- Synthèse de GO-TMSiM

Une masse de 160 mg de l'oxyde de graphène lyophilisé sont dispersés dans 10 ml de diméthylformamide. Après 15 min de sonication, 90 ml de toluène sont ajoutés au mélange puis 11,5 ml de 1-(triméthylsilyl)imidazole sont ajoutés à la suspension. Le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24h puis est chauffé à 80°C pendant 48h. Enfin, le solide est récupéré par filtration et soigneusement lavé avec du toluène.

VII.8- Synthèse de GO-BSTFA

Une masse de 160 mg de l'oxyde de graphène lyophilisé est dispersée dans 10 ml de diméthylformamide. Après 15 min de sonication, 90 ml de toluène sont ajoutés au mélange puis 15 ml de N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide sont ajoutés à la suspension. Le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24h puis est chauffé à 80°C pendant 48h. Enfin, le solide est récupéré par filtration et soigneusement lavé avec du toluène.

VII.9- Synthèse de GO-TMSiCl

Une masse de 160 mg de l'oxyde de graphène lyophilisé sont dispersés dans 10 ml de diméthylformamide. Après 15 min de sonication, 90 ml de toluène sont ajoutés au mélange puis 10 ml de chlorure de triméthylsilane sont ajoutés à la suspension. Le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24h puis est chauffé à 80°C pendant 48h. Le solide est récupéré par centrifugation et soigneusement lavé avec du toluène. Enfin, le solide récupéré par centrifugation est séché à 60°C pendant 24h.

VII.10- Synthèse de GO-TMSiOTf

Une quantité de 52 mg de l'oxyde de graphène lyophilisé est dispersée dans 3,3 ml de diméthylformamide. Après 15 min de sonication, 32 ml de toluène sont ajoutés au mélange puis

18,66 mmol de triflate de triméthylsilyle sont ajoutés à la suspension. Le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24h puis chauffé à 80°C pendant 48h. Le solide est récupéré par centrifugation et soigneusement lavé avec du toluène. Enfin, le solide récupéré par centrifugation est séché à 60°C pendant 24h.

VII.11- Réaction de contrôle du TMSiCl et DMF

20 ml de DMF et 90 ml de toluène ont été mis dans un flacon de 250ml sous agitation, 10 ml de chlorure de triméthylsilane ont y été ajoutés. Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant 24 heures puis est chauffé à 80°C pendant 48 heures. Ensuite, le mélange est transvasé dans des tubes de centrifugation et centrifugé à 10000 tr/min pendant 15 min, et les cristaux blancs récupérés sont séchés sous vide pendant 2 heures pour enlever les traces des solvants.

VII.12- Synthèse des QDs InP/ZnS

La synthèse des QDs est réalisée selon le même protocole détaillé dans les expériences du chapitre 1.

VII.13- Support des QDs sur les oxydes de graphène silylés

Une quantité de 1 mg des QDs InP/ZnS est dispersée dans 20 mL de toluène sous agitation pendant 15 min dans un flacon de 30ml en boîte à gants. Ensuite, un volume de 3ml de cette solution est mis dans une cuvette étanche de 4ml, et est analysée par spectroscopie UV-vis et de photoluminescence afin de suivre l'immobilisation des QDs sur les oxydes de graphène silylés en suivant la concentration des QDs dans la solution. Ensuite, 20 mg de l'oxyde de graphène modifié sont ajoutés au milieu et le mélange est agité dans la boîte à gants. Après 15min, le mélange est centrifugé 2 min à 5000 tr/min afin d'isoler l'oxyde de graphène silylé de la solution, et le surnageant est analysé par spectroscopie UV-vis et photoluminescence puis retransféré dans le mélange en boîte à gants. La procédure d'analyse est répétée après 30 min et 16 heures. Après 16h d'agitation en boîte à gants, le mélange est centrifugé et le surnageant est analysé et isolé de la poudre de l'oxyde de graphène. La poudre des QDs supportés sur l'oxyde de graphène est ensuite séchée sous vide pendant une heure.

Références bibliographiques

- [1] I. N. Chakraborty, S. Roy, G. Devatha, A. Rao, and P. P. Pillai, *Chem. Mater.* 2019, **31**, 2258–2262
- [2] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science*, 1998, **279**, 548-552.
- [3] W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1339-1339

Résumé

Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé des photocatalyseurs hétérogènes à base de nanocristaux semi-conducteurs (ou quantum dots – QDs) non toxiques de phosphore d'indium supportés sur des matrices de silice mésoporeuses de type SBA-15, ou sur de l'oxyde de graphène. Les systèmes qui en résultent ont été caractérisés et utilisés pour la réduction du ferricyanure en ferrocyanure de potassium.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique présente les QDs, leurs propriétés optiques et électroniques attrayantes, les progrès réalisés en termes de synthèse et les domaines d'application notamment la catalyse photo-assistée. Les travaux récents décrivant l'activité catalytique des QDs dans divers types de réactions (couplages carbone-carbone ou carbone-azote, réduction du nitrobenzène, dépolymérisation de molécules modèles de la biomasse...) y sont ainsi détaillés et une attention particulière est portée à la présentation des rares réactions catalysées par les QDs de phosphore d'indium. Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit la synthèse de deux tailles différentes de QDs de phosphore d'indium à partir d'une méthode précédemment décrite dans la littérature. Cette stratégie est facile à mettre en œuvre, très reproductible, et consiste en l'utilisation d'un précurseur de phosphore peu coûteux ouvrant ainsi des perspectives d'application dans de nombreux domaines dont la catalyse. Il a été possible de disperser ces QDs dans l'eau tout en conservant leurs propriétés optiques, en effectuant un échange des ligands initiaux par des ligands de type acide mercaptocarboxylique. Une étude détaillée de leur impact dans la réduction catalytique d'un complexe ferrique a ainsi été réalisée et met en évidence leur rôle central dans le processus de transfert de charge.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse de silice mésoporeuse fonctionnalisée de type SBA-15. Nous avons modulé sa polarité en introduisant des groupements aryles dans les murs de cette silice. Par la suite, elle a été fonctionnalisée par différentes fonctions chimiques (thiol, acide carboxylique, amine) par la méthode de co-condensation conduisant à des matériaux hybrides organiques-inorganiques. Les propriétés texturales (surface spécifique, volume et diamètre des pores) varient en fonction de l'agent de fonctionnalisation greffé sur la surface des pores des silices. Les QDs synthétisés dans le chapitre précédent ont été supportés sur la silice SBA-15 et utilisés en tant que photocatalyseur hétérogène recyclable dans la même réaction de réduction du complexe ferrique.

Le quatrième chapitre a été consacré à la préparation, la caractérisation et la fonctionnalisation de GO. Deux types de fonctionnalisations ont été réalisées : la phosphorylation et la triméthylsilylation. La phosphorylation de GO a été effectuée en utilisant trois précurseurs de phosphores différents et conduit à la formation de liaisons C-O-P sur la surface de GO. Cette modification a permis d'améliorer les propriétés thermiques de ces supports. De même, la triméthylsilylation du GO en utilisant cinq précurseurs différents a été discutée. Nous avons constaté des réactivités différentes en fonction de l'agent de fonctionnalisation donnant lieu à des matériaux de polarités différentes. Ces matériaux ont été ensuite utilisés pour supporter les QDs pour une utilisation, là aussi en catalyse hétérogène.

Abstract

In this thesis, we have developed heterogeneous photocatalysts based on non-toxic semiconductor nanocrystals (or quantum dots – QDs) of indium phosphide supported on SBA-15 type mesoporous silica matrices, or on graphene oxide. The resulting systems have been characterized and used for the reduction of ferricyanide to potassium ferrocyanide.

In the first chapter, a bibliographic study presents the QDs, their attractive optical and electronic properties, the progress made in terms of synthesis and the fields of application in particular photo-assisted catalysis. Recent works describing the catalytic activity of QDs in various types of reactions (carbon-carbon or carbon-nitrogen couplings, reduction of nitrobenzene, depolymerization of model molecules of biomass, etc.) are thus detailed there and particular attention is paid to the presentation of rare reactions catalyzed by indium phosphide based QDs.

In the second chapter, we described the synthesis of two different sizes of indium phosphide QDs from a method previously described in the literature. This strategy is easy to implement, very reproducible, and consists of the use of an inexpensive phosphorus precursor, thus opening up prospects for application in many fields, including catalysis. It was possible to disperse these QDs in water while retaining their optical properties, by carrying out an exchange of the initial ligands by ligands of the mercaptocarboxylic acid type. A detailed study of their impact in the catalytic reduction of a ferric complex has thus been carried out and highlights their central role in the charge transfer process.

The third chapter is devoted to the synthesis of functionalized SBA-15 type mesoporous silica. We have modulated its polarity by introducing aryl groups into the walls of this silica. Subsequently, it was functionalized by different chemical functions (thiol, carboxylic acid, amine) by the co-condensation method leading to organic-inorganic hybrid materials. The textural properties (specific surface, volume and diameter of the pores) vary according to the functionalizing agent grafted on the surface of the pores of the silicas. The QDs synthesized in the previous chapter were supported on SBA-15 silica and used as a recyclable heterogeneous photocatalyst in the same ferric complex reduction reaction.

The fourth chapter was devoted to the preparation, characterization and functionalization of graphene oxide (GO). Two types of functionalizations were carried out: phosphorylation and trimethylsilylation. The phosphorylation of GO was carried out using three different phosphorus precursors and leads to the formation of C-O-P bonds on the surface of GO. This modification has improved the thermal properties of these supports. Similarly, the trimethylsilylation of GO using five different precursors has been discussed. We found different reactivities depending on the functionalizing agent giving rise to materials of different polarities. These materials were then used to support the QDs for use, again in heterogeneous catalysis.